

N° d'ordre : 3659

# **THESE**

Présentée à

**L'UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNOLOGIES DE LILLE**

Pour obtenir le grade de

**DOCTEUR**

**Spécialité : Structure et Dynamique des Systèmes Réactifs**

Présentée par

**MOUNIM LEBRINI**

## **SYNTHESES ET ETUDES PHYSICOCHEMIQUES DE NOUVEAUX THIADIAZOLES INHIBITEURS DE CORROSION DE L'ACIER EN MILIEU ACIDE**

**Soutenance prévue le 30 Novembre 2005  
Devant la commission d'examen**

**Directeur de Thèse :**

**Michel LAGRENEE**

**MDC HDR, UST de Lille 1**

**Rapporteurs :**

**Bernard DECROIX**

**Professeur, Université du Havre**

**Kevin OGLE**

**Professeur, E.N.S.C. de Paris**

**Examineurs :**

**Francis ABRAHAM**

**Professeur, UST de Lille 1**

**Didier BARBRY**

**Professeur, UST de Lille 1**

**Fouad BENTISS**

**MDC, Faculté des Sciences d'El-jadida Maroc**

**Hervé VEZIN**

**Directeur de recherche CNRS**

إلى أبي، أمي و إخوتي

*Ce mémoire est dédié à mes parents,  
mes frères ( Bello, Dylan, Abdessadik, Hicham et illiasse),  
mes sœurs (Fatiha et souad),  
mes neveux ( Anwar, Simo, Yassir, Simohamed, Saad, Aboubaker,  
Hatim et salman)  
ma nièce Chifaa  
zahra, fatima, raja et hanan,  
Je tiens à leur exprimer l'assurance de mes sentiments  
respectueux et dévoués. pour leurs aides lors de la  
réalisation de ce mémoire et pour le soutien moral et  
financier qu'ils n'ont cessé de m'apporter durant ces années  
de thèse*

## REMERCIEMENTS

Ce travail a été réalisé au Laboratoire de Cristallogénie et Physicochimie du Solide (UMR CNRS 8012) de l'Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Lille, dirigé par Monsieur Francis ABRAHAM, Professeur à l'Université des Sciences et Technologies de Lille, à qui j'exprime mes sincères remerciements pour m'avoir accueilli au sein de son laboratoire.

Qu'il me soit permis d'adresser mes plus vifs remerciements à Messieurs Michel LAGRENEE et Fouad BENTISS, pour l'encadrement dont j'ai bénéficié, pour leurs aides lors de la rédaction de ce mémoire et pour le soutien moral qu'ils n'ont cessé de m'apporter durant ces années de thèse. Je tiens à leur exprimer l'assurance de mes sentiments respectueux et dévoués.

Je tiens tout particulièrement à adresser mes plus vifs remerciements à Monsieur Hervé VEZIN, Directeur de recherche CNRS pour son dévouement et sa contribution à la partie calculs théoriques qui m'ont été des plus bénéfiques. Je lui suis également très reconnaissant d'avoir été membre du Jury

Monsieur Kevin OGLE, professeur à l'Ecole Nationale Supérieure de Chimie de PARIS et Monsieur Bernard DECROIX, professeur à l'Université du Havre ont accepté d'être rapporteurs de ce travail. Qu'ils veuillent trouver ici l'expression de mes vifs remerciements.

Je suis très reconnaissant à Monsieur Didier BARBRY, Professeur à l'Université des Sciences et Technologies de Lille, d'avoir accepté de faire partie du Jury et à qui j'adresse mes plus vifs remerciements.

Mes camarades de laboratoire sont trop nombreux pour que je puisse tous les citer, c'est pourquoi je leur adresse globalement un grand merci pour l'ambiance chaleureuse qu'ils ont fait régner pendant ces années passées parmi eux.

## SOMMAIRE

<b>INTRODUCTION GENERALE</b>	<b>1</b>
<b><u>PREMIER CHAPITRE</u></b>	<b>4</b>
<b>INHIBITION DE LA CORROSION EN MILIEU ACIDE ET METHODES D'EVALUATION DU POUVOIR INHIBITEUR</b>	
<b>I.1. INTRODUCTION</b>	<b>5</b>
<b>I.1.1. Application de revêtements</b>	<b>5</b>
<b>I.1.2. Emploi d'alliage passivable</b>	<b>5</b>
<b>I.1.3. Protection par inhibition</b>	<b>6</b>
<b>I.1.3.a. Domaine d'application</b>	<b>7</b>
<b>I.1.3.b. Influence sur les réactions électrochimiques partielles</b>	<b>7</b>
<b>I.1.3.c. Mécanismes d'inhibition</b>	<b>8</b>
<b>I.2. INHIBITION EN MILIEU ACIDE</b>	<b>9</b>
<b>I.2.1. Type d'adsorption</b>	<b>10</b>
<b>I.2.1.a. Adsorption physique</b>	<b>10</b>
<b>I.2.1.b. Chimisorption</b>	<b>10</b>
<b>I.2.2. Structure moléculaire des inhibiteurs</b>	<b>11</b>
<b>I.2.3. Influence de la densité électronique</b>	<b>12</b>
<b>I.2.4. Influence de la concentration</b>	<b>13</b>
<b>I.2.5. Des hétérocycles comme inhibiteurs de corrosion en milieu acide</b>	<b>17</b>
<b>I.3. LES METHODES D'EVALUATION DE LA CORROSION</b>	<b>25</b>
<b>I.3.1. La gravimétrie</b>	<b>25</b>
<b>I.3.2. Méthodes électrochimiques</b>	<b>25</b>
<b>I.3.2.a. Méthode stationnaire: courbes de polarisation</b>	<b>25</b>
<b>I.3.2.b. Méthode transitoire: la spectroscopie d'impédance électrochimique</b>	<b>27</b>
<b>- Expression analytique de l'impédance électrochimique complexe</b>	<b>28</b>
<b>- Dispositif expérimental de mesure de l'impédance électrochimique</b>	<b>30</b>
<b>- Relation entre mécanisme électrochimique et modèle électrique</b>	<b>32</b>

<b>I.4. TECHNIQUES D'ANALYSES DE SURFACE</b>	<b>35</b>
<b>1.4.1. La spectroscopie des photo-électrons (XPS)</b>	<b>35</b>
<b>1.4.1.a. Principe</b>	<b>35</b>
<b>1.4.1.b. Conditions opératoires</b>	<b>36</b>
<b>1.4.2. La microscopie électronique à balayage</b>	<b>37</b>
<b>1.4.2.a. Principe</b>	<b>37</b>
<b>1.4.2.b. Interactions du faisceau électronique avec l'échantillon</b>	<b>37</b>
<b>Bibliographie</b>	<b>40</b>
<b><u>DEUXIEME CHAPITRE</u></b>	<b>44</b>
<b>SYNTHESE DES 2,5-DIARYL-1,3,4-THIADIAZOLES ET DES POLYETHERS MACROCYCLIQUES CONTENANT UNE ENTITE THIADIAZOLE</b>	
<b>II.1. IRRADIATION MICRO-ONDES</b>	<b>45</b>
<b>II.1.1. Introduction</b>	<b>45</b>
<b>II.1.2. Appareillage</b>	<b>45</b>
<b>a. Les réacteurs multimodes</b>	<b>45</b>
<b>b. Les réacteurs monomodes</b>	<b>45</b>
<b>II.1.3. Principe</b>	<b>46</b>
<b>II.1.4. Synthèse organique assistée par micro-ondes</b>	<b>47</b>
<b>a. Les réactions en présence de solvant</b>	<b>47</b>
<b>b. Les réactions sans solvant</b>	<b>49</b>
<b>II.1.5. Conclusion</b>	<b>49</b>
<b>II.2. SYNTHESE DES 2,5-DIARYL-1,3,4-THIADIAZOLES</b>	<b>49</b>
<b>II.2.1. Classification</b>	<b>49</b>
<b>II.2.2. Nomenclature des thiadiazoles</b>	<b>50</b>
<b>II.2.3. Etude bibliographique</b>	<b>50</b>
<b>II.2.3.1. Réaction de Chabrier et al.</b>	<b>50</b>
<b>II.2.3.2. A partir du thionicotinamide et chlorure de N'-benzylidène -benzohydrazonoyl</b>	<b>50</b>
<b>II.2.3.3. Par réaction d'un aldéhyde aromatique avec l'hydrazine</b>	<b>51</b>
<b>II.2.3.4. Par réaction des tétrazoles</b>	<b>51</b>
<b>a) Réaction avec l'isothiocyanate de phényl</b>	<b>51</b>

<b>b) Réaction avec le chlorure de l'acide thiobenzoïque</b>	<b>52</b>
<b>II.2.3.5. Par réaction de 2-phényl-1,3-benzothiazole avec les nitrilimines</b>	<b>52</b>
<b>II.2.3.6. Par cyclisation des thiosemicarbazides</b>	<b>52</b>
<b>II.2.3.7. Par réaction des thiosemicarbazides avec des aldéhydes</b>	<b>53</b>
<b>II.2.4. Partie expérimentale</b>	<b>54</b>
<b>II.2.4.1. Mode opératoire</b>	<b>54</b>
<b>II.2.4.2. Résultats et discussions</b>	<b>56</b>
<b>II.2.4.3. Conclusion</b>	<b>61</b>
<b>II.3. SYNTHÈSE DES POLYETHERS MACROCYCLIQUES CONTENANT UNE ENTITE THIADIAZOLE</b>	<b>62</b>
<b>II.3.1. Etude bibliographique</b>	<b>62</b>
<b>II.3.1.1. Polyéthers macrocycliques contenant les entités 1,3,4-thiadiazole et pyrazole</b>	<b>63</b>
<b>II.3.1.2 Polyéthers macrocycliques contenant les entités 1,3,4-thiadiazolo et 1,3,4-thiadiazolinothia</b>	<b>64</b>
<b>II.3.1.3. Polyéthers macrocycliques contenant l'entité triazole</b>	<b>64</b>
<b>II.3.1.4. Polyéthers macrocycliques contenant l'entité oxadiazole</b>	<b>65</b>
<b>II.3.2. Partie expérimentale</b>	<b>66</b>
<b>II.3.2.1. Mode opératoire</b>	<b>71</b>
<b>II.3.2.2. Résultats et discussions</b>	<b>72</b>
<b>II.3.2.3. Réaction sous irradiation micro-ondes</b>	<b>76</b>
<b>II.3.2.4. Etude cristallographique</b>	<b>77</b>
<b>II.3.2.5. Conclusion</b>	<b>82</b>
<b>Bibliographie</b>	<b>83</b>
 <b><u>TROISIÈME CHAPITRE</u></b>	<b>85</b>
<b>ETUDE DE L'INHIBITION DE LA CORROSION DE L'ACIER EN MILIEU ACIDE PAR LES THIENYLTHIADIAZOLES</b>	
 <b>III.1. ETUDE COMPARATIVE ENTRE LE 2,5-BIS(2-THIENYL) -1,3,5-THIADIAZOLE ET LE 2,5-BIS(3-THIENYL)-1,3,4-THIADIAZOLE EN MILIEU HCL 1M</b>	<b>85</b>
<b>III.1.1. Inhibiteurs</b>	<b>85</b>
<b>III.1.2. Matériau utilisé</b>	<b>86</b>

<b>III.1.3. Solutions</b>	<b>86</b>
<b>III.1.4. Etude gravimétrique</b>	<b>86</b>
<b>III.1.5. Etudes électrochimiques</b>	<b>88</b>
<b>III.1.5.a. La cellule électrochimique</b>	<b>88</b>
<b>III.1.5.b. Les courbes de polarisation (mode potentiostatique)</b>	<b>88</b>
<b>III.1.5.c. La spectroscopie d'impédance électrochimique (S.I.E.)</b>	<b>92</b>
<b>III.1.6. Influence de la concentration</b>	<b>96</b>
<b>III.1.7. Effet du temps d'immersion</b>	<b>98</b>
<b>III.1.8 Effet de la charge de l'électrode sur le mécanisme d'adsorption</b>	<b>99</b>
<b>III.1.9. Effet de la température</b>	<b>102</b>
<b>III.1.10. Isothermes d'adsorptions</b>	<b>111</b>
<b>III.1.11. Formation du film organique par adsorption</b>	<b>118</b>
<b>III.1.12. Analyse du film organique formé par spectroscopie des photo-électrons XPS</b>	<b>119</b>
<b>III.1.13. Corrélacion entre la structure moléculaire et l'activité anti-corrosion</b>	<b>122</b>
<b>III.1.13.a. Généralité</b>	<b>122</b>
<b>III.1.13.b. Le modèle utilisé</b>	<b>123</b>
<b>III.1.13.c. Résultats</b>	<b>124</b>
<b>III.2. INFLUENCE DE LA NATURE DE L'ACIDE</b>	<b>128</b>
<b>III.2.1. Solutions</b>	<b>128</b>
<b>III.2.2. Etude gravimétrique</b>	<b>128</b>
<b>III.2.3. Les courbes de polarisation (mode potentiostatique)</b>	<b>129</b>
<b>III.2.4. La spectroscopie d'impédance électrochimique (S.I.E.)</b>	<b>131</b>
<b>III.2.5. Adsorption et formation d'un dépôt organique</b>	<b>133</b>
<b>III.2.6. Analyse du film organique formé par spectroscopie des photoélectrons</b>	<b>135</b>
<b>III.3. VIABILITE CELLULAIRE</b>	<b>137</b>
<b>III.3.a. Taux de survie</b>	<b>137</b>
<b>III.3.b. Système de culture</b>	<b>137</b>
<b>III.3.c. Résultats</b>	<b>138</b>
<b>III.4. Conclusion</b>	<b>141</b>
<b>Bibliographie</b>	<b>142</b>

<b><u>QUATRIEME CHAPITRE</u></b>	<b>146</b>
<b>ETUDE DE L'INHIBITION DE LA CORROSION PAR LES PYRIDYLTHIADIAZOLES</b>	
<b>IV.1. ETUDE DU POUVOIR INHIBITEUR DU 2,5-BIS(N-PYRIDYL) -1,3,4-THIADIAZOLES DE LA CORROSION DE L'ACIER EN MILIEU HCL 1M</b>	<b>146</b>
IV.1.1. Inhibiteurs	146
IV.1.2. Etude gravimétrique	146
IV.1.3. Les courbes de polarisation	147
IV.1.4. La spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE)	150
IV.1.5. Le phénomène d'adsorption	152
IV.1.6. Corrélation entre la structure moléculaire et l'activité anti-corrosion	154
<b>IV.2. INFLUENCE DE LA NATURE DE L'ACIDE</b>	<b>157</b>
<b>IV.2.A. Etude du pouvoir inhibiteur du 2,5-bis(n-pyridyl)-1,3,4-thiadiazoles de la corrosion de l'acier en milieu H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,5M</b>	<b>157</b>
IV.2.A.1. Etude gravimétrique	157
IV.2.A.2. Les courbes de polarisation	158
IV.2.A.3. La spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE)	160
IV.2.A.4. Isotherme d'adsorption	163
<b>IV.2.B. Etude du pouvoir inhibiteur du 2,5-bis(n-pyridyl)-1,3,4-thiadiazoles de la corrosion de l'acier en milieu HClO<sub>4</sub> 1 M</b>	<b>164</b>
IV.2.B.1 Etude gravimétrique	164
IV.2.B.2. Les courbes de polarisation	165
IV.2.B.3. La spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE)	168
IV.2.B.4. Identification du résidu	171
IV.2.C. Conclusion	173
<b>IV.3. ETUDE DU POUVOIR INHIBITEUR DU 3,5-BIS(3-PYRIDYL) -1,2,4-THIADIAZOLE DE LA CORROSION DE L'ACIER EN MILIEU HCL 1M ET H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,5M</b>	<b>174</b>
IV.3.1. Inhibiteur	174
IV.3.2. Etude gravimétrique	175
IV.3.3. Les courbes de polarisation	175
IV.3.4. La spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE)	178



<b>IV.3.5. Isotherme d'adsorption</b>	<b>180</b>
<b>IV.3.6. Etude comparative entre les isomères 2,5-bis(3-pyridyl)-1,3,4-thiadiazole et 3,5-bis(3-pyridyl)-1,2,4-thiadiazole</b>	<b>181</b>
<b>IV.3.7. Calculs théoriques</b>	<b>183</b>
<b>IV.3.8. Conclusion</b>	<b>184</b>
<b>Bibliographie</b>	<b>185</b>

**CINQUIEME CHAPITRE** **186**

**ETUDE DE L'EFFET DES HALOGENURES SUR L'INHIBITION DE LA CORROSION DE L'ACIER EN PRESENCE DU 2,5-BIS(4-MEHOXYPHENYL)-1,3,4-THIADIAZOLE EN MILIEU SULFURIQUE**

<b>V.1. RAPPELS BIBLIOGRAPHIQUES</b>	<b>186</b>
<b>V.2. INHIBITEUR</b>	<b>187</b>
<b>V.3. ETUDE GRAVIMETRIQUE</b>	<b>187</b>
<b>V.4. LA SPECTROSCOPIE D'IMPEDANCE ELECTROCHIMIQUE (SIE)</b>	<b>188</b>
<b>V.4.1. Influence du 2,5-bis(4-methoxyphenyl)-1,3,4-thiadiazole</b>	<b>188</b>
<b>V.4.2. Influence des halogénures</b>	<b>189</b>
<b>V.5. ETUDE EN REGIME STATIONNAIRE : COURBES DE POLARISATION</b>	<b>190</b>
<b>V.5.1. Influence du 2,5-bis(4-methoxyphenyl)-1,3,4-thiadiazole</b>	<b>190</b>
<b>V.5.2. Influence de la concentration en KI</b>	<b>192</b>
<b>V.5.3. Stabilité des ions iodures en solution acide</b>	<b>193</b>
<b>V.5.4. L'effet de synergie du 2,5-bis(4-methoxyphenyl)-1,3,4-thiadiazole et KI</b>	<b>194</b>
<b>V.6. ETUDE DE L'EFFET DU TEMPS D'IMMERSION</b>	<b>197</b>
<b>V.7. ISOTHERME D'ADSORPTION</b>	<b>198</b>
<b>V.8. DETERMINATION DU PARAMETRE DE LA SYNERGIE</b>	<b>200</b>
<b>V.9. CONCLUSION</b>	<b>201</b>
<b>Bibliographie</b>	<b>202</b>

**SIXIEME CHAPITRE** **204**

**ETUDE DE L'INHIBITION DE LA CORROSION DE L'ACIER EN MILIEU ACIDE PAR DES MACROCYCLES CONTENANT L'ENTITE 1,3,4-THIADIAZOLE**

<b>VI.1. INHIBITEURS</b>	<b>204</b>
<b>VI.2. ETUDE GRAVIMETRIQUE</b>	<b>205</b>
<b>VI.3. LA SPECTROSCOPIE D'IMPEDANCE ELECTROCHIMIQUE (SIE)</b>	<b>206</b>
<b>VI.4. ISOTHERME D'ADSORPTION</b>	<b>210</b>
<b>VI.5. CALCULS THEORIQUES</b>	<b>212</b>
<b>VI.6. ETUDE COMPARATIVE ENTRE LES POLYETHERS MACROCYCLIQUES ET LES THIADIAZOLES PRECEDEMMENT ETUDIES EN MILIEU HCL 1M</b>	<b>215</b>
<b>VI.7. CONCLUSION</b>	<b>216</b>
<b>Bibliographie</b>	<b>217</b>
<b>CONCLUSION GENERALE</b>	<b>218</b>
<b>TRAVAUX SCIENTIFIQUES</b>	<b>221</b>



***INTRODUCTION GENERALE***

## INTRODUCTION GENERALE

Les solutions acides sont largement utilisées dans l'industrie, les principaux domaines d'application étant le décapage ou le nettoyage à l'acide, la stimulation des puits de pétrole, l'élimination de dépôts localisés (tartre non uniformément repart, rouille, dépôts bactériens, etc...). D'autres part, les acides sont largement utilisés dans de nombreux procédés de synthèse industrielle. Du fait de l'agressivité de ces solutions acides, l'utilisation des inhibiteurs de corrosion est devenue indispensable pour limiter l'attaque des matériaux métalliques. Cependant, les méthodes utilisées pour inhiber la corrosion doivent être évaluées en fonction des paramètres particulier du système, car les mesures préventives, utilisées avec succès dans un environnement donné, peuvent être néfastes dans d'autres conditions.

Le choix d'un inhibiteur approprié dépend du type de l'acide (donc du type de la base conjuguée), de sa concentration, de la température, de la présence de substances organiques ou inorganiques dissoutes et surtout du type de matériaux métalliques exposés à l'action de la solution acide.

Les métaux sujets à des traitements ultérieurs tels que le laminage à froid, la galvanisation, l'électrodéposition, la phosphatation, l'émaillage ou simplement la peinture, doivent présenter une surface propre, lisse et exempte de trace de sels ou d'oxydes. Pour enlever ces dépôts indésirable (rouille, résidu de laminoir), les pièces métalliques sont immergées dans des bains acides dans lesquels l'attaque acide entraîne la dissolution des dépôts mais aussi partiellement celle de la surface métallique. Dans le but de réduire la dissolution du métal et la consommation de l'acide, des inhibiteurs de corrosion doivent être ajoutés au bain de traitement.

Parmi les acides disponibles commercialement, l'acide chlorhydrique est le plus fréquemment utilisé et remplace de plus en plus l'acide sulfurique. D'autres acides tels que l'acide nitrique, perchlorique, citrique, acétique et formique sont utilisés seulement pour des applications spécifiques.

Dans l'étude qui va suivre nous envisagerons uniquement l'action des acides chlorhydrique, sulfurique et perchlorique sur l'acier sans et avec ajout d'inhibiteurs de corrosion. Ces substances doivent répondre à un certain nombre d'exigences : ils doivent limiter la dissolution du métal, l'attaque acide en présence de sel métallique, ne pas retarder l'action de l'acide sur les impuretés, être efficaces à faibles concentrations et également à

haute température, être thermiquement et chimiquement stables et être le moins toxique possible.

La structure moléculaire de ces inhibiteurs joue un rôle très important dans le processus de l'inhibition et fera l'objet d'une étude théorique faisant appel à la mécanique quantique.

Un des inhibiteurs les plus utilisés jusqu'à présent est le tétraoxochromate de Zinc ( $ZnCrO_4$ ), il est en particulier employé comme pigment anti-corrosion dans un grand nombre de peintures. Cependant son caractère cancérigène limite son utilisation qui sera proscrite dans un proche avenir. Les recherches actuelles s'orientent de plus en plus vers l'élaboration de molécules organiques non toxiques, stables à hautes températures (200-300°C) et résistantes à l'oxydation. L'inhibition de la corrosion au moyen de ces composés organiques résulte de leur adsorption à la surface du métal. Ces phénomènes d'adsorption peuvent être décrits par deux principaux types d'interaction, à savoir l'adsorption physique et la chimisorption. Ces deux types d'adsorption sont influencés par la nature, la charge du métal, la structure chimique du produit organique et le type d'électrolyte.

Dans ce travail, nous nous sommes intéressés à la synthèse et l'étude électrochimique de nouveaux composés organiques inhibiteurs de la corrosion de l'acier en milieu acide.

Le premier chapitre est consacré à une étude bibliographique sur l'inhibition de la corrosion et les différentes techniques d'évaluation de la corrosion utilisées.

Le deuxième chapitre décrit la préparation des inhibiteurs organiques utilisés. Ces composés organiques sont des hétérocycles pentaatomiques substitués par des groupements aromatiques riches en électrons; les 1,3,4-thiadiazoles et des polyéthers macrocycliques contenant l'entité 1,3,4-thiadiazole.

Le troisième chapitre étudie l'activité inhibitrice de la corrosion de l'acier en milieu acide chlorhydrique et sulfurique des n-thienyl-1,3,4-thiadiazoles. Cette étude comprend :

- l'influence des inhibiteurs sur les réactions électrochimiques partielles de la corrosion à l'aide d'un couplage de mesures pondérales et de différentes techniques électrochimiques telles que les courbes de polarisation potentiostatique et la spectroscopie d'impédance électrochimique.
- la mise en évidence de l'importance du processus d'adsorption pour expliquer les interactions métal-inhibiteur. L'analyse et la caractérisation de la surface métallique traitée

par microscopie électronique à balayage (MEB) et par spectroscopie des photoélectrons (XPS).

- une corrélation entre la structure moléculaire et l'activité inhibitrice en utilisant un modèle semi-empirique.
- une étude toxicologique est effectuée sur ces composés.

Le quatrième chapitre sera consacré à l'étude de l'activité inhibitrice de la corrosion de l'acier, en milieu acide chlorhydrique, sulfurique et perchlorique des thiadiazoles substitués par le pyridyl. L'effet de la position de l'atome d'azote dans le cycle pyridyl et l'effet de la position de l'atome de soufre dans le cycle thiadiazole sur le pouvoir inhibiteur de ces composés sera étudié.

Le cinquième chapitre décrit l'effet synergique des ions fortement adsorbés, tels que les halogénures, sur l'inhibition de la corrosion de l'acier en milieu acide sulfurique normal en présence de 2,5-bis(4-methoxyphényl)-1,3,4-thiadiazole.

Le sixième chapitre décrit le pouvoir inhibiteur de cinq polyéthers macrocycliques contenant l'entité 1,3,4-thiadiazole sur la corrosion de l'acier en milieu chlorhydrique 1M. L'analyse des résultats obtenus par les différentes techniques nous a permis d'établir une corrélation entre l'activité inhibitrice et la taille des macrocycles, en l'occurrence, le nombre d'atome d'oxygène dans la partie polyéther du macrocycle.

**PREMIER CHAPITRE**

***INHIBITION DE LA CORROSION EN MILIEU ACIDE  
ET METHODES D'EVALUATION  
DU POUVOIR INHIBITEUR***

# I. INHIBITION DE LA CORROSION EN MILIEU ACIDE ET METHODES D'EVALUATION DU POUVOIR INHIBITEUR

## I.1. INTRODUCTION

La corrosion touche tous les domaines, du circuit intégré au pont en béton armé. Dans les pays industrialisés, les coûts de la corrosion représentent trois à quatre pour-cent du produit national brut [1]. Ces chiffres prennent en compte:

- les pertes directes : remplacements des matériaux corrodés et des équipements dégradés par la corrosion,
- les pertes indirectes : réparations, pertes de production,
- les mesures de protection : utilisation de matériaux plus chers résistant à la corrosion, de revêtements et de protection cathodique,
- les mesures de prévention : surdimensionnement des structures porteuses, inspections, entretiens.

La corrosion n'est pas seulement une source de gaspillage de matières premières et d'énergie, elle peut en plus provoquer des accidents graves et, dans certains cas, contribuer à la pollution de l'environnement naturel.

On estime que la corrosion 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. 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.

La corrosion est une dégradation du matériau ou de ses propriétés par réaction chimique avec l'environnement. 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 peut se développer selon différents processus qui caractérisent chacun un type de corrosion. On peut distinguer trois types de corrosion:

- corrosion chimique,
- corrosion électrochimique,
- corrosion bactérienne.

Dans notre travail, on s'est intéressé à la corrosion électrochimique des métaux, et en particulier de l'acier.

La lutte contre la corrosion des métaux peut être envisagée de plusieurs manières, les trois principales sont les suivantes:

### **I.1.1. Applications de revêtements**

Pour que les réactions anodiques et cathodiques ne se produisent pas, on isole le métal du milieu corrosif à l'aide de revêtements, qui peuvent être classés en trois familles soit:

- revêtements métalliques qui peuvent être anodiques ou cathodiques,
- revêtements non métalliques (peintures, matière plastique...),
- des oxydes protecteurs.

### **I.1.2. Emploi d'alliage passivable**

Cette méthode consiste à choisir un alliage qui forme une couche de passivation stable dans les conditions d'utilisation. Cette couche protège donc le métal contre la corrosion. Les principaux alliages passivables sont les aciers inoxydables contenant du chrome et de l'aluminium.

### I.1.3. Protection par inhibition

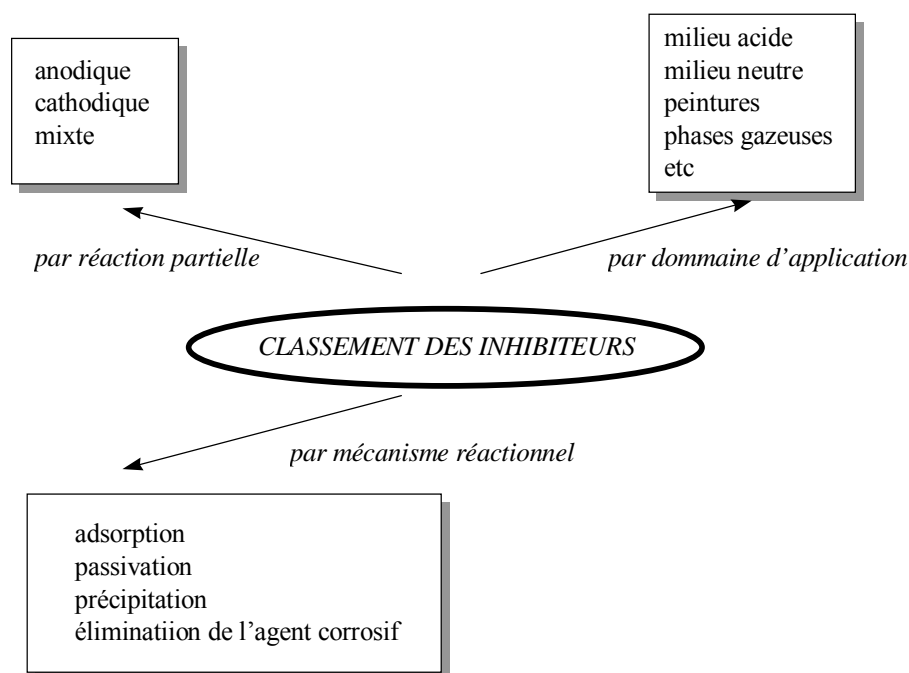
Un inhibiteur de corrosion est un composé chimique qui, ajouté à faible concentration au milieu corrosif, ralentit ou stoppe le processus de corrosion d'un métal placé au contact de ce milieu.

D'une manière générale un inhibiteur doit:

- abaisser la vitesse de corrosion d'un métal, sans en affecter les caractéristiques physico-chimiques, en particulier la résistance mécanique,
- être stable en présence des autres constituants du milieu, en particulier vis-à-vis des oxydants,
- être stable aux températures d'utilisations,
- être efficace à faible concentration,
- être compatible avec les normes de non-toxicité,
- être peu onéreux.

On peut classer les inhibiteurs de plusieurs façons (Fig. 1):

- par domaine d'application,
- par réaction partielle,
- par mécanisme réactionnel.



**Fig. 1. Classement des inhibiteurs de corrosion.**

### **I.1.3.a. Domaine d'application**

Souvent les inhibiteurs sont classés selon leur domaine d'application :

- En milieu aqueux, les inhibiteurs pour milieu acide sont employés, entre autre, 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 la corrosion. Les inhibiteurs pour peintures, tels les pigments inorganiques ou les 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.

### **I.1.3.b. Influence sur les réactions électrochimiques partielles**

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

- les inhibiteurs anodiques,
- les inhibiteurs cathodiques,
- les inhibiteurs mixtes.

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

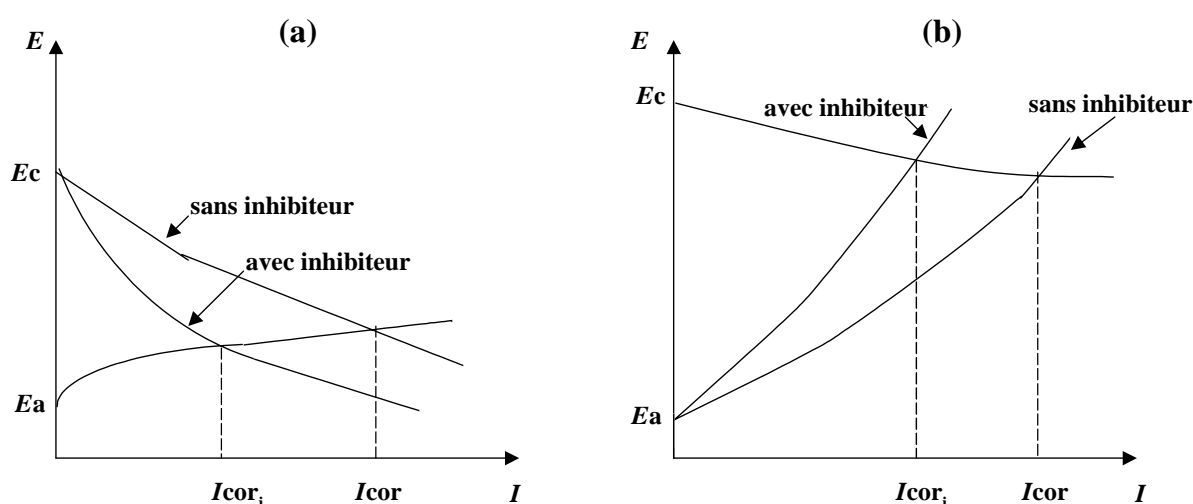


Fig. 2. a) Contrôle cathodique de la corrosion, action d'un inhibiteur cathodique et b) Contrôle anodique de la corrosion, action d'un inhibiteur anodique.

### I.1.3.c. Mécanismes d'inhibition

Quel que soit le mécanisme exact par lequel chaque inhibiteur agit dans les conditions dans lesquelles il est placé, il existe un certain nombre de considérations de base valables pour tous les inhibiteurs:

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

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

On peut concevoir l'action de l'inhibiteur par:

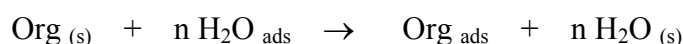
- L'interposition d'une barrière entre le métal et le milieu corrosif, dans ce cas, qui est essentiellement celui des milieux acides, le rôle de l'adsorption du composé à la surface sera primordial,
- par ajout des agents tampons, qui augmentent le pH près de la surface métallique et favorisent la passivation dans certains cas. Certains inhibiteurs oxydants provoquent une passivation spontanée du métal diminuant ainsi la vitesse de corrosion,

- la formation de films superficiels par précipitation de sels minéraux ou de complexes organiques peu solubles. Ces films réduisent l'accessibilité de la surface vis-à-vis de l'oxygène et en plus, ils bloquent partiellement la dissolution anodique,
- par élimination de l'agent corrosif, cette technique n'est applicable que dans des systèmes fermés. Elle se pratique notamment dans les circuits d'eau chaude fermés des centrales thermiques.

## I.2. INHIBITION EN MILIEU ACIDE

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.

Dans les solutions aqueuses, en raison de leur caractère polaire, les molécules d'eau s'adsorbent à la surface du métal. Les inhibiteurs organiques doivent donc déplacer les molécules d'eau adsorbées. D'après Bockris [3], l'adsorption d'une substance organique à la surface du métal peut être décrite par la réaction suivante:



où  $n$  est le nombre de molécules d'eau déplacées à partir de la surface pour chaque molécule organique adsorbée. Le nombre  $n$  est indépendant du recouvrement et de la charge du métal, mais dépend de l'aire géométrique de la molécule organique par rapport à celle de l'eau.

L'adsorption de la molécule organique se produit parce que l'énergie d'interaction entre la surface du métal et celle-ci est plus grande que l'énergie d'interaction entre le métal et les molécules d'eau.

L'inhibition de la corrosion au moyen des composés organiques résulte généralement de leur adsorption à la surface du métal. Le phénomène peut être mis en évidence par:

- l'étude des isothermes d'adsorption,
- l'examen de la surface au moyen de techniques spécifiques : la microscopie électronique à balayage et la spectroscopie des photo-électrons.

La connaissance des facteurs qui influencent le phénomène d'adsorption des inhibiteurs est indispensable pour mieux comprendre le mécanisme d'inhibition de ces substances.

### **I.2.1. Type d'adsorption**

L'adsorption des composés organiques peut être décrite par deux principaux types d'interaction à savoir l'adsorption physique et la chimisorption. Ces deux types d'adsorption sont influencés par la nature et la charge du métal, la structure chimique du produit organique et le type d'électrolyte [4].

#### **I.2.1.a. Adsorption physique**

L'adsorption physique résulte d'une interaction électrostatique entre les ions ou les dipôles des molécules organiques et la surface du métal électriquement chargée. La charge du métal est définie par la position du potentiel de corrosion de ce métal par rapport à son potentiel de charge nulle ( $E_0$ ) [5].

Lorsque le potentiel de corrosion de ce métal a une valeur inférieure à  $E_0$ , l'adsorption des cations est favorisée. Les anions sont adsorbés aisément quand le potentiel de corrosion du métal se trouve dans la région de potentiel positif par rapport à  $E_0$ .

Le phénomène de synergie [6] observé dans l'inhibition de la corrosion du fer en milieu acide sulfurique par les cations ammoniums quaternaires, en présence des ions chlorure est interprété par la position de  $E_0$ . Dans ce cas, l'inhibition est plus importante en présence des anions et des cations adsorbés que dans le cas où seuls les cations seraient adsorbés. Au potentiel de corrosion du fer en milieu  $H_2SO_4$ , la charge du métal est positive et seule une très faible quantité des cations d'inhibiteurs s'adsorbe. Si on ajoute des ions chlorure à la solution acide, ils s'adsorbent à la surface du fer et déplacent  $E_0$  vers des valeurs plus positives. Ainsi, l'anion  $Cl^-$  facilite l'adsorption des cations d'inhibiteur. Ce résultat explique la plus forte efficacité inhibitrice, de plusieurs cations organiques, de la corrosion du fer en milieu  $HCl$  comparée à celle obtenue en milieu  $H_2SO_4$  [7].

#### **I.2.1.b. Chimisorption**

La chimisorption est le plus important type d'interaction entre l'inhibiteur et le métal. Dans ce cas, les espèces adsorbées entrent en contact direct avec la surface métallique. Il est en général admis que, le processus d'adsorption chimique met en jeu un transfert ou un

partage d'électrons entre les molécules d'inhibiteur et les orbitales "d" vacantes de la surface du métal. Ceci permet de former des liaisons de coordination.

La chimisorption est un phénomène irréversible et spécifique pour chaque métal. C'est un processus lent, dépendant de la température et caractérisé par une grande énergie d'activation.

La liaison avec transfert d'électrons dépend clairement de la nature du métal à protéger. En effet, le transfert d'électrons est typique pour les métaux de transition ayant des orbitales "d" vacantes de faible énergie. Ces métaux sont considérés comme des accepteurs d'électrons ou "acides de Lewis".

Dans le cas d'un inhibiteur organique, le transfert d'électrons se fait par l'intermédiaire des orbitales ayant des électrons faiblement liés. Cette situation peut se produire avec des molécules ayant des liaisons multiples ou des noyaux aromatiques possédant des électrons  $\pi$ . Le transfert est, par ailleurs, favorisé par la présence d'hétéroatomes avec des paires libres d'électrons.

### **I.2.2. Structure moléculaire des inhibiteurs**

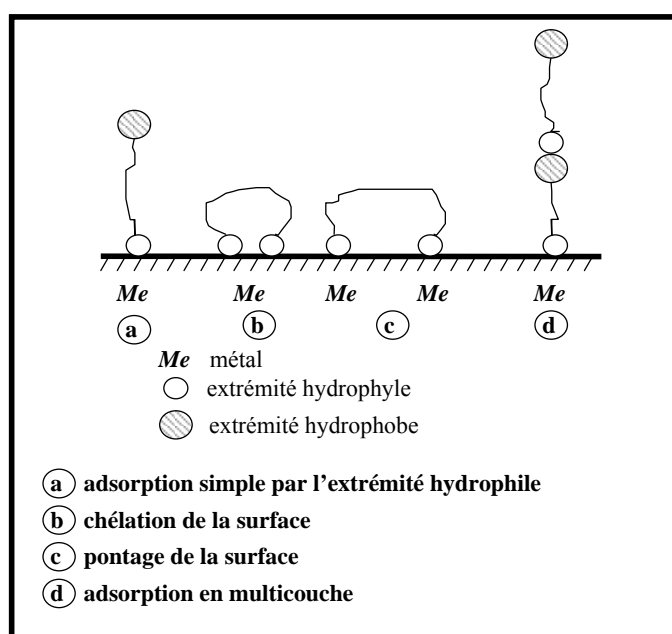
Parmi les inhibiteurs pour solutions acides, on trouve un grand nombre de substances organiques différentes, notamment des molécules aromatiques et des macromolécules à chaînes linéaires ou branchées [8-27]. Ils s'adsorbent sur les sites actifs de la surface métallique, sans altérer le mécanisme des réactions électrochimiques partielles. Ils bloquent les sites et réduisent la vitesse de la corrosion cathodique, anodique ou mixte en relation avec le pourcentage des sites actifs recouverts par l'inhibiteur. Leur efficacité dépend, entre autre, de leur structure moléculaire et de leur concentration.

Les molécules organiques utilisées comme inhibiteurs, contiennent une partie non polaire, hydrophobe et relativement volumineuse, constituée principalement d'atomes de carbone et d'hydrogène, et une partie polaire, hydrophile, constituée d'un ou plusieurs groupes fonctionnels, tels que  $-NH_2$  (amine),  $-SH$  (mercapto),  $-OH$  (hydroxyle),  $-PO_3^{2-}$  (phosphate)... La molécule se lie à la surface par son groupe fonctionnel, alors que sa partie non polaire, plus volumineuse, bloque partiellement la surface active (Fig. 3).

Notons que les chélates peuvent être formés à la surface du métal lorsque le composé organique contient plus d'un groupement fonctionnel, pouvant chacun former des liaisons avec les atomes du métal (chélation ou pontage: cf. Fig. 3) [28].

Parmi les autres paramètres structuraux pouvant influencer l'efficacité des inhibiteurs, on peut citer:

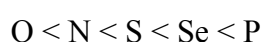
- l'aire moléculaire de l'inhibiteur projetée sur la surface métallique. Cette projection dépend des différentes possibilités d'arrangement des ions organiques ou des molécules à l'interface métal / solution [29],
- l'influence exercée par le poids moléculaire [30],
- l'importance de la configuration moléculaire [31],
- l'influence des différents descripteurs de la molécule, à savoir l'énergie HOMO, l'énergie LUMO et le moment dipolaire  $\mu$  déterminés par la mécanique quantique.



*Fig. 3. Représentation schématique des modes d'adsorption de molécules organiques inhibitrices sur une surface métallique.*

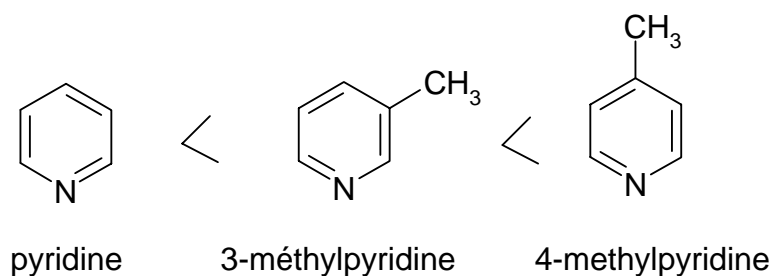
### I.2.3. Influence de la densité électronique

L'inhibition en milieu acide implique généralement une chimisorption de l'inhibiteur. Plus les atomes fonctionnels ont tendance à former des liaisons avec le métal en donnant des électrons, plus les inhibiteurs sont efficaces. Pour une série de molécules organiques qui ne diffèrent que par leurs atomes fonctionnels, l'efficacité de l'inhibition varie inversement avec l'électronégativité de ces atomes fonctionnels [32, 33]. Elle augmente donc dans l'ordre suivant:





La structure moléculaire de la partie non polaire peut également influencer la capacité des atomes fonctionnels à donner des électrons. En fixant, par exemple, sur la position 3 ou 4 d'une molécule de pyridine, des groupes méthyles,  $-CH_3$ , on augmente la densité des électrons sur l'azote, facilitant ainsi une liaison avec le métal. En effet, le groupe méthyle repousse les électrons (groupe électrodonneur). Le pouvoir inhibiteur des dérivés de la pyridine augmente donc dans l'ordre suivant [32]:



En revanche, si l'on remplace dans la molécule ci-dessus les groupements, méthyles par des substituants attracteurs d'électrons, tels que  $-Cl$ , l'inhibition diminue. Une relation quantitative a été proposée par Donahue et Nobe [34] 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.

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  $\pi$ ) ou négativement (cation).

Souvent, d'autres facteurs, et plus particulièrement des effets stériques, influencent l'adsorption des molécules organiques. Il n'existe alors pas de corrélation simple entre la densité électronique sur l'atome fonctionnel et l'efficacité inhibitrice.

#### **I.2.4. Influence de la concentration**

Les lois de variation de la quantité adsorbée en fonction de la concentration en inhibiteur peuvent souvent être représentées par l'une des deux isothermes classiques suivantes:

**a) Langmuir:**

Le modèle de Langmuir suppose qu'il existe à la surface un nombre fixe de sites. Chacun de ces sites ne peut adsorber qu'une seule particule. De plus, comme on néglige les interactions entre particules adsorbées, l'énergie d'adsorption est constante [35]. La vitesse d'adsorption est proportionnelle à la concentration en inhibiteur  $C_{inh}$  et à la fraction de sites d'adsorption non occupée  $(1-\theta)$ ,

$$V_{ads} = k_{ads} (1-\theta) C_{inh} \quad (1)$$

Inversement, la vitesse de désorption est proportionnelle à la fraction de sites occupés par le gaz adsorbé:

$$V_{des} = k_{des} \theta \quad (2)$$

A l'équilibre, les deux vitesses sont égales.

$$k_{ads} (1-\theta) C_{inh} = k_{des} \theta \quad (3)$$

$$\frac{\theta}{(1-\theta)} = \frac{k_{ads}}{k_{des}} = b C_{inh} \quad (4)$$

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

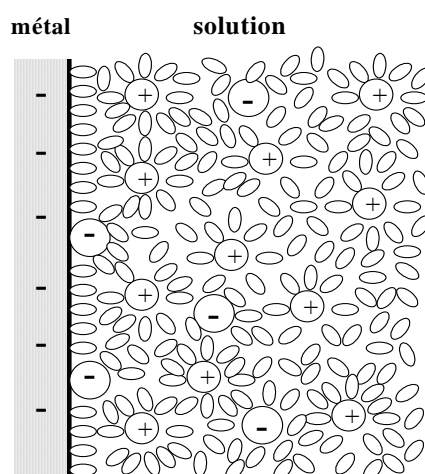
$$\theta = \frac{bC_{inh}}{1 + bC_{inh}} \quad (5)$$

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

Lorsqu'un métal est en contact avec un électrolyte, on observe également une séparation de charges. La distribution des charges à l'interface dépend alors de nombreux facteurs: propriétés électroniques du solide, adsorption de molécules d'eau ou de cations hydratés et chimisorption d'anions. On appelle double couche électrique, ou simplement

double couche, la zone d'interface contenant une séparation de charges. Selon le potentiel appliqué, la charge du métal peut être positive ou négative par rapport à l'électrolyte. La composition de la double couche dépend donc du potentiel et de la nature chimique des ions présents, mais la neutralité électrique reste une condition toujours valable. La figure 4 montre le schéma d'une telle région, dans un cas où l'excès de charges négatives se trouve dans le métal [36].

L'eau est une molécule dipolaire. Lors de son adsorption, elle s'oriente en fonction des charges situées à la surface. Les cations dissous sont généralement hydratés. Ils ne peuvent, de ce fait, pas approcher la surface à une distance inférieure au rayon de la sphère d'hydratation. Les anions, par contre, sont rarement hydratés. Malgré leur charge négative, ils peuvent s'adsorber (chimisorption) même sur un métal chargé négativement et remplacent ainsi des molécules d'eau sur la surface.



**Fig. 4. Double couche à l'interface métal-solution en présence d'anions chimisorbés.**

Par définition, la double couche correspond à la région interfaciale où il se produit une séparation des charges. Sa neutralité électrique exige qu'en valeur absolue la charge du métal par unité de surface ( $q_m$ ) équivaut à celle de l'électrolyte adjacent ( $q_s$ ) et que leur signe soit opposé. Le comportement électrique d'une interface métal-électrolyte s'apparente ainsi à une capacité branchée en parallèle avec une résistance appelée résistance de transfert de charges.

Un modèle simple permet de relier la capacité de la double couche d'un métal au recouvrement de sa surface par l'inhibiteur. On considère que la capacité de la double couche en présence d'inhibiteur est la somme de deux termes: la capacité de la double couche en l'absence d'inhibiteur  $C_{dl, \theta = 0}$  multiplié par la fraction de surface non couverte  $(1-\theta)$ , et la

capacité de la double couche d'une surface entièrement couverte  $C_{dl,\theta=1}$  multipliée par le recouvrement  $\theta$ .

$$C_{dl,\theta} = (1-\theta) C_{dl,\theta=0} + \theta C_{dl,\theta=1} \quad (6)$$

Le recouvrement  $\theta$  est donné par la formule:

$$\theta = \frac{C_{dl,\theta=0} - C_{dl,\theta}}{C_{dl,\theta=0} - C_{dl,\theta=1}} \quad (7)$$

On peut aussi déterminer  $\theta$  en mesurant la densité de courant de corrosion, dont la valeur est normalement plus faible en présence d'inhibiteur. Pour autant que les parties de surface couvertes et non couvertes contribuent de façon additive à l'inhibition, la densité de courant de corrosion d'une électrode partiellement recouverte  $i_{cor}$  vaut:

$$i_{cor,\theta} = (1-\theta) i_{cor,\theta=0} + \theta i_{cor,\theta=1} \quad (8)$$

où  $i_{cor,\theta=0}$  représente la densité de courant de corrosion en l'absence d'inhibiteur et  $i_{cor,\theta=1}$  la densité de courant de corrosion d'une surface entièrement recouverte. On obtient:

$$\theta = \frac{i_{cor,\theta=0} - i_{cor,\theta}}{i_{cor,\theta=0} - i_{cor,\theta=1}} \quad (9)$$

#### b) Temkin:

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

$$bC_{inh} = \frac{\exp(a\theta) - 1}{1 - \exp[-a(1-\theta)]} \quad (10)$$

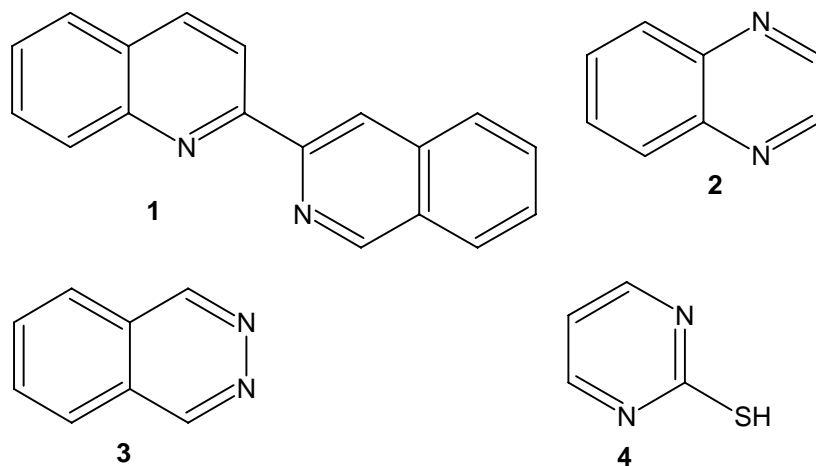
où  $a$  est une constante d'interaction entre particules adsorbées,  $b$  désigne le coefficient d'adsorption et  $C_{inh}$  la concentration de l'inhibiteur dans l'électrolyte.

### **I.2.5. Des hétérocycles utilisés comme inhibiteurs de corrosion en milieu acide**

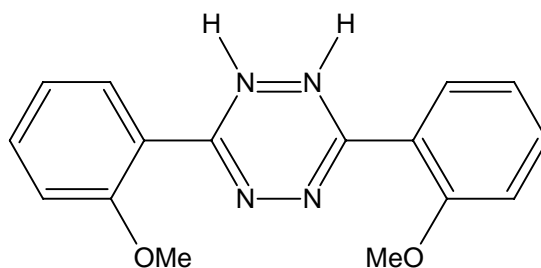
Les inhibiteurs jouent un rôle très important dans le contrôle de la corrosion de l'acier en milieu acide [37-38]. L'utilisation principale des inhibiteurs dans les solutions acides se situe dans les procédés industriels de nettoyage [39-40]. Les inhibiteurs en milieu acide exigent un groupe polaire 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 [41,42].

Des composés contenant les hétéroatomes N et S se sont révélés être de bons inhibiteurs de corrosion [43]. Machu a recommandé l'utilisation des composés contenant du soufre pour inhiber la corrosion en milieu sulfurique et de composés contenant de l'azote en milieu chlorhydrique [43]. Hackerman a montré que l'augmentation de la densité électronique sur les atomes d'azote conduit à une meilleure efficacité inhibitrice [44]. Les composés contenant les hétéroatomes d'azote ont révélé une meilleure efficacité inhibitrice en milieux acides [45,46]. 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 [47,48]. Selon Every et Riggs [49], un composé contenant de l'azote et du soufre serait meilleur qu'un composé contenant seulement l'azote ou du soufre.

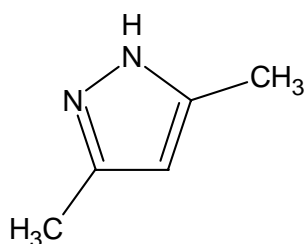
Dans le but d'établir une corrélation entre la structure moléculaire et l'efficacité inhibitrice, l'influence de quelques composés hétérocycliques contenant plusieurs atomes d'azote sur la corrosion de l'acier en milieu acide chlorhydrique a été étudié par Zucchi et al. [50]. Parmi les substances étudiées, nous citons la 2-bis-quinoline (**1**), la quinoxaline (**2**), la phtalazine (**3**) et la 2-mercaptopyrimidine (**4**). Ces substances ont montré des bonnes efficacités inhibitrices (80-90 %) dans un domaine de température de 25 à 60 °C.



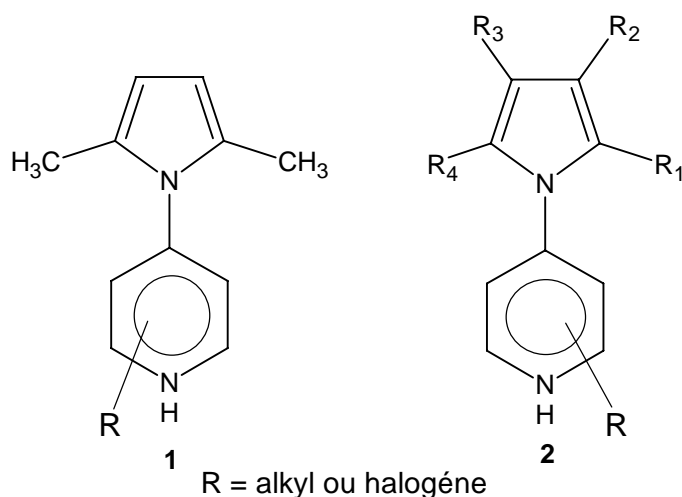
Elkadi et al. [51] ont étudié l'influence du 3,6-bis(2-méthoxyphényl)-1,2-dihydro-1,2,4,5-tétrazine sur la corrosion de l'acier en milieu acide par la perte de poids, les courbes de polarisation et la spectroscopie d'impédance électrochimique. Une meilleure efficacité inhibitrice a été trouvée en milieu chlorhydrique molaire. Les courbes de polarisation montrent qu'il agit comme inhibiteur mixte dans HCl 1M et en tant qu'inhibiteur cathodique dans H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 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.



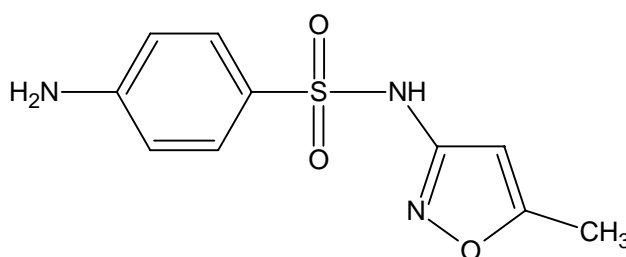
Touham et al. [52] ont étudié quelques composés pyrazoliques comme inhibiteurs de corrosion pour le fer en milieu chlorhydrique molaire. Le 3,5-diméthyl-pyrazole s'est avéré le meilleur inhibiteur et son efficacité inhibitrice atteint une valeur de l'ordre de 83% à 10<sup>-3</sup> M.



Stupnisek et al. ont étudié l'effet des divers pyrroles substitués (**1**, **2**) sur la corrosion de fer en milieu acide en utilisant des méthodes électrochimiques [53]. 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 de groupes fonctionnels. Ainsi, le N-aryl-pyrrole contenant du fluor en position ortho s'est avéré le meilleur inhibiteur.

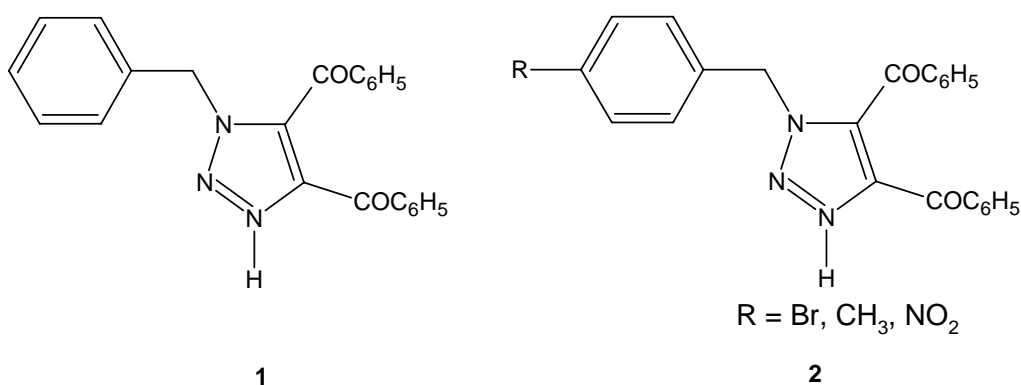


L'effet du sulphaméthoxazole sur l'inhibition de la corrosion de l'acier en milieu chlorhydrique 0,1 M a été étudié en utilisant les courbes de polarisation et la spectroscopie d'impédance électrochimique. Ce composé a montré des meilleures efficacités inhibitrices [54].

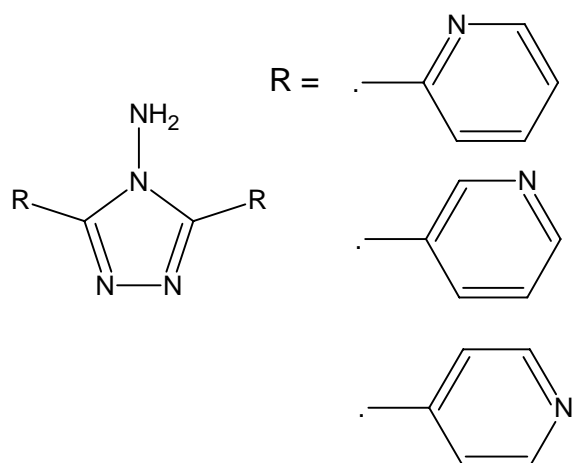


L'effet du 1-benzyl-1-H-4,5-dibenzoyl-1,2,3-triazole (**1**) sur l'inhibition de la corrosion de l'acier en milieu chlorhydrique 1% a été étudié par Abdennabi et al. [55]. Une efficacité inhibitrice de l'ordre de 95% a été obtenue pour l'inhibiteur étudié. Les mêmes auteurs ont également étudié l'effet de substitution de la position para du groupement benzyle dans le composé (**2**). L'efficacité inhibitrice obtenue évolue selon l'ordre suivant :

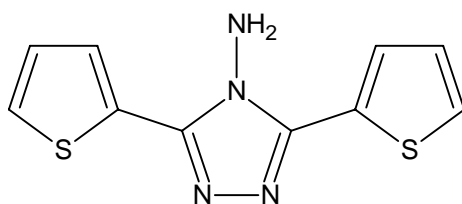
H > Br > CH<sub>3</sub> > NO<sub>2</sub>.



L'influence du 2,5-bis(n-pyridyl)-4-amino-1,3,4-triazoles (n = 1, 2, 3) sur la corrosion de l'acier en milieu chlorhydrique molaire a été étudié par Mernari et al. [20]. Le 2,5-bis(3-pyridyl)-4-amino-1,3,4-triazole s'est avéré le meilleur inhibiteur.

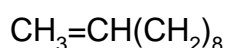
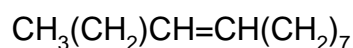
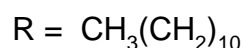
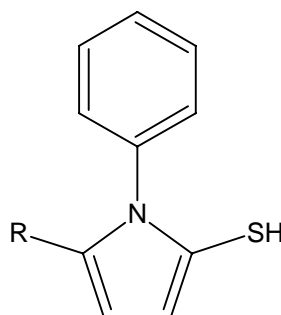


L'effet du 3,5-bis(2-thienyl)-4-amino-1,2,4-triazole sur la corrosion de l'acier dans les solutions HCl 1M et H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,5M a été étudié par Bentiss et al. [21] en utilisant la perte de poids et la spectroscopie d'impédance électrochimique. Ce composé est fortement adsorbé sur la surface métallique et considéré comme une substance non toxique.

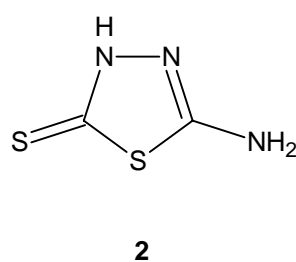
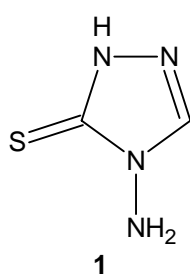




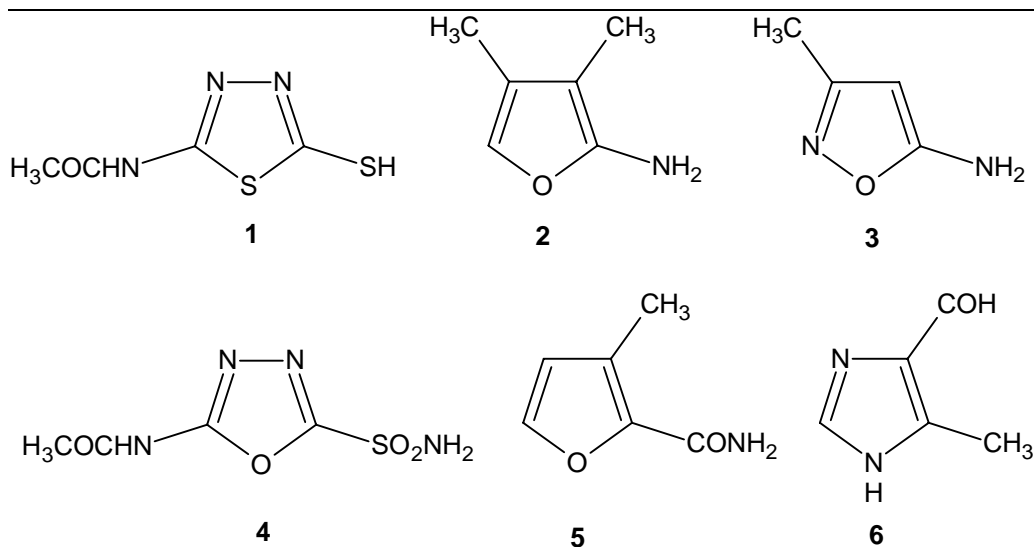
L'influence de quelques triazoles substitués sur la corrosion de l'acier en milieu HCl 1M et H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,5M a été étudiée par Quraishi et al. [56]. Les valeurs de l'énergie d'activation et de l'énergie libre d'adsorption ont été calculées pour étudier le mécanisme de l'inhibition de corrosion.



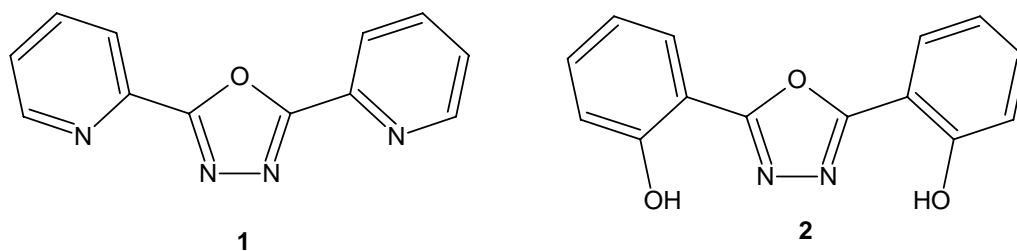
L'effet du 4-amino-3-thio-1,2,4-triazoline (**1**) et du 2-amino-5-thio-1,3,4-thiadiazole (**2**) sur l'inhibition de la corrosion de l'acier en milieu H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 3M a été étudié par Osman et al. [57]. La présence d'un atome supplémentaire de soufre dans le composé (**2**) augmente notablement son efficacité inhibitrice.



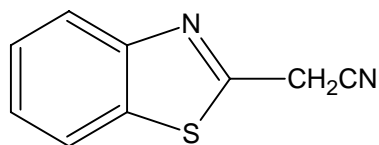
L'efficacité inhibitrice de quelques composés organiques hétérocycliques à savoir le 2-acétylamino-5-mercapto-1,3,4-thiadiazole (**1**), le 3,4-diméthyl-5-aminoisoxazole (**2**), le 3-méthyl-5-aminoisoxazole (**3**), le 2-acétylamino-5-sulphamoyl-1,3,4-oxadiazole (**4**), le 4-méthyl-5-oxazole-carboxamide (**5**) et le 4-méthyl-5-imidazole-carbaldehyde (**6**), a été étudiée sur le fer en milieu chlorhydrique à 20 °C et en milieu sulfurique de 20 à 60 °C [58]. Parmi ces composés, le 4-méthyl-5-imidazole-carbaldehyde a révélé une meilleure efficacité inhibitrice en milieu chlorhydrique 5N.



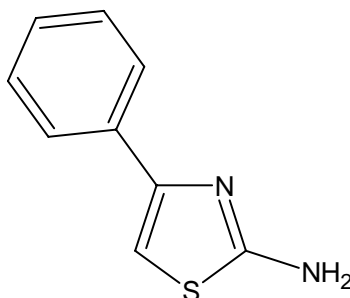
L'effet du 2,5-bis(2-pyridyl)-1,3,4-oxadiazole (**1**) et du 2,5-bis(2-hydroxyphenyl)-1,3,4-oxadiazole (**2**) sur l'inhibition de la corrosion de l'acier en milieu acide (HCl 1M, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,5M) a été étudié par Bentiss et al. [59]. Ces oxadiazoles sont efficaces dans les deux milieux, mais la meilleure efficacité a été trouvée en milieu HCl. Le (**2**) s'est avéré le plus efficace, ceci est dû à l'introduction du groupement (-OH) dans le cycle aromatique à la position ortho.



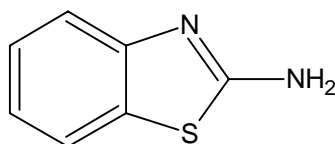
L'effet du 4-cyanométhyl-benzothiazole sur l'inhibition de la corrosion de l'acier en milieu chlorhydrique molaire dans un domaine de température de 25 à 60 °C a été étudié par EL-rehim et al. [60]. Ils ont constaté que l'efficacité inhibitrice augmente avec l'augmentation de la concentration et diminue avec la température. Les paramètres thermodynamiques ont été calculés dans le but de comprendre le mécanisme d'inhibition.



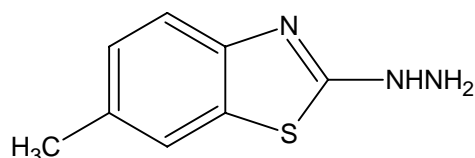
Le 2-amino-4-phenyl-thiazole et quelques imines ont été étudiés comme inhibiteurs de corrosion de l'acier en milieu chlorhydrique et sulfurique par gravimétrie et courbe de polarisation. Ces composés ont révélé une meilleure efficacité inhibitrice en milieu chlorhydrique qu'en milieu sulfurique [61,62].



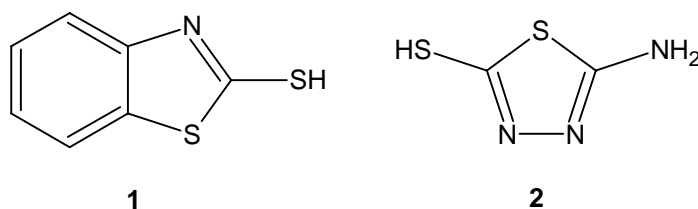
L'influence du 2-amino-benzothiazole et de quelques dérivés substitués a été étudiée sur l'inhibition de la corrosion de l'acier en milieu sulfurique dans un domaine de température de 35 à 60 °C [63]. L'efficacité inhibitrice diminue avec l'augmentation de la température.



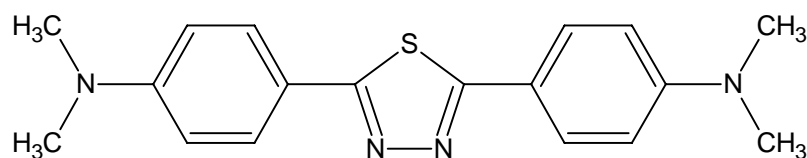
Ajmal et al. [64] ont étudié le pouvoir inhibiteur du 2-hydrazino-6-methyl-benzothiazole sur la corrosion de l'acier en milieux HCl 1M et H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,5M par les courbes de polarisation et la spectroscopie d'impédance électrochimique. Ce composé a montré des efficacités inhibitrices supérieures à 90% en milieu HCl 1M. Les résultats obtenus indiquent que ce composé est un inhibiteur de type mixte en milieu H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,5M et il agit comme inhibiteur cathodique en milieu HCl 1M.



Chaudhary et al. [65] ont étudié l'effet du 2-mercapto-benzothiazole (**1**) et du 2-amono-5-mercapto-1,3,4-thiadiazole (**2**) sur la corrosion de l'acier inoxydable 304 en milieu sulfurique 10M, dans un domaine de température de 20 à 40°C, par la perte de poids, les courbes de polarisation et la spectroscopie d'impédance électrochimique. L'efficacité inhibitrice augmente avec l'augmentation de la concentration et diminue avec la température.



Bentiss et al. [66] ont synthétisé une nouvelle classe d'inhibiteurs de corrosion, à savoir le 2,5-bis(4-diméthylaminophenyl)-1,3,4-thiadiazole. 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.



### I.3. LES METHODES D'EVALUATION DE LA CORROSION

#### I.3.1. 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  $\Delta P$  subie par un échantillon de surface  $S$ , pendant le temps  $t$  d'immersion dans une solution corrosive maintenue à température constante. La vitesse de corrosion est donnée par la relation suivante:

$$V = \frac{\Delta P}{S.t} \quad (11)$$

$V$  peut être exprimée en  $\text{mg.cm}^{-2}.\text{h}^{-1}$ .

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

$$\eta(\%) = \frac{W - W_{inh}}{W} \times 100 \quad (12)$$

où  $W$  et  $W_{inh}$  sont les pertes de poids de l'échantillon après immersion dans la solution respectivement sans et avec inhibiteur.

#### I.3.2. Méthodes électrochimiques

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

- Méthodes stationnaires,
- Méthodes transitoires.

##### I.3.2.a. Méthode stationnaire: courbes de polarisation

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

Pour déterminer une courbe de polarisation potentiostatique, on applique, à l'aide d'un potentiostat, différents potentiels entre l'électrode de travail et une électrode de référence. On mesure le courant stationnaire qui s'établit après un certain temps dans le circuit électrique entre cette électrode de travail et une contre-électrode (Fig. 6).

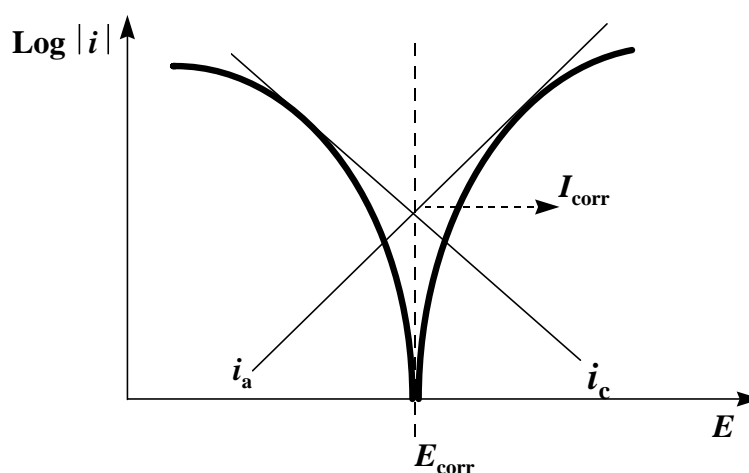
Cette méthode permet de déterminer d'une façon précise les paramètres électrochimiques d'un métal au contact d'un électrolyte à savoir: la vitesse instantanée de corrosion ( $I_{corr}$ ), le potentiel de corrosion ( $E_{corr}$ ), les pentes de Tafel, la résistance de polarisation ( $R_p$ ), les courants limites de diffusion.

Elle donne des mesures rapides et sa mise en œuvre est relativement simple.

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

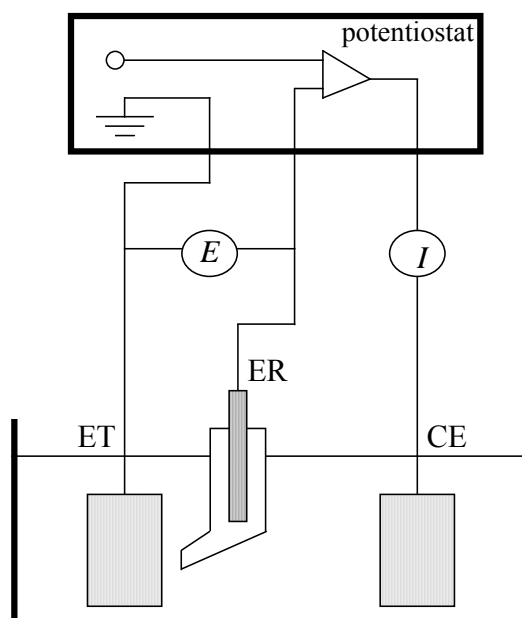
- Cinétique d'activation pure,
- Cinétique mixte (activation + diffusion),
- Cinétique de diffusion pure.

La description détaillée du mode de détermination de  $I_{corr}$  et  $E_{corr}$  a été réalisée précédemment [67]. Pour déterminer expérimentalement ces paramètres électrochimiques, une présentation logarithmique de la densité de courant est en général préférable, car elle met en évidence la relation linéaire entre le logarithme de la densité de courant et le potentiel (Fig. 5).



**Fig. 5. Détermination des paramètres électrochimiques à partir des droites de Tafel.**

Le dispositif utilisé pour le tracé des courbes (Fig. 6) est constitué d'un montage classique à trois électrodes, composé d'un potentiostat, d'un générateur programmant l'évolution du potentiel en fonction du temps et d'un enregistreur. La mesure du potentiel est effectuée à l'aide d'un millivoltmètre à haute impédance par rapport à l'électrode de référence.



*Fig. 6. Dispositif de mesure d'une courbe de polarisation potentiostatique. ET: électrode de travail, ER: électrode de référence, CE: contre électrode.*

### **I.3.2.b. Méthode transitoire: la spectroscopie d'impédance électrochimique**

Les méthodes non stationnaires peuvent être classées en deux catégories à savoir: la méthodes de perturbation de grande amplitude (voltamétrie cyclique) et la méthode de faible amplitude (impédancemétrie électrochimique). Des travaux antérieurs [68] ont montré que la spectroscopie d'impédance électrochimique (S.I.E.) est susceptible d'identifier les étapes élémentaires intervenant dans le processus global se déroulant à l'interface métal / solution, sous forme de diverses constantes de temps. La S.I.E. est employée aujourd'hui dans les domaines suivants:

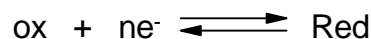
- la photoélectrochimie,
- l'interface semi-conducteur / électrolyte,
- l'électrochimie organique et l'étude des phénomènes d'adsorption,
- la bioélectrochimie,
- la corrosion et son inhibition.

La méthode d'impédancemétrie consiste à mesurer la réponse de l'électrode face à une modulation sinusoïdale de faible amplitude du potentiel en fonction de la fréquence. On peut superposer une telle modulation à un potentiel anodique ou cathodique imposé au potentiel de corrosion. Une alternative consiste à moduler le courant et mesurer le potentiel. On appelle parfois spectroscopie d'impédance les mesures d'impédance présentées en fonction de la fréquence de modulation. L'analyse de la réponse du système conduit à disséquer les étapes élémentaires intervenant dans le processus électrochimique global.

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

#### - Expression analytique de l'impédance électrochimique complexe

Considérons une réaction d'ordre  $p$ , du type:



En présence d'une cinétique d'activation pure, l'expression de l'intensité du courant en un point d'une courbe partielle peut s'exprimer de façon générale par:

$$I = n.F.K.C^p \exp(bE) \quad (13)$$

avec:  $I$  : intensité du courant d'oxydation ou de réduction,  
 $n$  : nombre d'électrons mis en jeu dans la réaction redox,  
 $F$  : constante de Faraday (96500 C),  
 $K$  : constante de vitesse de la réaction d'oxydation ou de réduction,  
 $C$  : concentration interfaciale de l'espèce électroactive,  
 $p$  : ordre de la réaction,  
 $b$  : coefficient de Tafel,  
 $E$  : surtension anodique ou cathodique appliquée à l'électrode.

Nous pouvons alors écrire que l'intensité du courant est une fonction du potentiel  $E$  de l'électrode de travail et de la concentration  $C$  de l'espèce électroactive  $I = f(E, C)$ .



Lors de l'utilisation de la S.I.E., la perturbation  $\Delta E$  est de faible amplitude, dans ce cas, la réponse en courant peut être exprimée à partir d'un développement en série de Taylor limité au premier ordre:

$$\Delta I = \left(\frac{\delta f}{\delta E}\right)_C \Delta E + \left(\frac{\delta f}{\delta E}\right)_E \Delta C \quad (14)$$

$$\Rightarrow \frac{\Delta E}{\Delta I} = \frac{1}{\left(\frac{\delta f}{\delta E}\right)_C} - \frac{\left(\frac{\delta f}{\delta C}\right)_E}{\left(\frac{\delta f}{\delta E}\right)_C} \cdot \frac{\Delta C}{\Delta I} \quad (15)$$

$$\text{avec: } \left(\frac{\delta f}{\delta C}\right)_E = nFKpC^{p-1} \exp(bE) \quad (16)$$

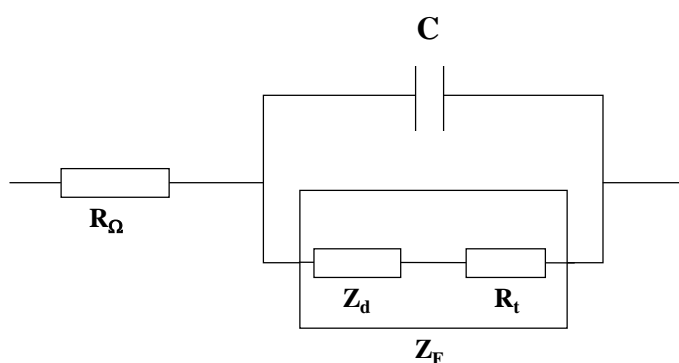
$$\text{et } \left(\frac{\delta f}{\delta E}\right)_C = nFKC^p b \exp(bE) \quad (17)$$

$$\text{soit: } \frac{\Delta E}{\Delta I} = \frac{1}{nFKC^p b \exp(bE)} - \left(\frac{p}{bC} \cdot \frac{\Delta C}{\Delta I}\right) \quad (18)$$

L'impédance  $Z$  est donc composée de deux termes:

- un terme indépendant de la fréquence qui traduit la résistance de transfert de charges  $R_t$ ,
- un autre dépendant de la fréquence qui traduit la relaxation de concentration à l'intérieur de la couche de diffusion: c'est l'impédance de diffusion  $Z_d$ .

Ces deux termes en série constitue l'impédance faradique  $Z_F$  (Fig. 7).



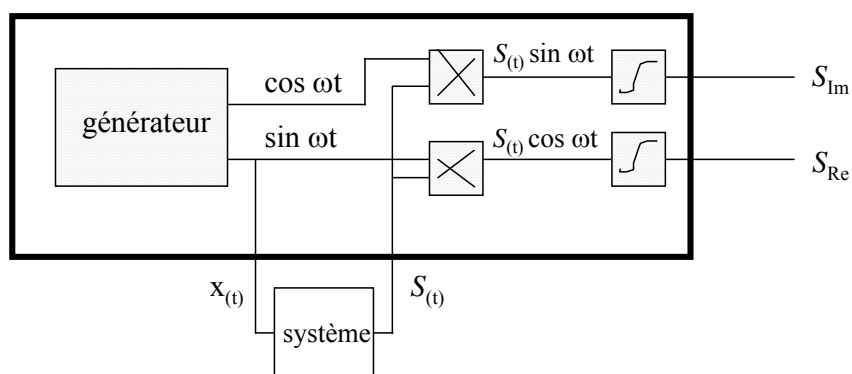
**Fig. 7. Circuit équivalent de Randles.**

Au voisinage immédiat de l'interface, le champ électrique très important fait apparaître une charge d'espace (la double couche) et conduit à la mise en parallèle d'une capacité  $C$ , avec l'impédance faradique. Par conséquent, on peut représenter l'interface électrochimique sous

forme d'un circuit électrique équivalent dans lequel il convient d'introduire en série la résistance finie de l'électrolyte  $R_{\Omega}$  (Fig. 7).

**- Dispositif expérimental de mesure de l'impédance électrochimique**

Il existe plusieurs techniques pour mesurer l'impédance d'un circuit électrique [69]. Aujourd'hui, on utilise le plus souvent un analyseur de fonction de transfert (TFA, transfer function analyzer).



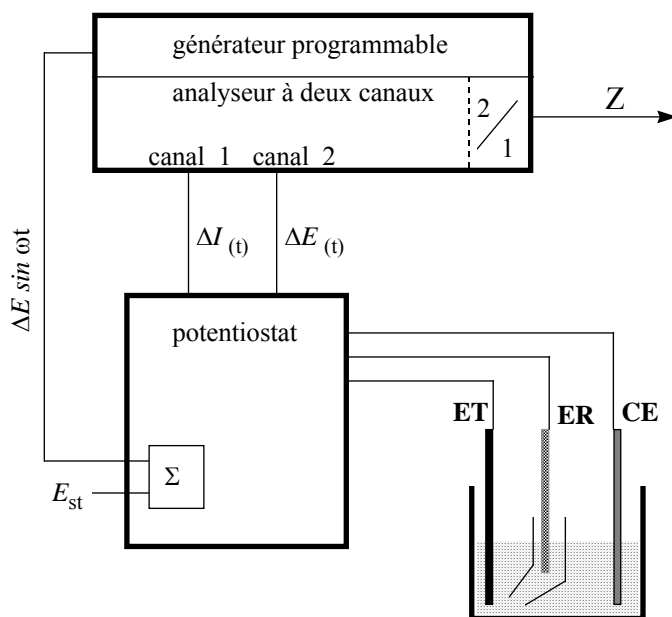
**Fig. 8. Principe de fonctionnement d'un analyseur de fonction de transfert.**

La figure 8 montre le principe de la méthode. Un générateur fournit un signal sinusoïdal  $x_{(t)} = x_0 \sin wt$ . La Réponse du système étudié est un signal  $S_{(t)}$  qui diffère de  $x_{(t)}$  par sa phase et son amplitude. L'analyseur multiplie  $S_{(t)}$  avec un signal de référence, en phase avec  $x_{(t)}$  ou décalé de  $90^\circ$ . L'intégration entre 0 et  $t'$ ,  $t'$  étant un multiple de la période du signal, fournit la partie réelle  $S_{Re}$  et imaginaire  $S_{Im}$  du signal  $S(t)$  [69].

$$S_{Re} = \frac{1}{t'} \int_0^{t'} S(t) \sin(wt) dt \tag{19}$$

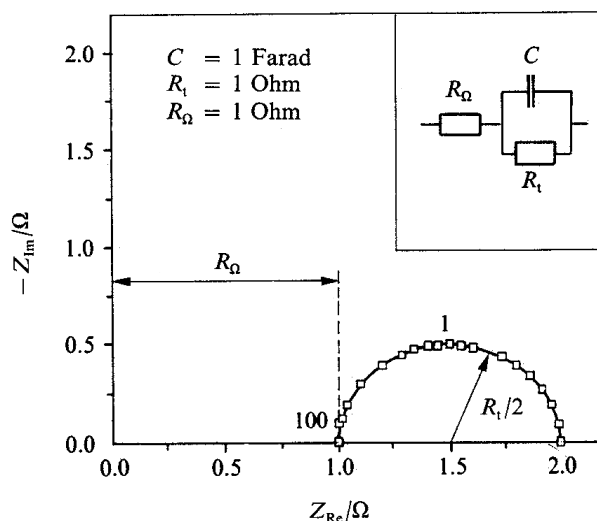
$$S_{Im} = \frac{1}{t'} \int_0^{t'} S(t) \cos(wt) dt \tag{20}$$

L'intégration élimine les harmoniques de  $S(t)$  et le bruit de fond, pour autant que le temps d'intégration  $t'$  soit suffisamment long. En pratique, il faut trouver un compromis entre la précision de la mesure et la durée d'intégration.



**Fig. 9. Mesure de l'impédance à l'aide d'un analyseur de fonction de transfert, sous contrôle de potentiel.**

Pour mesurer l'impédance d'un système électrochimique selon la méthode décrite, nous utilisons un potentiostat modèle *Z Computer* et on superpose au potentiel stationnaire une perturbation sinusoïdale fournie par un générateur programmable en fréquence, incorporé à l'analyseur de fonction de transfert (système *Tacussel*) (Fig. 9). Ce dernier possède deux canaux, permettant ainsi de mesurer simultanément le potentiel et l'intensité du courant. L'analyseur détermine les parties réelles et imaginaires de ces deux quantités selon la méthode décrite auparavant, puis, par division, calcule l'impédance  $Z$  du système électrochimique. Les données sont transférées dans la mémoire d'un ordinateur, ce qui permet ensuite de tracer les diagrammes d'impédance (diagramme de Nyquist) (Fig. 10). Les fréquences balayées lors de mesures d'impédance vont généralement de quelques millihertz à une centaine de kilohertz. A basse fréquence, la durée des essais devient très longue et on risque un changement de l'état de surface de l'électrode. Le temps de réponse du potentiostat et les capacités associées à la cellule ainsi qu'au circuit électrique déterminent la fréquence maximum utilisable.



*Fig. 10. Diagramme de Nyquist de l'impédance d'un circuit équivalent simple de l'interface électrode-électrolyte.*

#### - Relation entre mécanisme électrochimique et modèle électrique

Les circuits électriques équivalents décrits ici sont basés sur les réactions à l'électrode les plus simples. Beaucoup d'autres ont été proposés pour rendre compte de situations plus complexes, comportant par exemple l'adsorption d'espèces électro-actives, le transfert de charges en plusieurs étapes et / ou des réactions couplées [70-74].

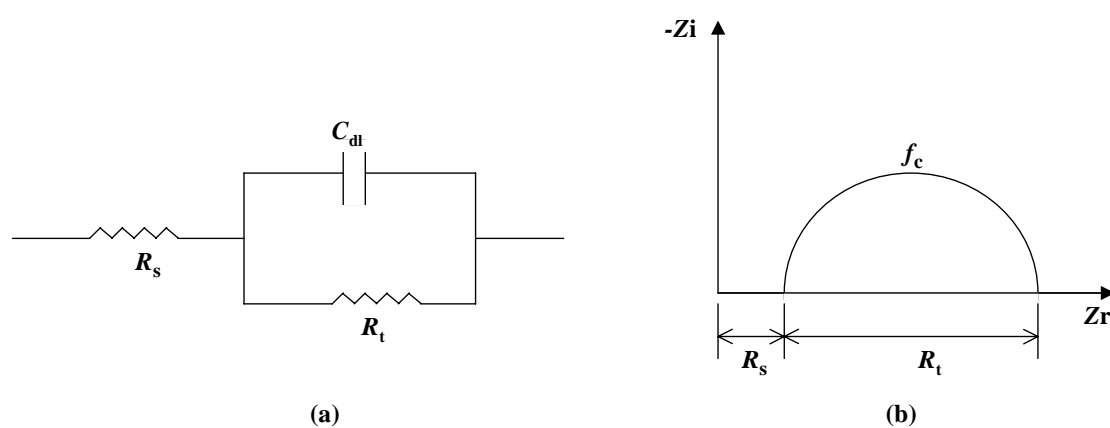
##### a- Réaction faradique (transfert de charges pur)

La capacité de la double couche  $C_{dl}$ , et la résistance de transfert de charges  $R_t$  sont introduites en parallèle pour rendre compte du fait que le courant total traversant l'interface est la somme des contributions distinctes du processus faradique et de la charge de la double couche. Comme le courant global traverse aussi la résistance non compensée de la solution électrolytique, le terme  $R_s$  est introduit en série dans le circuit (Fig. 11a). En pratique, les valeurs numériques de  $C_{dl}$  et  $R_t$  dépendent du potentiel appliqué à l'interface, d'où la nécessité d'utiliser une perturbation sinusoïdale de faible amplitude pour déterminer dans le plan complexe les variations de l'impédance avec la fréquence. Le comportement du circuit équivalent, pour une réaction contrôlée par un processus d'activation, est représenté dans le plan complexe par un demi-cercle (Fig. 11). La résistance de transfert de charges  $R_t$  est définie comme l'intersection de la boucle avec l'axe réel à basse fréquence. La résistance de la solution  $R_s$  est la limite de l'impédance à haute fréquence. La capacité de la double couche  $C_{dl}$  est déterminée à partir de la relation:

$$C_{dl} = \frac{1}{R_t 2 \pi f_c} \quad (21)$$

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

En pratique, la boucle capacitive (Fig. 11) n'est pas centrée sur l'axe des réels à cause de la dispersion en fréquence qui peut être reliée à une hétérogénéité de surface qui engendre une distribution de la vitesse de réaction [75].



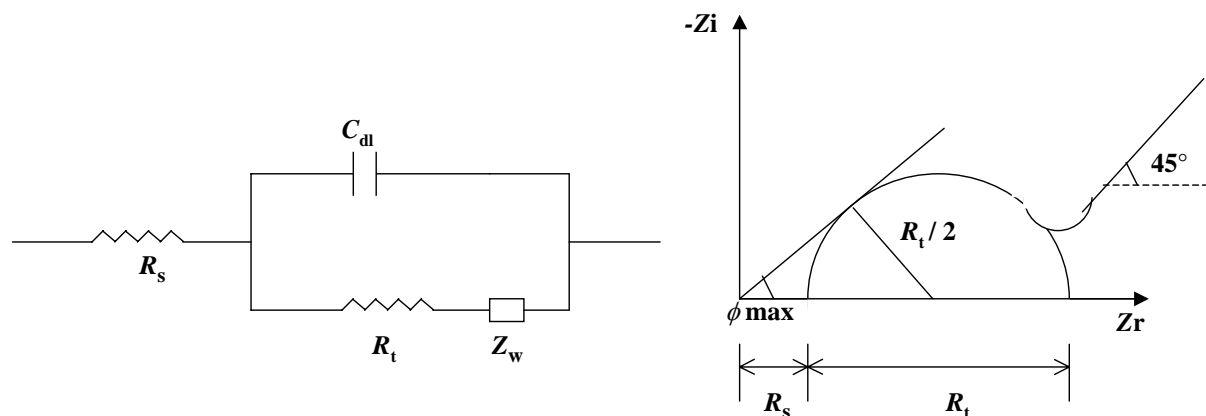
**Fig. 11. a) Représentation simplifiée d'une interface électrochimique pour une réaction avec transfert de charges sans diffusion et b) diagramme d'impédance correspondant.**

### b- Diffusion

La diffusion des espèces dans une solution d'électrolyte est un phénomène lent, donc mesurable à basse fréquence. Pour une perturbation sinusoïdale de potentiel, le phénomène de diffusion se traduit par l'intervention d'une impédance complexe  $Z_w$ , dite impédance de Warburg, qui représente en quelque sorte une résistance au transfert de masse et dont l'expression en fonction de la fréquence angulaire est:

$$Z_w = (1 - j) \sigma 2 \pi f_c^{-1/2} \quad (22)$$

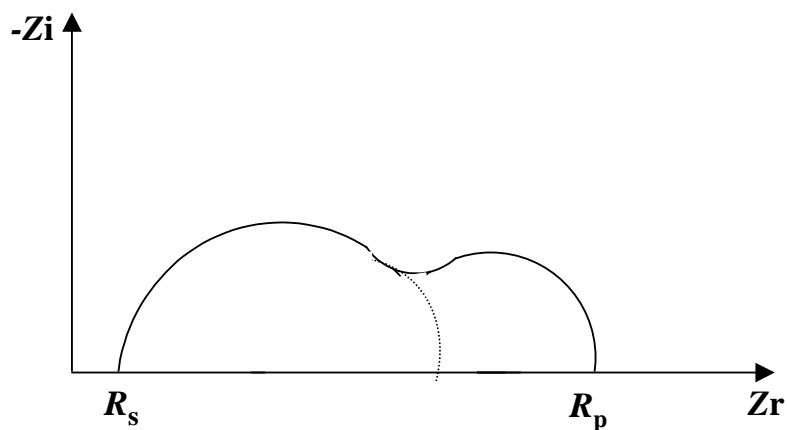
où  $\sigma$  désigne le coefficient de Warburg. Cette relation implique qu'à chaque fréquence, les parties réelle et imaginaire de l'impédance de Warburg sont égales. Dans le plan complexe, l'impédance de Warburg est représentée par une droite à  $45^\circ$  des axes (Fig. 12).



*Fig. 12. Représentation simplifiée d'une interface électrochimique pour une réaction avec transfert de charges et diffusion et diagramme d'impédance correspondant.*

### c-Adsorption à l'électrode

Les réactifs, les produits de la réaction et les inhibiteurs de corrosion peuvent être attirés sur l'électrode ou former des complexes chimiques sur celle-ci. D'un point de vue électrique, les possibilités de recouvrement sont décrites par des capacités. Les phénomènes d'adsorption sont à l'origine de l'existence d'un deuxième demi-cercle aux basses fréquences (Fig. 13). La résistance de transfert de charges est donnée par le diamètre du demi-cercle observé aux hautes fréquences [76].



*Fig. 13. Influence des effets de l'adsorption sur le diagramme d'impédance.*

## I.4. TECHNIQUES D'ANALYSES DE SURFACE

### I.4.1. La spectroscopie des photo-électrons (XPS)

la spectroscopie des photoélectrons (XPS) est considérée comme la méthode la plus adéquate pour étudier le mécanisme d'adsorption et déterminer la nature du film adsorbé sur la surface métallique.

#### I.4.1.a. Principe

La spectroscopie des photoélectrons, couramment appelée XPS (*X-ray Photoelectron Spectroscopy*) ou ESCA (*Electron Spectroscopy for Chemical Analysis*), exploite l'effet photoélectrique découvert par Einstein (Fig. 14). En absorbant un photon, un atome reçoit une quantité d'énergie  $h\nu$ . Il émet alors un électron afin de retrouver son état de stabilité initial. L'électron ainsi éjecté a pris la totalité de l'énergie du photon incident, pour se libérer de l'atome et acquérir une énergie cinétique. La spectroscopie des photoélectrons consiste donc à mesurer l'énergie cinétique des photoélectrons émis par le matériau irradié par un faisceau de RX. En effet, conformément au principe de conservation de l'énergie, l'énergie cinétique  $E_{C_{X,i}}$  d'un photoélectron provenant du niveau  $i$  d'un élément X, en première approximation, à la relation:

$$E_{C_{X,i}} = h\nu - E_{L_{X,i}} - \Phi_{sp} \quad (23)$$

où:  $E_{C_{X,i}}$ : Energie cinétique du photoélectron émanant de la couche  $i$  du matériau X,

$h\nu$ : Energie des photons incidents (RX),

$E_{L_{X,i}}$ : Energie de liaison de photoélectron (X,  $i$ ).

$\Phi_{sp}$ : Fonction d'extraction du spectromètre.

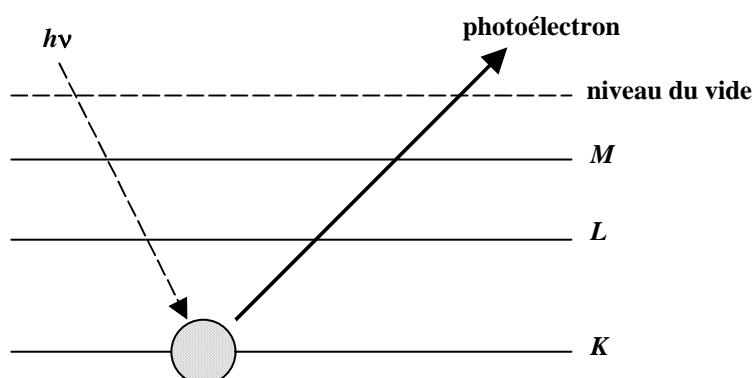


Fig. 14. Emission d'un photoélectron.

Dans la pratique, la fonction  $\Phi_{sp}$  peut être évaluée, à priori, avec un étalon convenable par l'intermédiaire d'un niveau énergétique caractéristique, par exemple  $Au4f_{7/2}$  ou  $C1s$ . Cependant, cette détermination reste délicate à cause du phénomène d'effet de charge, non reproductible, se produisant sur des échantillons isolants ou semi-conducteurs. Le potentiel, créé par les charges positives non compensées et provenant de la photoémission, ralentit les photoélectrons, ce qui déplace les pics vers des plus faibles énergies cinétiques. Cette difficulté est parfois résolue en utilisant un élément de référence interne ou ajouté à l'échantillon et subissant donc le même effet de charge. IL existe trois méthodes basées sur ce principe:

- dépôt d'or sous forme d'îlots métalliques à la surface de l'échantillon  $E(Au4f_{7/2})=84,0$  eV,
- utilisation du carbone de contamination, toujours présent dans le cas des appareils, utilisant des pompes à diffusion de vapeur d'huile,
- \* utilisation d'un élément faisant partie de l'échantillon.

#### **I.4.1.b. Conditions opératoires**

Les mesures sont effectuées à l'aide d'un spectromètre ESCALAB 220 XL du Laboratoire de Catalyse Hétérogène et Homogène de l'USTL. Il se compose d'un monochromateur de raie  $Al K\alpha$  d'une source de rayon X de 1486,6 eV, d'un analyseur d'énergie (de type hémisphérique), d'un système de détection et d'acquisition et d'un système de pompage. Le monochromateur fonctionne en CEA, mode (CEA = 150 eV pour les spectres survey et CEA = 30 eV pour les spectres haute résolution) en utilisant des lentilles type électromagnétique. Un flux de canon de source (6 eV) est appliqué sur l'échantillon pour compenser l'effet de charge. Les échantillons sont refroidis à une température inférieure à 173 K avant de passer aux mesures XPS pour éviter la dégradation du produit organique sous l'effet des rayons X et du vide. Un premier calibrage de l'échelle de l'énergie de liaison a été effectué en utilisant les positions des pics de  $Cu2p_{3/2}$  (932,7 eV),  $Ag3d_{5/2}$  (368,2 eV) et  $Au4f_{7/2}$  (84 eV) et un second calibrage interne est référencé par rapport à  $C1s$  d'énergie de liaison de 285 eV pour les espèces aliphatiques. La quantification de la composition atomique des couches externes et la simulation spectrale des pics expérimentaux ont été réalisées en utilisant un logiciel fourni par VG Scientific.



### **I.4.2. La microscopie électronique à balayage**

La microscopie électronique à balayage (MEB) est la méthode la plus utilisée pour observer la topographie d'une surface. Le pouvoir séparateur d'un microscope optique (i.e. son grossissement) est limité par la longueur d'onde de la lumière visible; aucun détail de dimension supérieure à 0,2  $\mu\text{m}$  ne peut être observé. Aussi, l'utilisation de particules accélérées de plus courte longueur d'onde associée permet-elle d'augmenter le grossissement. Le choix d'électrons accélérés, pour produire un rayonnement de courte longueur d'onde, est déterminé par plusieurs critères :

- la masse faible de ces particules qui peuvent être accélérées et focalisées au moyen de champ électrique ou magnétique,
- une source d'électrons est aisée à mettre en œuvre,
- les électrons sont plus facilement focalisés que les particules plus lourdes,
- l'interaction des électrons avec la matière est plus faible que pour des particules plus lourdes.

Il existe deux types de microscopes électroniques :

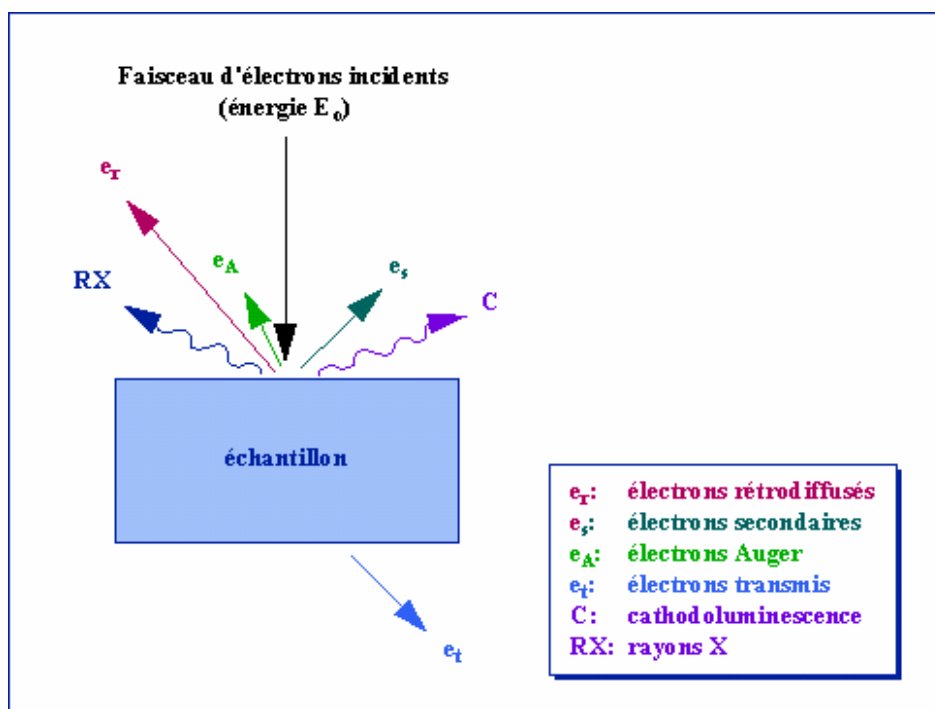
- à transmission : ils ne permettent d'observer que des échantillons d'épaisseur suffisamment faible pour être transparents aux électrons,
- à réflexion : opère à la surface d'objets massifs.

#### **I.4.2.a.Principe**

Le principe du balayage consiste à explorer la surface de l'échantillon par lignes successives et à transmettre le signal du détecteur à un écran cathodique dont le balayage est exactement synchronisé avec celui du faisceau incident. Les microscopes à balayage utilisent un faisceau très fin qui balaie point par point la surface de l'échantillon.

#### **I.4.2.b. Interactions du faisceau électronique avec l'échantillon**

Sous l'impact du faisceau d'électrons accélérés, des électrons rétrodiffusés et des électrons secondaires émis par l'échantillon (Fig. 15) sont recueillis sélectivement par des détecteurs qui transmettent un signal à un écran cathodique dont le balayage est synchronisé avec le balayage de l'objet.



*Fig. 15. Représentation schématique de l'interaction entre un faisceau d'électrons et la surface d'un échantillon.*

En pénétrant dans l'échantillon, le fin pinceau d'électrons diffuse peu et constitue un volume d'interaction dont la forme dépend principalement de la tension d'accélération et du numéro atomique de l'échantillon. Dans ce volume, les électrons et les rayonnements électromagnétiques produits sont utilisés pour former des images ou pour effectuer des analyses physico-chimiques. Pour être détectés, les particules et les rayonnements doivent pouvoir atteindre la surface de l'échantillon. La profondeur maximale de détection, donc la résolution spatiale, dépend de l'énergie des rayonnements.

**- Emission d'électrons secondaires :**

Arrachement d'électrons par ionisation. Certains électrons incidents de faible énergie ( $< 50$  eV) sont éjectés de l'échantillon sous l'effet du bombardement.

**- Emission d'électrons rétrodiffusés :**

Les électrons accélérés dans la colonne pénètrent dans l'échantillon. Un parcours plus ou moins important dans la matière leur fait perdre une fraction de leur énergie. La trajectoire suivie est aléatoire et ils peuvent revenir vers la surface. Ils sont alors détectés après leur sortie de l'échantillon.

**- Emission de rayons X :**

Le faisceau d'électrons est suffisamment énergétique pour ioniser les couches profondes des atomes et produire ainsi l'émission de rayons X.

**- Emission d'électrons Auger :**

Ce sont des électrons dont la faible énergie est caractéristique de l'élément émetteur (utilisés pour l'analyse élémentaire) et du type de liaison chimique.

**-Cathodoluminescence :**

Lorsque des matériaux isolants ou semi-conducteurs sont bombardés par le faisceau d'électrons, des photons de grande longueur d'onde (ultraviolet, visible) sont émis.

## Bibliographie

---

- [1] R.M. Latanision, *Mater. Perform.*, **26**, 9 (1987).
- [2] J. Benard, A. Michel, J. Philibert et J. Talbot, *Métallurgie générale*, Masson Editeurs, (1969).
- [3] J. O'M. Bockris et D.A.D. Swinkels, *J. Electrochem. Soc.*, **111**, 736 (1965).
- [4] J. G. N. Thomas, 5<sup>th</sup> European Symposium on Corrosion Inhibitors, *Ann. Univ. Ferrara, Italy*, 453 (1980).
- [5] L. I. Antropov, 1<sup>st</sup> International Congress on Metallic Corrosion, Butterworths London, 147 (1962).
- [6] I. L. Rosenfeld, *Corrosion Inhibitors*, McGrawHill, New York (1981).
- [7] T. Murakawa et N. Hackerman, *Corros. Sci.*, **4**, 387 (1964).
- [8] B. Sathianandhan, K. Ralahrishnan et N. Subramyan, *Br. Corros. J.*, **5**, 270 (1970).
- [9] F. Zucchi, G. Trabaneli et G. Brunoro, *Corros. Sci.*, **33**, 1135 (1992).
- [10] J. Uhrea et K. Aramaki, *J. Electrochem. Soc.*, **138**, 3245 (1991).
- [11] J. O'M. Bockris et B. Yang, *J. Electrochem. Soc.*, **138**, 2237 (1991).
- [12] G. Banerjee et S. N. Malhotra, *Corrosion*, **48**, 10 (1992).
- [13] G. Schmitt, *Br. Corros. J.*, **19**, 165 (1984).
- [14] G. Lewis, *Corros. Sci.*, **22**, 579 (1982).
- [15] S. Rengamani, T. Vasudevan et S. V. K. Iyer, *Ind. J. Technol.*, **31**, 519 (1993).
- [16] A. B. Tadros et B.A. Abdenaby, *J. Electroanal. Chem.*, **246**, 433 (1988).
- [17] R. J. Chin et K. Nobe, *J. Electrochem. Soc.*, **118**, 545 (1971).
- [18] R. Agrawal et T.K.G. Namboodhiri, *J. Appl. Electrochem.*, **22**, 383 (1972).
- [19] N. Elkadar et K. Nobe, *Corrosion*, **32**, 128 (1976).
- [20] B. Mernari, H. Elattari, M. Traisnel, F. Bentiss et M. Lagrenée, *Corros. Sci.*, **40**, 391 (1998).
- [21] F. Bentiss, M. Lagrenée, M. Traisnel et J.C. Hornez, *Corros. Sci.*, **41**, 789 (1999).
- [22] G. Xue et J. Ding, *Appl. Surf. Sci.*, **40**, 327 (1990).
- [23] D. Chadwick et T. Hashemi, *Corros. Sci.*, **20**, 88 (1978).
- [24] C. Tornkvist, D. Thiery, J. Bergam, B. Liedberg et C. Leygraf, *J. Electrochem. Soc.*, **136**, 58 (1989).
- [25] G. Xue, J. Ding, P. Lu et J. Dong, *J. Phys. Chem.*, **95**, 7380 (1991).
- [26] R. Walker, *Corrosion*, **31**, 97 (1975).
- [27] C. Oneal et R.N. Borger, *Mater. Perform.*, **15**, 9 (1976).
- [28] D. C. Zoher, *Mater. Perform.*, **15**, 33 (1976).

- [29] R. R. Annand, R.M. Hurd et N. Hacherman, *J. Electrochem. Soc.*, **112**, 138 (1965).
- [30] G. Trabanelli, F. Zucchi, G. Gullini et V. Carassiti, *Werkstoffe und Korrosion*, **20**, 407 (1968).
- [31] F. Zucchi, G. Trabanelli et G. Gullini, *Eletrochimica Metallorm*, **3**, 407 (1968).
- [32] E. McCafferty, *Corrosion Control by Coatings*, H. Leidheiser editor, Science Press, Princeton, N.J., 279 (1979).
- [33] G. Trabanelli, *Corrosion Mechanisms*, F. Mansfeld editor, Marcel Dekker, New York, 119 (1987).
- [34] F. H. Donahue et K. Nobe, *J. Electrochem. Soc.*, **112**, 886 (1965).
- [35] D. Landolt, *Corrosion et Chimie de Surface des Métaux*, 1<sup>st</sup> Edn, Alden Press, Oxford, 495 (1993).
- [36] K.J. Kretchner, C.H. Hammann et B. Fassbinder, *Electroanal. And Interf. Chem.*, **60**, 231, (1975).
- [37] G. Schmitt et B. Olbertz, *Werkstoffe und Korrosion*, **29**, 451, (1978).
- [38] N. S. Rawat, G. Udayabhanu et R. K. Arora, *Trans. Seast*, **20**, 63(1985)
- [39] A. Kozłowska, H. Kryszczyńska, E. Radomska et S. Włodarczyk, *Powłoki Onchr.*, **14**, 8 (1986).
- [40] T. Das, *Metalloberfläche*, **41**, 465 (1987).
- [41] B. Skorupska, M. Studnicki et J. Leskiewicz, *Ochr. Prized, Korz*, **29**, 231 (1986).
- [42] S. L. Granese et B. M. Rosales, 10<sup>th</sup> International Congress on Mettalic Corrosion, Madras, India, 3, 2733 (1987).
- [43] W. Machu, 3<sup>rd</sup> European Symposium on Corrosion Inhibitors, *Ann. Univ. Ferrara, Italy*, 107 (1971).
- [44] N. Harekerman et R. M. Hurd, 1<sup>st</sup> International Congress on Mettalic Corrosion, Butterworths, London, 166 (1962).
- [45] B. Sathianandan, K. Balakrishan et N. Subramanyan, *Bri. Corros. J.*, **5**, 270 (1970).
- [46] P. N. G. Shankar et K. I. Vasu, *J. Electrochem. Soc. India*, **32**, 47 (1983).
- [47] K. Shekhter, N. Likhonya, V. Kollot et E. Tamilets, *T. Tallin, Politekh. Inst.*, **542**, 95 (1983).
- [48] A. G. Alshkel, M. Hefny, A. R. Ismail et M. A. El-basiony, *Corros. Prev. & Cont.*, **34**, 155 (1987).
- [49] R. L. Every et O. L. Riggs, *Mat. Prot.*, **3**, 46 (1964).
- [50] F. Zucchi et G. Trabanelli, 7<sup>th</sup> European Symposium on Corrosion Inhibitors, *Ann. Univ. Ferrara, Italy*, 330 (1990).

- [51] L. Elkadi, B. Mernari, M. Traisnel, F. Bentiss et M. Lagrenée, *Corros. Sci.*, **42**, 703 (2000).
- [52] F. Touham, A. Aouniti, Y. Abbed, B. Hammouti, S. Kertit et A. Ramdani, *Bull. Electrochem.*, **16**, 245 (2000).
- [53] E. Stupnisek-Lisac, M. Metikos-Hukovic, D. Lenticic, J. Vorkapic-Furac et K. Berkovic, *Corrosion*, **48**, 924 (1992).
- [54] E. E. El-Sherbini, *Mater.Chem. Phys.*, **61**, 223 (1999).
- [55] A. M. S. Abdennanbi, A. I. Abdulhadi et S. T. Abu-orabi, *Corros. Sci.*, **38**, 1791 (1996).
- [56] M. A. Quraishi, et Dnish Jamal, *J. Appl. Electrochem.*, **32**, 425 (2002).
- [57] M. M. Osman, E. Khamis et A. Micheal, *Corros. Prev. & Cont.*, **41**, 60 (1994).
- [58] E. Stupnisek-Lisac et Z. Ademovic, 8<sup>th</sup> European Symposium on Corrosion Inhibitors, *Ann. Univ. Ferrara, Italy*, 10, 257 (1995).
- [59] F. Bentiss, M. Traisnel, M. Lagrenée, *Corros. Sci.*, **42**, 127 (2000).
- [60] S. S. Abd, El-Rehim, S. A. M. Refacy, F. Taha, M. B. Saleh et R. A. Ahmed, *J. Appl. Electrochem.*, **31**, 429 (2001).
- [61] M. A. Quraishi, M. A. W. Khan, D. Jamal, M. Ajmal, S. Muralidharan et S. V. K. Iyer, *J. Appl. Electrochem.*, **26**, 1253 (1996).
- [62] M. A. Quraishi, M. A. W. Khan, D. Jamal et M. Ajmal, *Trans. Indian Inst. Met.*, **51**, 431 (1998).
- [63] M. A. Quraishi, M. A. W. Khan, D. Jamal et M. Ajmal, S. Muralidharan et S. V. K. Iyer, *Bri. Corros. J.*, **32**, 72 (1997).
- [64] M. Ajmal, A. S. Mideen et M. A. Quraishi, *Corros. Sci.*, **36**, 79 (1994).
- [65] R. S. Chaudhary et A. Singh, *J. Electrochem. Soc. India*, **46**, 119 (1997).
- [66] F. Bentiss, M. Traisnel et M. Lagrenée, *J. Appl. Electrochem.*, **31**, 41 (2001).
- [67] A. Caprani, I. Epelboin, Ph, Morel et H. Takenouti, 5<sup>th</sup> European Symposium on Corrosion Inhibitors, *Ann. Univ. Ferrara, Italy*, 517 (1975).
- [68] C. Gabrielli et M. Keddam, *Electrochimica Acta.*, **19**, 355 (1974).
- [69] C. Gabrielli, *Identification of Electrochemical Processes by Frequency Response Analysis*, Solartron Schlumberger, Paris, 1 (1980).
- [70] P. Delahay, *New Instrumental Methods in Electrochemistry*, Wiley-Interscience, New-York, (1954).
- [71] M. Sluyters-Rehbach et J.H. Sluyters, *J. Electroan. Chem.*, **4**, 1 (1970).
- [72] D.C. Grahame, *J. Electrochem. Soc.*, **99**, 370 (1952).
- [73] L. Pospisil et R. De Levie, *J. Electroanal. Chem.*, **22**, 227 (1969).

- [74] H. Moreira et R. De Levie, *J. Electroanal. Chem.*, **29**, 353 (1971).
- [75] F. Dabosi, C. Deslouis, M. Duprat et M. Keddam, *J. Electrochem. Soc.*, **130**, 761 (1983).
- [76] K. Hladky, L.M. Callow et J.L. Dawson, *Br. Corros. J.*, **15(1)**, 20 (1980).

**DEUXIEME CHAPITRE**

**SYNTHESE**

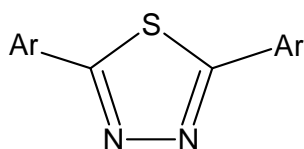
**DES 2,5-DIARYL-1,3,4-THIADIAZOLES ET  
DES POLYETHERS MACROCYCLIQUES CONTENANT UNE  
ENTITE 1,3,4-THIADIAZOLE**



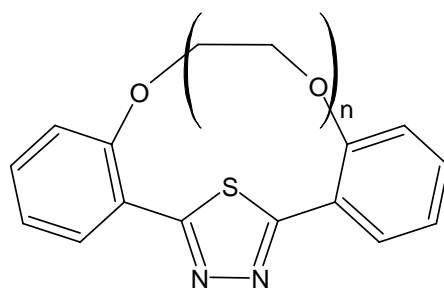
## II. SYNTHÈSE DES 2,5-DIARYL-1,3,4-THIADIAZOLES ET DES POLYETHERS MACROCYCLIQUES CONTENANT UNE ENTITÉ 1,3,4-THIADIAZOLE

Les inhibiteurs qui seront étudiés dans les chapitres suivants sont des 2,5-diaryl-1,3,4-thiadiazoles et des polyéthers macrocycliques. Notre recherche s'est orientée vers la synthèse des composés suivant

1- Des hétérocycles pentaatomiques aromatiques soufrés et azotés (1,3,4-thiadiazoles) diversement substitués. Ces substituants sont aromatiques; phényle diversement substitués ou hétérocycliques.



2- Des polyéthers macrocycliques contenant l'entité 1,3,4-thiadiazole.



$$n = 1, 2, 3, 4, 5$$

L'énergie nécessaire à l'obtention de ces composés, 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.

## II.1. IRRADIATION MICRO-ONDES

### II.1.1. Introduction

Depuis une vingtaine d'années, les 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 [1,2]. Cette technique par le chauffage interne qu'elle génère, permet une réduction importante des temps de réaction, une amélioration des rendements et une mise en œuvre simplifiée des réactions organiques.

### II.1.2. Appareillage

Le réacteur micro-ondes est constitué d'un magnétron, un guide d'onde et une cavité [3]. Les fours micro-ondes actuels sont classés en deux catégories:

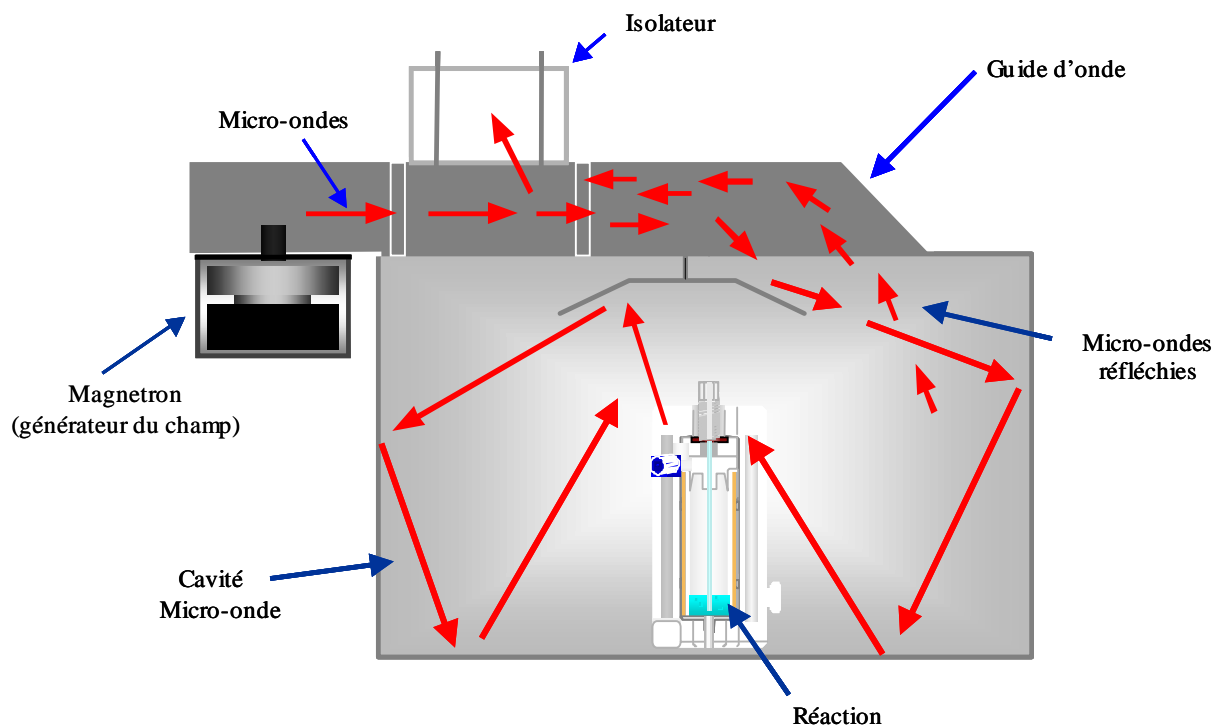
#### a. Les réacteurs multimodes

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.

#### b. 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.

L'appareil que nous avons utilisé pour la synthèse des nos inhibiteurs organiques est un four micro-ondes multimode **MARS5 XP-1500 PLUS**.



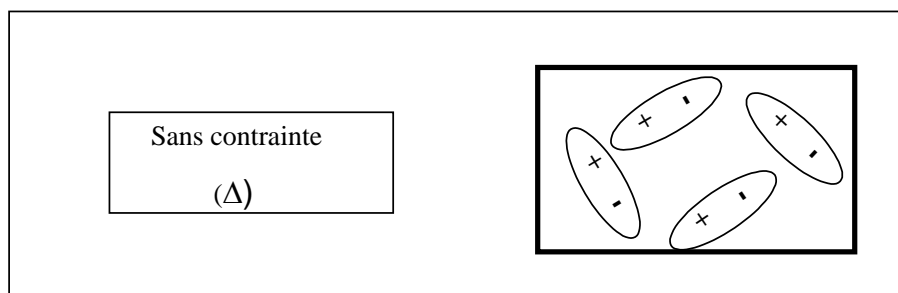
*Fig. 1. Représentation d'un multimode MARS5 XP-1500 PLUS.*

### II.1.3. Principe [3-6].

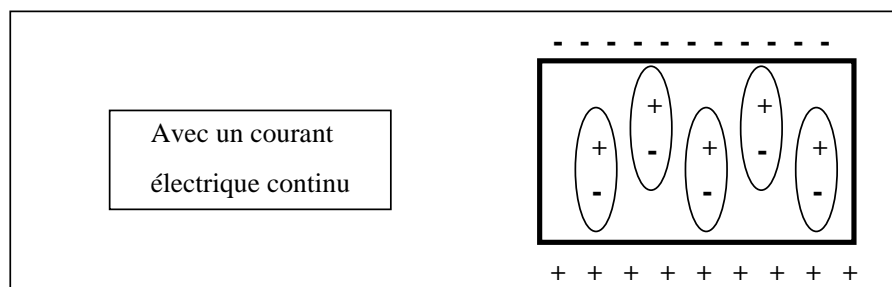
La région micro-ondes dans le spectre électromagnétique se situe entre 1 cm et 1 m. La fréquence  $\nu$  admise par la législation internationale pour les utilisations courantes est de 2,45 GHz (longueur d'onde  $\lambda$  de 12,2 cm) pour éviter les interférences avec les radars et les télécommunications.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

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

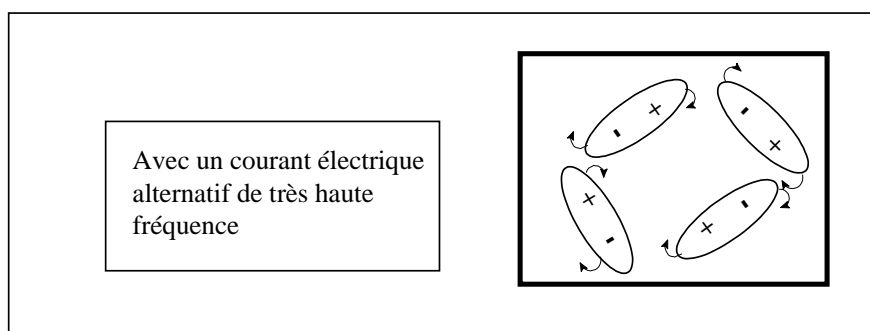
Le chauffage par micro-ondes ne génère pas l'énergie nécessaire dans les réactions chimiques qui est de l'ordre de la centaine de  $\text{KJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  pour les plus courantes. L'effet thermique associé aux micro-ondes est essentiellement dû à la polarisation diélectrique. Le rayonnement 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.



Par contre, elle tend à aligner son dipôle avec le champ électrique appliqué. Il s'agit du phénomène de la polarisation dipolaire.



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. 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  $10^\circ\text{C/s}$ ).



La répartition finale de température est plus régulière qu'en chauffage classique.

#### II.I.4. Synthèse organique assistée par micro-ondes [3,4].

Deux types de réactions peuvent être conduits sous irradiation micro-ondes :

##### a. 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.

***Exemple 1: Mesure de la température d'échantillon de 50 mL après irradiation d'une minute sous une puissance de 600W [7]***

Solvant	Température Atteinte (°C)	Point d'ébullition (°C)
Hexane	25	68
Tétrachlorure de carbone	28	77
Ethanol	78	78
Eau	81	100
Pentan-1-ol	106	137
Acide acétique	110	119
Diméthylformamide	131	153

Sous irradiation micro-ondes, de nombreux solvants atteignent des températures supérieures à leur point d'ébullition. Il s'agit du phénomène de sur-ébullition.

***Exemple 2: Température d'échantillon et sur-ébullition de quelques solvants usuels [8]***

Solvant	Point d'ébullition Dans les conditions normales (°C)	Point d'ébullition sous micro-ondes (°C)
Eau	100	105
Méthanol	65	84
Éthylène glycol	196	216
Acétone	56	89
Ether diéthylique	35	60
Tétrahydrofurane	67	103
Acétonitrille	82	120

Ce phénomène de sur-ébullition serait responsable de l'élévation des rendements de certaines réactions organiques [9].

## **b. Les réactions sans solvant**

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.

### **II.1.5. Conclusion**

Les micro-ondes présentent 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 hétérocyclique procédant avec ou sans solvant tel que les 1,2,4-triazoles [10,11], les 1,3,4-oxadiazoles [12] et les 1,3,4-thiadiazoles [13].

## **II.2. SYNTHÈSE DES 2,5-DIARYL-1,3,4-THIADIAZOLES**

Des synthèses organiques par chauffage thermique et sous irradiation micro-ondes ont été effectués pour obtenir des molécules hétérocycliques qui peuvent être employées comme des inhibiteurs de corrosion [14-17] et qui peuvent montrer des propriétés antibactériennes [18, 19].

### **II.2.1. Classification**

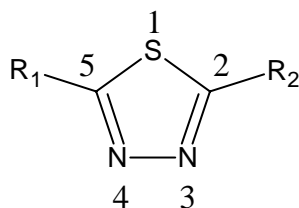
Il existe quatre types de thiadiazoles :

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

- les 1,3,4-thiadiazoles.

### II.2.2. Nomenclature des 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.

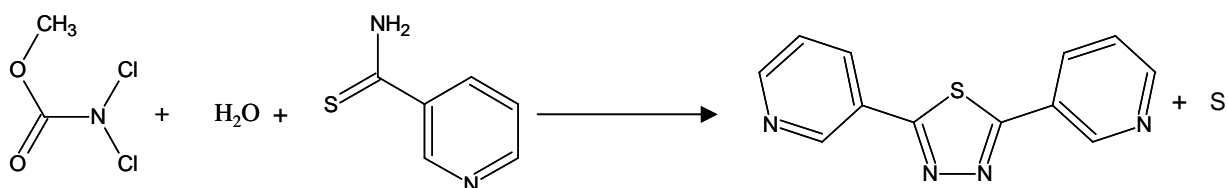


### II.2.3. Etude bibliographique

Les systèmes hétérocycliques contenant le benzothiazole ou le thiadiazole n'ont cessé d'attirer l'attention des chercheurs [20-24]. Les 1,3,4-thiadiazoles sont réputés pour leurs propriétés antifongiques [25], antibactériennes [26] et inhibitrices d'enzymes [27] ou encore inhibitrices de corrosion [14-17]. Il existe de nombreuses méthodes de synthèses pour ces systèmes hétérocycliques.

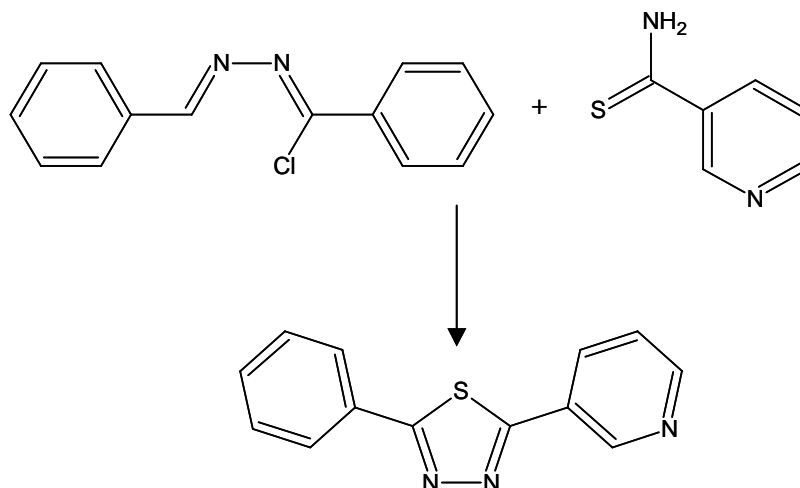
#### II.2.3.1. Réaction de Chabrier et al. [28]

La réaction se fait en milieu aqueux avec la thionicotinamide ou la thiobenzamide, ici le dichlorocarbamate a un rôle d'oxydant. Au cours de la formation du produit il y a précipitation du soufre qu'est éliminé par filtration.



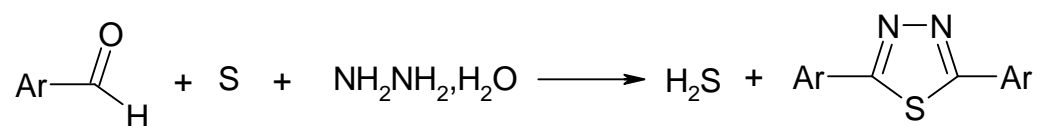
#### II.2.3.2. A partir du thionicotinamide et chlorure de N'-benzylidène-benzohydrazonoyle [29]

Des 2,5-diaryl-1,3,4-thiadiazoles sont synthétisés par réaction de la thionicotinamide avec le chlorure de N'-benzylidène-benzohydrazonoyle.



#### II.2.3.4. Par réaction d'un aldéhyde aromatique avec l'hydrazine [30]

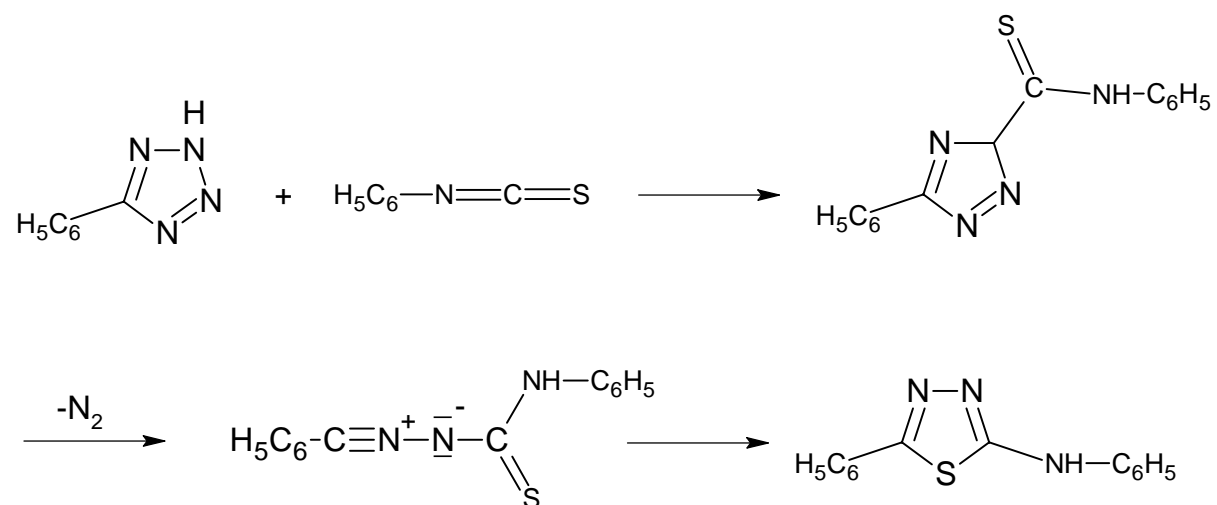
Cette réaction est applicable pour de nombreux substituants aromatiques.



#### II.2.3.3. Par réaction des tétrazoles [31]

##### a) Réaction avec l'isothiocyanate de phényl

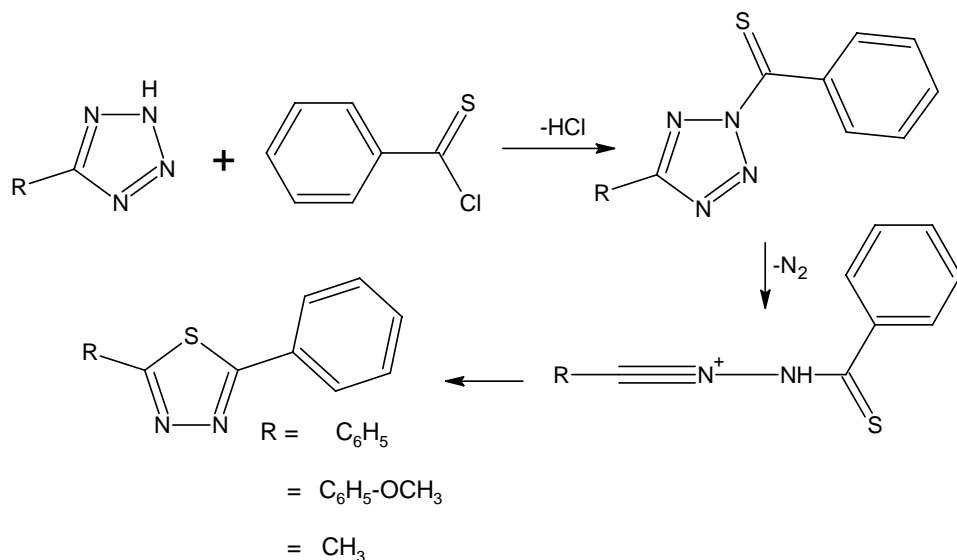
Le 2-phényl-5-phénylamino-1,3,4-thiadiazole est synthétisé par réaction du 5-phényl-tétrazole avec l'isothiocyanate de phényl.





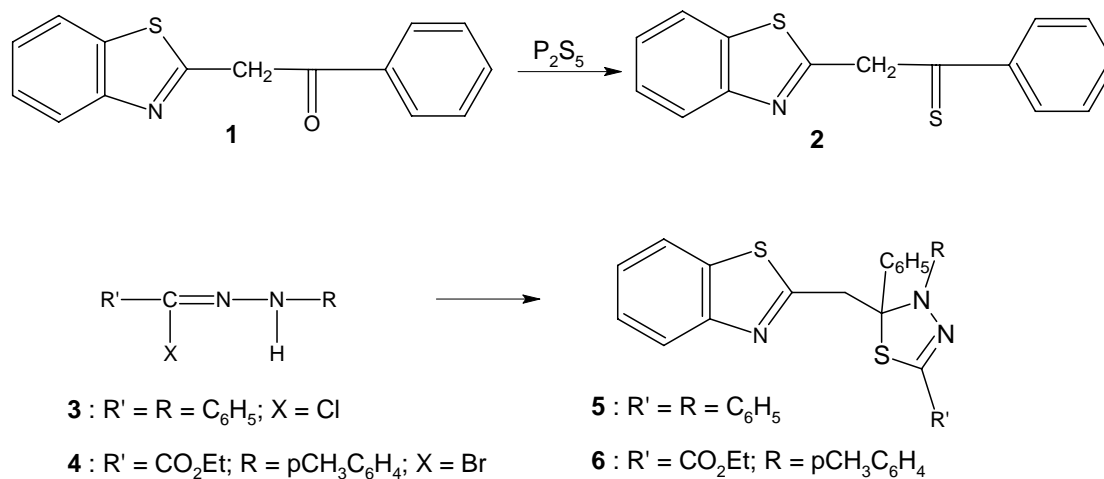
### b) Réaction avec le chlorure de l'acide thiobenzoïque

Les 2-phényl-5-alkyl-1,3,4-thiadiazoles sont synthétisés par réaction du 2-phényl-5-alkyl-tétrazole avec le chlorure de l'acide thiobenzoïque au reflux de la pyridine.



### II.2.3.5. Par réaction de 2-phényl-1,3-benzothiazole avec les nitrilimines [32]

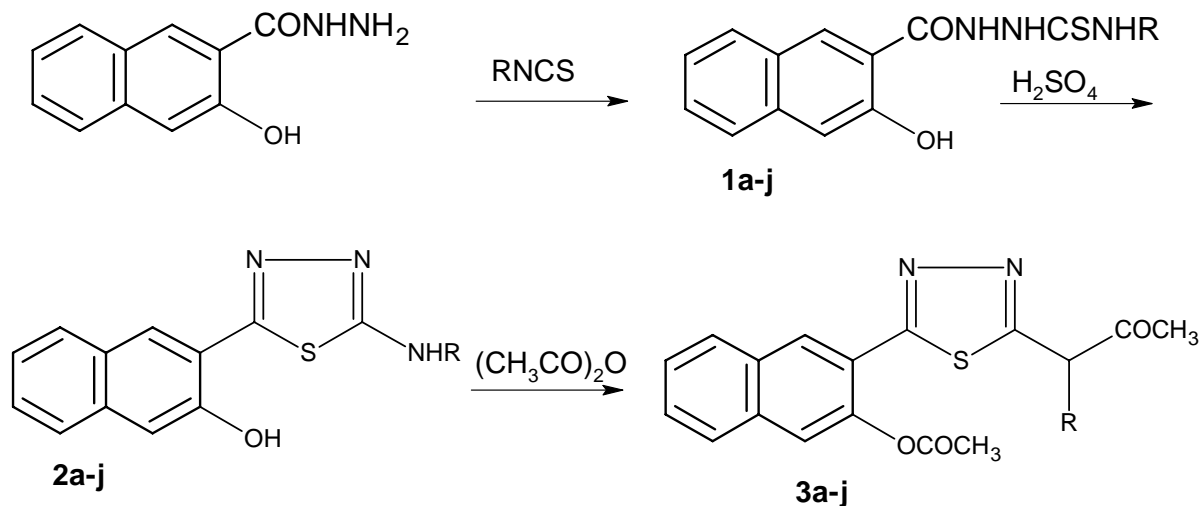
Les 1,3,4-thiadiazoles **5** et **6** sont préparés par condensation des dipôles 1,3 dérivés des nitrilimines **3** et **4** avec le 2-phényl-thioacyl-1,3-benzothiazole **2**, obtenu par action du pentasulfure de phosphore sur le 2-phényl-1,3-benzothiazole **1** au reflux de la pyridine.



### II.2.3.6. Par cyclisation des thiosemicarbazides [33]

Ces composés sont synthétisés selon le schéma ci-après. D'abord, les 1,3,4 thiadiazoles **2a-j** sont préparés par cyclisation des thiosemicarbazides **1a-j** en milieu acide, qui ont été

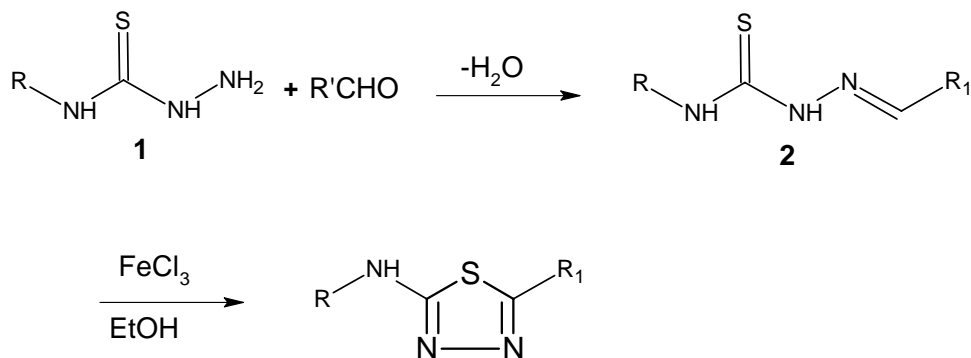
obtenus par condensation de l'hydrazide de l'acide 3-hydroxy-2-naphthoïque avec les isothiocyanates d'alkyl ou d'aryl. L'acétylation de la fonction phénol conduit aux composés **3a-j**.



R: éthyl (a), phénéthyl (b), phényl (c), p-bromophényl (d), p-chlorophényl (e), p-fluorophényl (f), m-fluorophényl (g), p-méthoxyphényl (h), p-méthylphényl (i), m-trifluorométhylphényl (j).

### II.2.3.7. Par réaction des thiosemi-carbazides avec des aldéhydes [34]

Les 1,3,4-thiadiazoles substitués sont préparés par réaction des thiosemi-carbazides substitués **1** avec des aldéhydes pour donner les thiosemi-carbazones substitués **2**. La cyclisation du composé **2** peut être réalisée à l'aide de chlorure de fer (III).



## II.2.4. Partie expérimentale

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-onde.

### II.2.4.1. Mode opératoire

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 1 [31]. Après refroidissement, l'éthanol est éliminé du mélange réactionnel par évaporation sous pression réduite.

Deux modes de traitements sont utilisés :

#### 1- Les 2,5-diary-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.

#### 2- Les 2,5-diary-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.

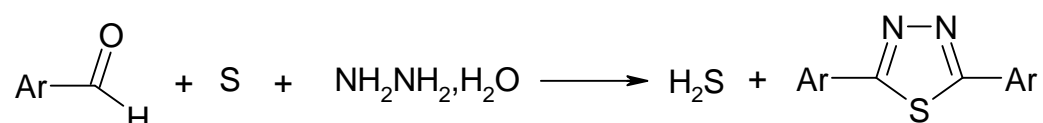


Schéma 1

**1, 2a** Ar = 2-HOC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>

**b** Ar = 3-HOC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>

**c** Ar = 4-HOC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>

**d** Ar = 3,4-HOC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>

**e** Ar = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>

**f** Ar = 2-CH<sub>3</sub>OC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>

**g** Ar = 3-CH<sub>3</sub>OC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>

**h** Ar = 4-CH<sub>3</sub>OC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>

**1, 2i** Ar = 4-(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>NC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>

**j** Ar = 4-CH<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>

**k** Ar = 4-ClC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>

**l** Ar = 2-pyridyl

**m** Ar = 3-pyridyl

**n** Ar = 4-pyridyl

**o** Ar = 2-thienyl

**p** Ar = 3-thienyl

Pour la synthèse sous irradiation micro-ondes, le même mélange est préparé dans un réacteur cylindrique en fluoropolymère placé dans l'appareil (MARS5 XP-1500 PLUS) et irradié pendant 1 h (300 W) à 150°C sous pression (Fig. 2). Les rendements, les points de fusion, les analyses élémentaires et les données spectroscopiques des thiadiazoles **2a-p** sont donnés dans les tableaux 1-4 [35].

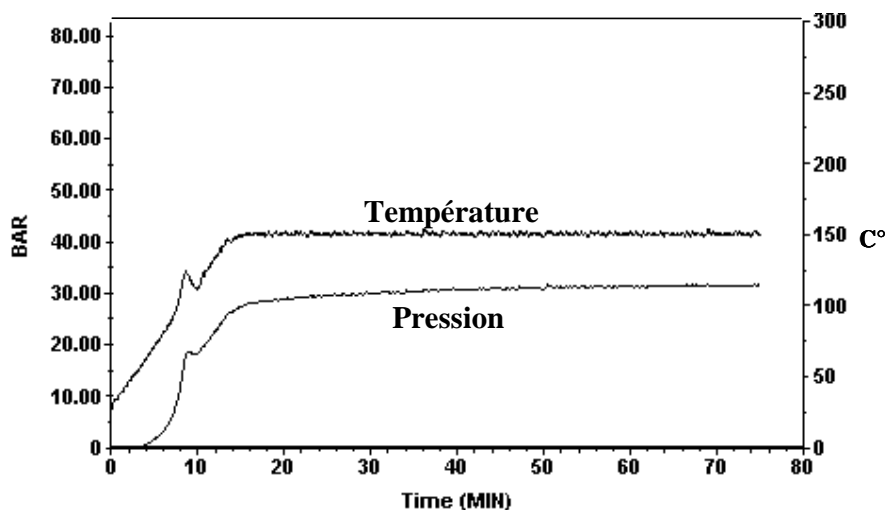


Fig. 2. Evolution de la température et de la pression au cours de la réaction sous irradiation micro-ondes.

Le mécanisme réactionnel proposé pour cette réaction est décrit dans le schéma 2. 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 H<sub>2</sub>S conduit au tétrahydrothiadiazole. Ce tétrahydrothiadiazole est déshydrogéné en présence de soufre conduisant ainsi au thiadiazole disubstitué.

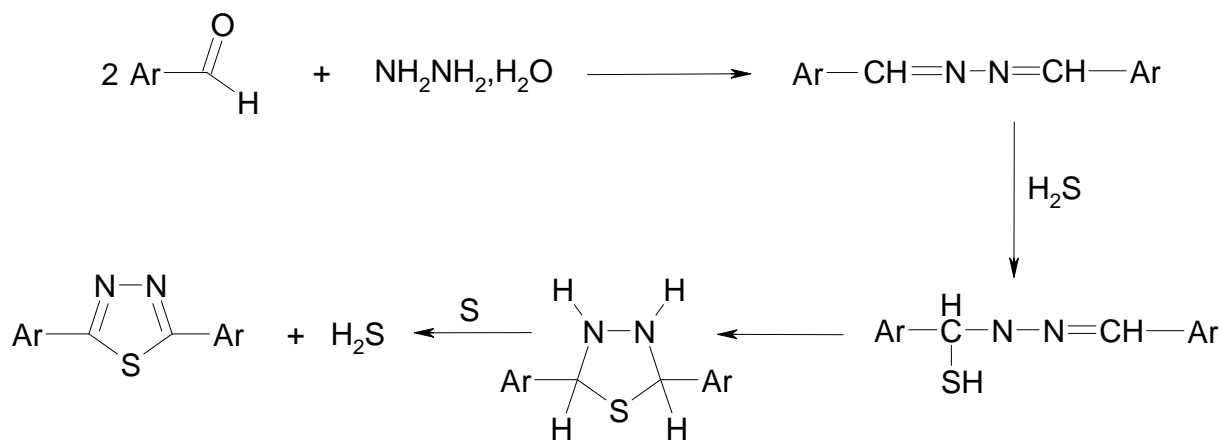
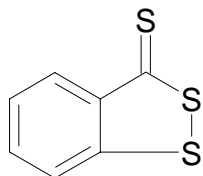


Schéma 2

Lorsque la benzalazine est mise en réaction avec  $H_2S$  (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  $H_2S$  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 **1** [30].



**1**

#### II.2.4.2. Résultats et discussions

Les points de fusion sont déterminés en tubes capillaires à l'aide d'un appareil Electrothermal IA 9000. Les spectres R.M.N.  $^1H$  et  $^{13}C$  sont enregistrés dans le DMSO- $d_6$  sur un appareil Bruker F.T. AC 200 ; les déplacements chimiques ( $\delta$ ) 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).

Dans les deux cas de synthèse, les thiadiazoles ont été isolés avec de meilleurs rendements que ceux reportés dans la littérature. 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 (Tableau 1). Les données R.M.N.  $^1H$  et  $^{13}C$  sont données dans les tableaux 3 et 4. 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 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.

*Tableau 1. 2,5-diaryl-1,3,4-thiadiazoles 2a-p*

Composé	Ar	Rdt%	Rdt%	Rdt Lit	F	F Lit	m/z	Réf.
No.		MW	Autocl.	%	°C	°C	(M + 1)	
<b>2a</b>	2-HOC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	83,7	83	82	230-231	231-232	271	[30]
<b>2b</b>	3-HOC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	97	93		273-274		271	
<b>2c</b>	4-HOC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	97,4	96	96,2	308-309	307-308	271	
<b>2d</b>	3,4-HOC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	94	91		318 dec.		303	[30]
<b>2e</b>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	89	87	86	143-144	143-144	239	[30]
<b>2f</b>	2-CH <sub>3</sub> OC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	87			305 dec		299	
<b>2g</b>	3-CH <sub>3</sub> OC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	94	92	91,2	90-91	89-90	299	[30]
<b>2h</b>	4-CH <sub>3</sub> OC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	92	90	91,7	171,5-172	171-172	299	[30]
<b>2i</b>	4-(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> NC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	76		72	289-290	290-292	325	[30]
<b>2j</b>	4-CH <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	94,2	92	91	163-164	162-163	267	[30]
<b>2k</b>	4-ClC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	94		92,2	224-225	224-225	308	[30]
<b>2l</b>	2-pyridyl	80	76		218-219		241	
<b>2m</b>	3-pyridyl	83	80		222-223		241	
<b>2n</b>	4-pyridyl	82	81		239-240		241	
<b>2o</b>	2-thienyl	75	73		158-159		251	
<b>2p</b>	3-thienyl	78	77		170,5-171		251	

*Tableau 2. Analyses élémentaires de 2a-p*

Composé No.	Formule brute	% Calculé				% Mesuré			
		C	H	N	S	C	H	N	S
2a	C <sub>14</sub> H <sub>10</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> S	62,22	3,70	10,37	11,85	62,10	3,55	10,26	11,94
2b	C <sub>14</sub> H <sub>10</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> S	62,22	3,70	10,37	11,85	62,12	3,50	10,18	11,71
2c	C <sub>14</sub> H <sub>10</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> S	62,22	3,70	10,37	11,85	62,30	3,85	10,48	11,93
2d	C <sub>14</sub> H <sub>10</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub> S	55,62	3,31	9,27	10,59	55,81	3,25	10,71	9,47
2e	C <sub>14</sub> H <sub>10</sub> N <sub>2</sub> S	70,58	4,20	11,76	13,44	70,72	4,16	11,82	13,53
2f	C <sub>16</sub> H <sub>14</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> S	64,42	4,69	9,39	10,73	64,57	4,45	9,59	10,71
2g	C <sub>16</sub> H <sub>14</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> S	64,42	4,69	9,39	10,73	64,61	4,52	9,52	10,68
2h	C <sub>16</sub> H <sub>14</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> S	64,42	4,69	9,39	10,73	64,58	4,48	9,53	10,66
2i	C <sub>18</sub> H <sub>20</sub> N <sub>4</sub> S	66,60	6,17	17,28	9,87	66,73	6,09	17,40	10,02
2j	C <sub>16</sub> H <sub>14</sub> N <sub>2</sub> S	72,18	5,26	10,52	12,03	72,26	5,24	10,35	12,20
2k	C <sub>14</sub> H <sub>8</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>2</sub> S	54,73	2,60	9,12	10,42	54,82	2,42	9,31	10,59
2l	C <sub>12</sub> H <sub>8</sub> N <sub>4</sub> S	60,00	3,33	23,33	13,33	60,13	3,22	23,41	13,45
2m	C <sub>12</sub> H <sub>8</sub> N <sub>4</sub> S	60,00	3,33	23,33	13,33	60,09	3,26	23,45	13,41
2n	C <sub>12</sub> H <sub>8</sub> N <sub>4</sub> S	60,00	3,33	23,33	13,33	60,12	3,23	23,48	13,47
2o	C <sub>10</sub> H <sub>6</sub> N <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	48,00	2,40	11,20	38,40	48,11	2,35	11,25	38,56
2p	C <sub>10</sub> H <sub>6</sub> N <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	48,00	2,40	11,20	38,40	48,08	2,43	11,17	38,49

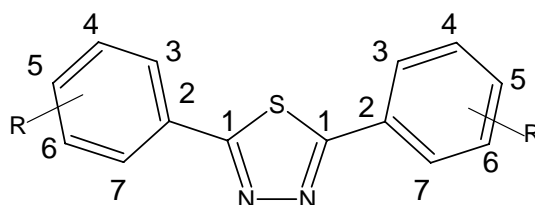
**Tableau 3. Les données de R.M.N.  $^1\text{H}$  (valeurs de  $\delta$ , dimethyl- $d_6$  sulfoxide) pour les 2,5-diaryl-1,3,4-thiadiazoles 2a-p**

Composé No.	Signal aromatique	Substituant
2a	7,02 (t, J = 7,2 Hz, 2H); 7,09 (d, J = 8,06 Hz, 2H), 7,39 (t, J = 7,08 Hz, 2H); 8,25 (d, J = 7,33 Hz, 2H)	11,31 (s, 2H) OH
2b	6,96-7,00 (m, 2H); 7,41-7,42 (m, 6H)	9,97 (s, 2H) OH
2c	6,95 (d, J = 8,79 Hz, 4H); 7,81 (d, J = 8,54 Hz, 4H)	10,41 (s, 2H) OH
2d	6,88 (d, J = 8,06 Hz, 2H); 7,25 (d, J = 8,06 Hz, 2H); 7,41 (s, 2H)	9,60 (s, 4H) OH
2e	7,58-7,61 (m, 6H); 8,00-8,05 (m, 4H)	—
2f	6,91 (d, J = 7,32 Hz, 2H); 7,00 (t, J = 8,24 Hz, 2H); 7,16 (d, J = 7,33 Hz, 2H); 7,29 (t, J = 7,78 Hz, 2H)	3,78 (s, 6H) OCH <sub>3</sub>
2g	7,16 (d, J = 7,63 Hz, 2H); 7,45-7,59 (m, 6H)	3,85 (s, 6H) OCH <sub>3</sub>
2h	7,13 (d, J = 8,54 Hz, 4H); 7,94 (d, J = 8,54 Hz, 4H)	3,85 (s, 6H) OCH <sub>3</sub>
2i	6,82 (d, J = 8,54 Hz, 4H); 7,76 (d, J = 8,54 Hz, 4H)	3,01 (s, 12H) CH <sub>3</sub>
2j	7,32 (d, J = 7,94 Hz, 4H); 7,84 (d, J = 7,94 Hz, 4H)	2,37 (s, 6H) CH <sub>3</sub>
2k	7,69 (d, J = 7,82 Hz, 4H); 8,05 (d, J = 7,82 Hz, 4H);	—
2l	7,62 (d, J = 6,1 Hz, 2H); 8,07 (d, J = 7,78 Hz, 2H) 8,34 (t, J = 7,92 Hz, 2H); 8,76 (t, J = 3,96 Hz, 2H)	—
2m	7,65 (t, J = 4,85 Hz, 2H); 8,44 (d, J = 7,82 Hz, 2H); 8,79 (d, J = 7,82 Hz, 2H); 9,22 (s, 2H)	—
2n	8,02 (d, J = 6,4 Hz, 4H); 8,84 (d, J = 6,4 Hz, 4H)	—
2o	7,27 (t, J = 4,42 Hz, 2H); 7,81 (d, J = 3,67 Hz, 2H); 7,88 (d, J = 4,88 Hz, 2H)	—
2p	7,68 (d, J = 5,19 Hz, 2H); 7,80 (d, J = 5,19 Hz, 2H); 8,33 (s, 2H)	—



**Tableau 4. Les données de R.M.N.  $^{13}\text{C}$  (valeurs de  $\delta$  diméthyl- $d_6$  sulfoxyde) pour les 2,5-diaryl-1,3,4-thiadiazoles 2a-p**

Les formules des thiadiazoles avec les atomes numérotés sont données ci-dessous de façon à rencontrer le substituant ou l'hétéroatome le plus rapidement possible.



Composé								
No.	C <sub>1</sub>	C <sub>2</sub>	C <sub>3</sub>	C <sub>4</sub>	C <sub>5</sub>	C <sub>6</sub>	C <sub>7</sub>	Substituant
<b>2a</b>	163,12	116,49	154,74	116,80	131,87	119,66	127,65	—
<b>2b</b>	167,64	130,67	118,67	157,99	113,72	130,56	118,56	—
<b>2c</b>	166,55	120,63	129,20	116,18	160,28	116,18	129,20	—
<b>2d</b>	166,58	119,79	114,10	148,64	145,83	116,19	120,95	—
<b>2e</b>	167,72	131,45	127,64	129,46	129,51	129,46	127,64	—
<b>2f</b>	169,56	124,91	156,95	111,12	130,79	120,03	128,96	55,43
<b>2g</b>	167,63	130,64	130,73	159,73	117,35	112,28	120,15	55,40
<b>2h</b>	166,58	122,15	129,16	114,85	161,56	114,85	129,16	55,46
<b>2i</b>	168,52	127,54	126,09	114,15	151,85	114,15	126,09	39,68
<b>2j</b>	161,12	130,96	128,69	130,69	140,5	130,69	128,69	21,25
<b>2k</b>	166,91	129,59	128,20	129,35	136,15	129,35	128,20	—
<b>2l</b>	171,14	148,17	—	15030	126,22	138,02	120,56	—
<b>2m</b>	171,12	126,20	148,16	—	150,29	120,54	137,99	—
<b>2n</b>	170,23	137,27	122,76	152,22	—	152,22	122,76	—
<b>2o</b>	160,89	131,10	—	13069	128,67	130,94	—	—
<b>2p</b>	161,76	128,62	130,75	—	127,95	126,21	—	—

### **II.2.4.3. Conclusion**

Nous constatons qu'après 1 heure d'irradiation sous micro-ondes, les thiadiazoles sont obtenus avec de bons rendements et un bon état de pureté, cela est dû probablement à la polarité des réactifs alors que par chauffage classique, cette réaction a duré 12 heures. Les méthodes de synthèse des hétérocycles pentaatomiques décrites dans ce chapitre sont suffisamment générales pour pouvoir être appliquées à la préparation des inhibiteurs de corrosion qui seront testés dans la suite de ce travail comme inhibiteurs de corrosion. La facilité du mode opératoire, le faible coût des matières premières, les rendements élevés font que d'importantes quantités de produits peuvent être préparées. Le 2,5-bis(2-hydroxyphényl)-1,3,4-thiadiazole sera utilisé comme précurseur pour la synthèse des polyéthers macrocycliques contenant l'entité 1,3,4-thiadiazole.

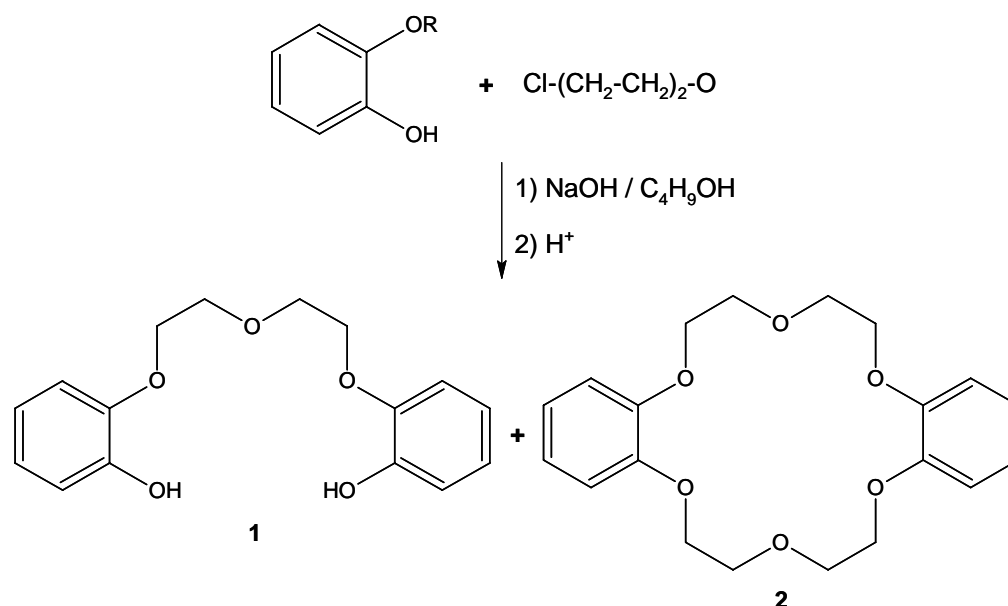
### II.3. SYNTHÈSE DES POLYETHERS MACROCYCLIQUES CONTENANT L'ENTITE THIADIAZOLE

Parmi les inhibiteurs pour solutions acides, on trouve un grand nombre de substances organiques différentes, notamment des molécules aromatiques et des macrocycles. Leur efficacité inhibitrice dépend, entre autre, de leur structure moléculaire, dans ce sens, nous nous sommes intéressés à la synthèse et l'étude électrochimique des macrocycles organiques inhibiteurs de la corrosion de l'acier en milieu acide, dans le but d'augmenter le pouvoir inhibiteur. Nous avons envisagé la synthèse de nouveaux dérivés macrocycliques contenant l'entité 1,3,4-thiadiazole par chauffage thermique et sous irradiation micro-onde.

#### II.3.1. Etude bibliographique

Nous rapportons dans ce paragraphe la synthèse de quelques polyéthers macrocycliques contenant les entités thiadiazole, triazole, oxadiazole décrites dans la littérature. 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-fereux ou simplement vis-à-vis de petites molécules, en font des réactifs de choix pour de multiples applications et nous nous proposons d'en faire un bref rappel.

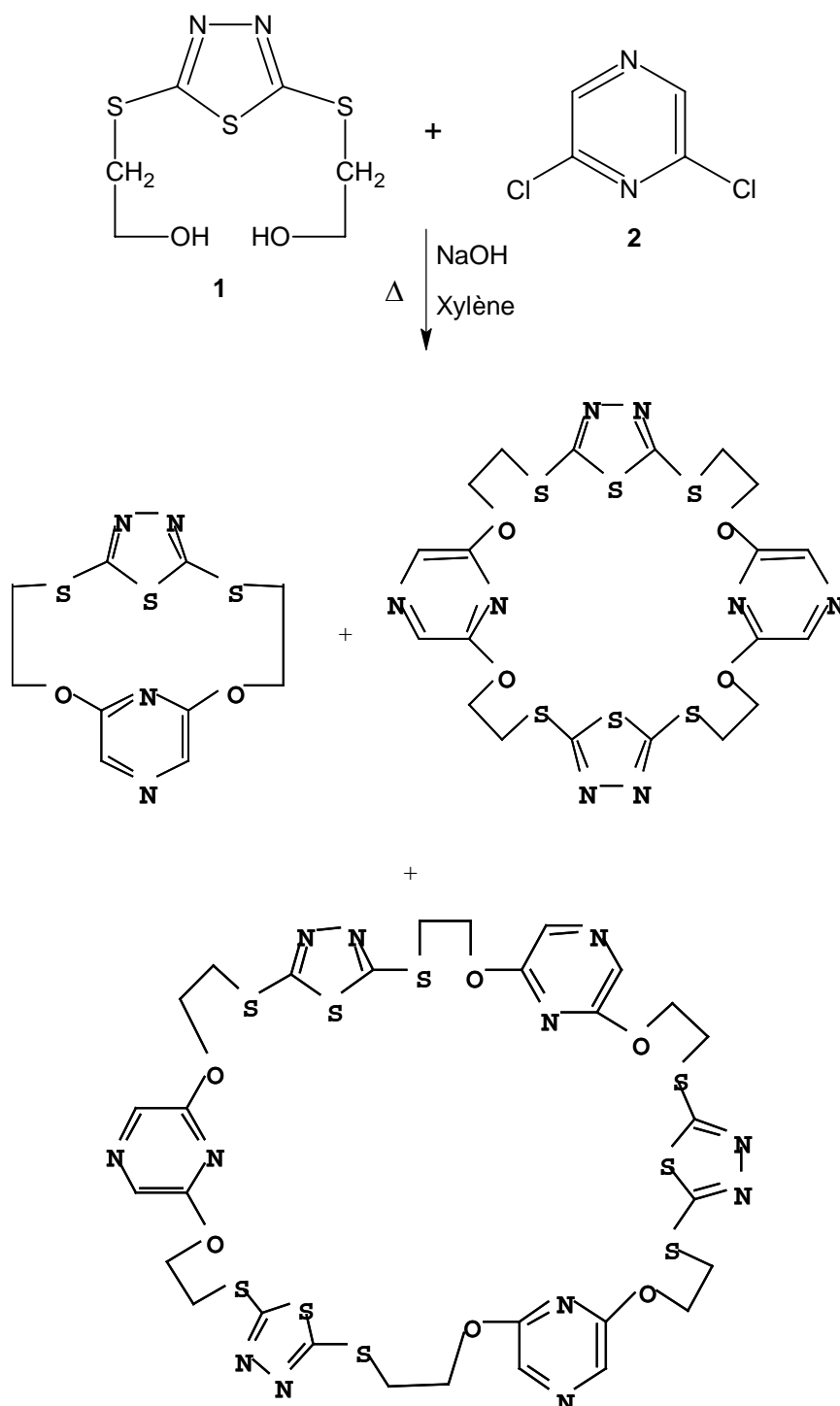
À l'origine de notre approche synthétique, Pedersen a publié la synthèse du dibenzo-18-crown 6 (**2**) comme sous-produit de la synthèse du bis-phénol **1** selon le schéma réactionnel suivant :



### II.3.1.2. Polyéthers macrocycliques contenant les entités 1,3,4-thiadiazole et pyrazole

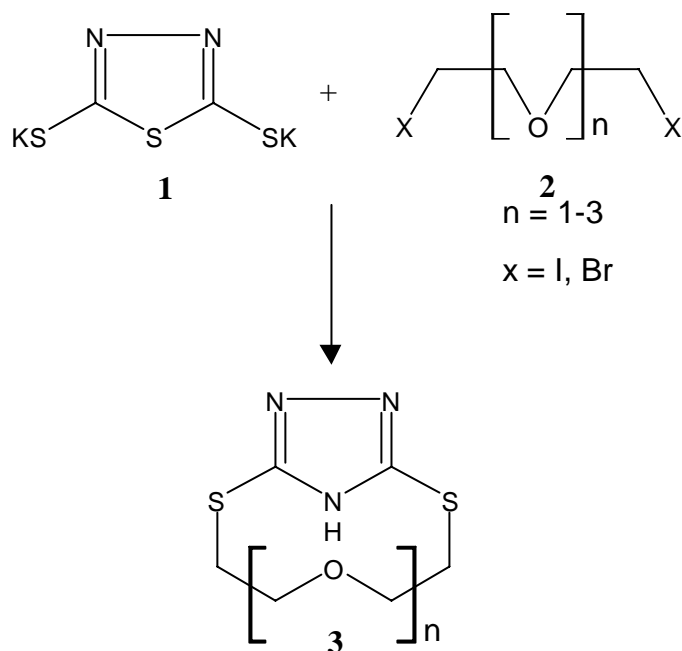
[36]

Ces molécules macrocycliques sont préparées par réaction de la 2,6-dichloropyrazine **2** avec le dianion du 2,5-bis[(2-hydroxyéthyl)thio]-1,3,4-thiadiazole **1** dans le xylène à reflux pendant 24 heures. Ces composés ont été séparés par colonne de silice avec des rendements médiocres



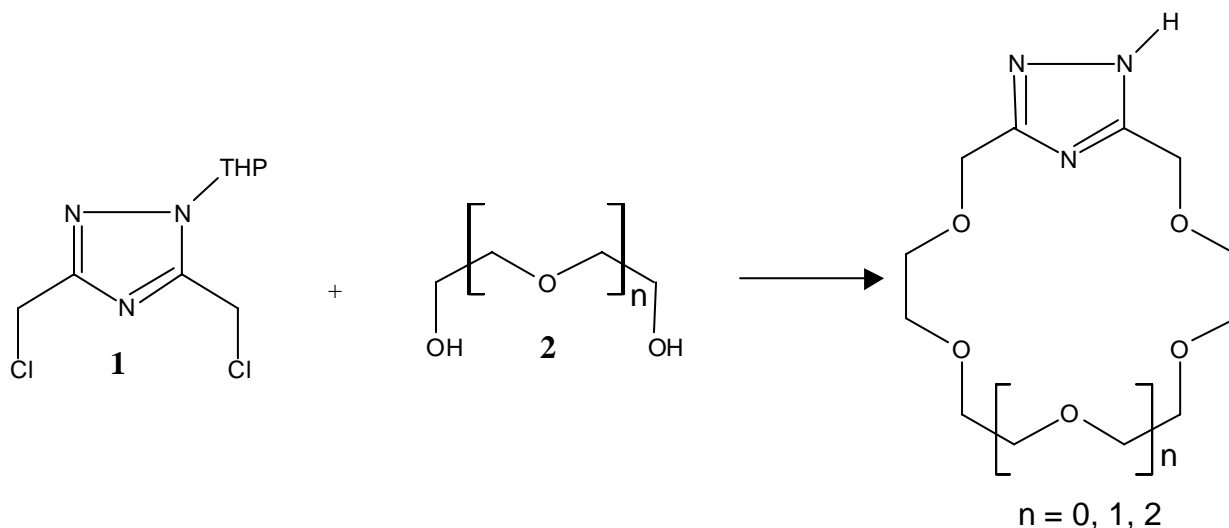
### II.3.1.1. Polyéthers macrocycliques contenant les entités 1,3,4-thiadiazolo et 1,3,4-thiadiazolinothia [37]

Ces macrocycliques **3** résultent de l'hétérocyclisation du 2,5-dimercapto-1,3,4-thiadiazole **1** avec les dihalogénures de l'éthylène ou des polyéthylènes glycols **2** au reflux de l'éthanol pendant 24 heures.

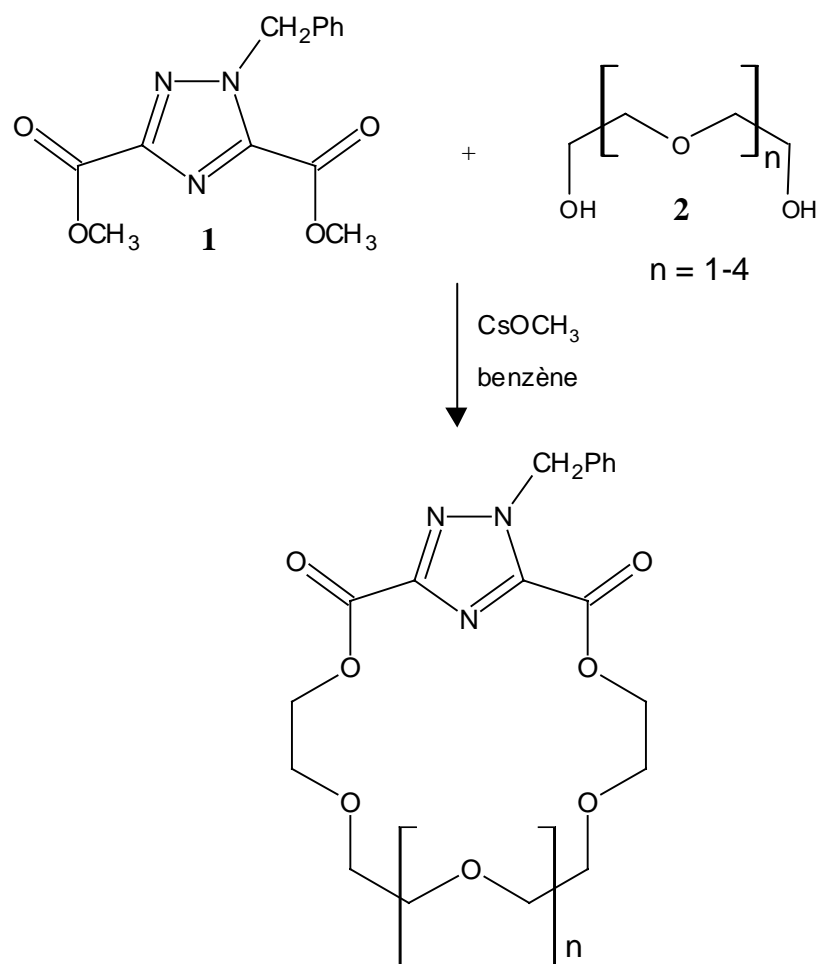


### II.3.1.3. Polyéthers macrocycliques contenant l'entité triazole [38].

Ces polyéthers macrocycliques contenant l'entité triazole sont préparés par réaction du 2,5-bis(chlorométhyl)-1-tétrahydro-2-pyranyl)-1H-1,2,4-triazole **1** avec l'éthylène ou les polyéthylènes glycols correspondants **2** dans le tétrahydrofurane (THF) à reflux pendant 24 heures, les rendements obtenus sont médiocres.

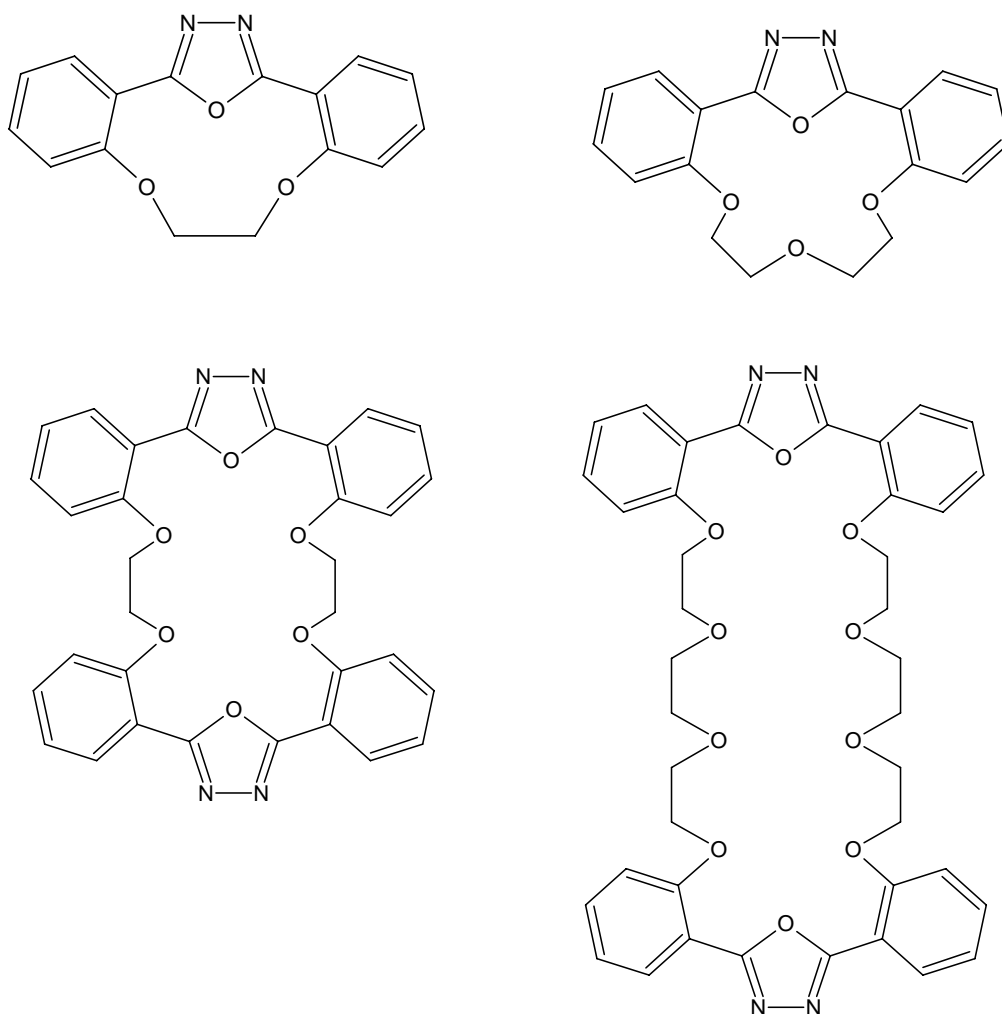


D'autres polyéthers macrocycliques contenant l'entité triazole sont préparés par réaction d'estérification de diméthyl ester **1** avec l'éthylène ou les polyéthylènes glycols correspondants **2** dans le benzène à reflux pendant 24 heures, le méthoxide de césium est utilisé comme catalyseur dans la réaction [39].



#### II.3.1.4. Polyéthers macrocycliques contenant l'entité oxadiazole [40,41]

Des polyéthers macrocycliques contenant l'entité 1,3,4-oxadiazole sont préparés par cyclisation du 2,5 bis(hydroxyphényl)-1,3,4-oxadiazole avec des dérivés halogènes issus de l'éthylène glycol ou polyéthylènes glycols correspondants. Ces réactions sont conduites à une température élevée ( $140^\circ\text{C}$ ) dans le DMF en présence de carbonate de potassium, les temps des réactions sont importants (36 à 60 heures) et les rendements obtenus sont médiocres.



### II.3.2. Partie expérimentale : synthèse des macrocycles

Une nouvelle voie de synthèse de macrocycles **2a-e** en une seule étape à l'aide de réactifs facilement accessibles a été mise au point [42]. 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). L'étape principale dans la synthèse est la réaction intramoléculaire de l'ion de phénolate produit par la réaction du carbonate de potassium anhydre avec le groupe hydroxyle attaché au substituant aromatique du thiadiazole.

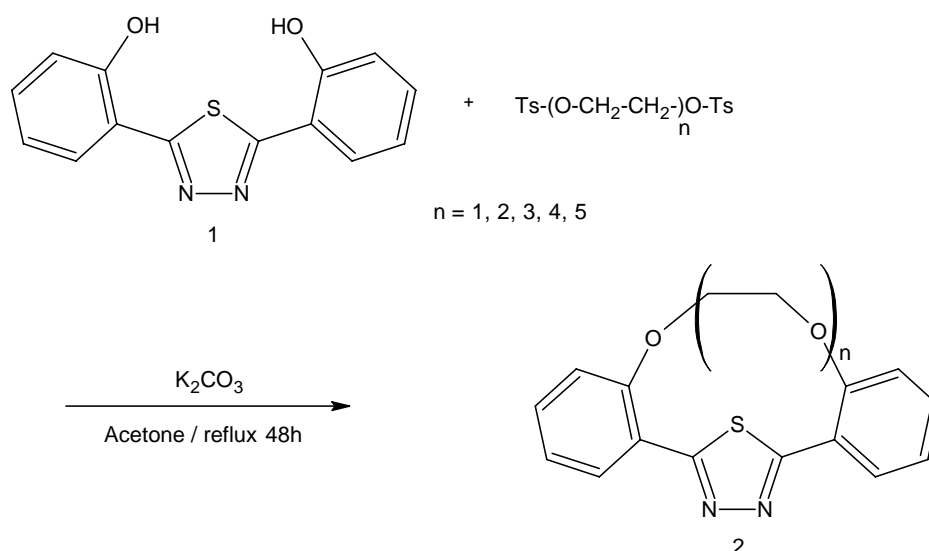
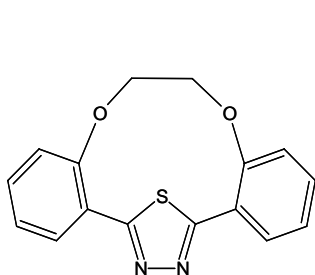


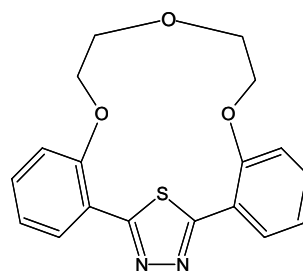
Schéma 3

La figure 3 montre la structure moléculaire de cinq composés macrocycliques synthétisés.



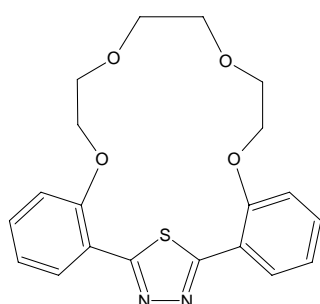
*2,3,8,9-Dibenzo-4,7-dioxa-13-thia-11,12-diazabicyclo[8.2.1]trideca-10,12-diene*

**2a**



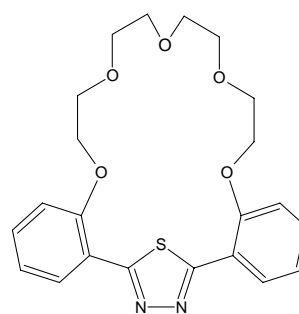
*2,3,11,12-Dibenzo-4,7,10-trioxa-16-thia-14,15-diazabicyclo[11.2.1]hexadeca-13,15-diene*

**2b**



*2,3,14,15-Dibenzo-4,7,10,13-tetraoxa-19-thia-17,18-diazabicyclo[14.2.1]nona deca-16,18-diene*

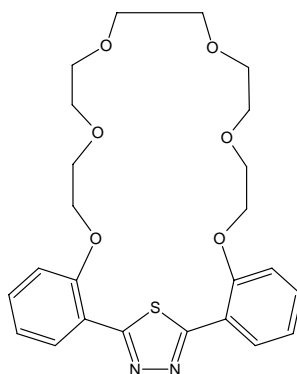
**2c**



*2,3,17,18-Dibenzo-4,7,10,13,16-pentaoxa-22-thia-20,21-diazabicyclo[17.2.1]docosa-19,21-diene*

**2d**

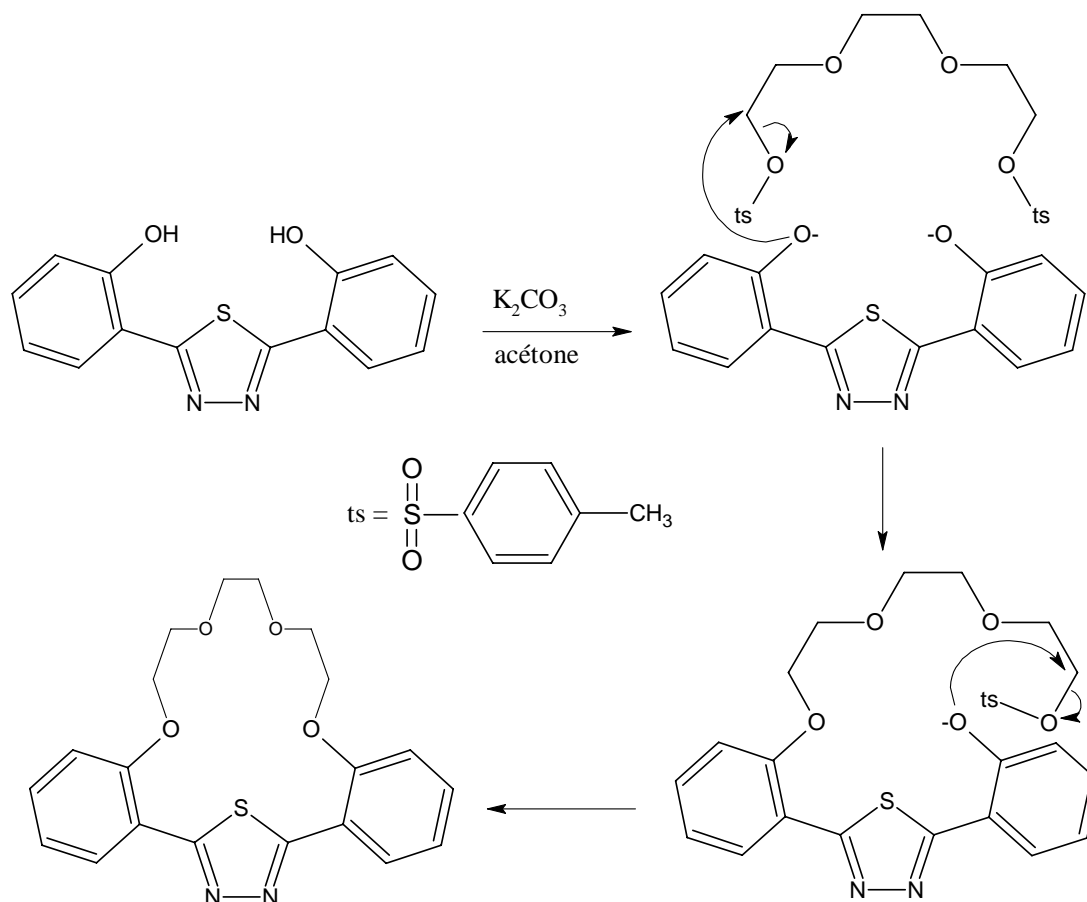




*2,3,20,21-Dibenzo-4,7,10,13,16,19-hexaoxa-25-thia-23,24-diazabicyclo[20.2.1]pentacoza-21,24-diene*  
**2e**

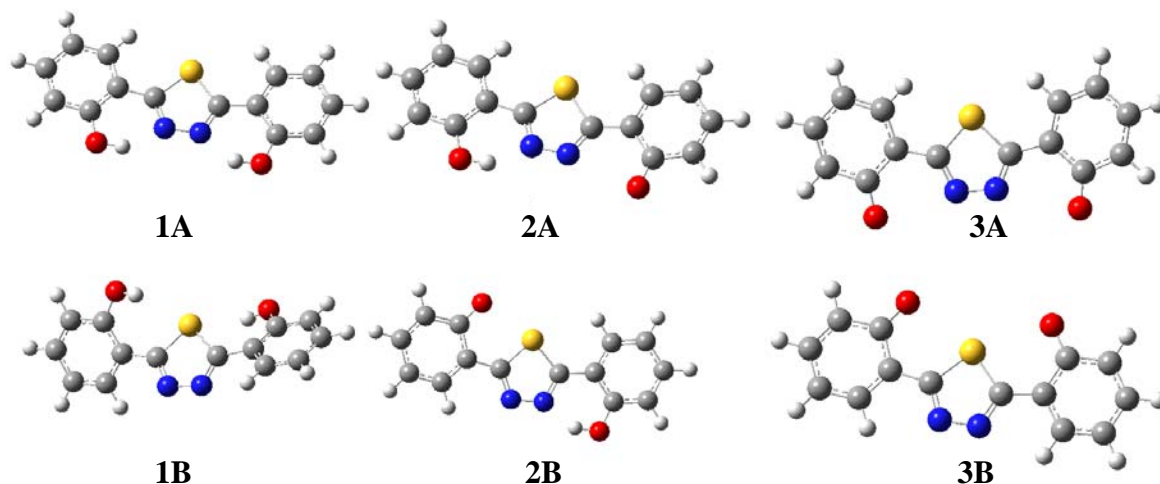
**Fig. 3.** Structure moléculaire de macrocycles contenant l'entité 1,3,4-thiadiazole.

Le mécanisme réactionnel proposé pour cette réaction est décrit dans le schéma 4 pour le macrocycle **2c**. Cette réaction est une substitution nucléophile (SN):  $K_2CO_3$  arrache les protons portés par le phénolate; le phénolate joue le rôle de nucléophile et réagit avec les tosylates.



**Schéma 4**

Afin de comprendre le mécanisme de la réaction  $S_N$  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 pour différentes conformations du 2,5-bis(2-hydroxyphényl)-1,3,4-thiadiazole, sous vide et en solution dans l'acétonitrile en utilisant la méthode de PCM.



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

Les résultats sont analysés à partir de l'énergie calculée pour chaque conformation de la molécule. La réaction a lieu en milieu basique pour permettre la déprotonation du groupe OH. Les valeurs des énergies sont données dans le tableau 5. Pour les espèces protonnées, les conformations les plus stables résultent de la stabilisation de la structure par la liaison hydrogène résultant de la position du groupe OH près de l'atome d'azote du cycle aromatique (conformation **1A**) comparé à la position des groupes OH près de l'atome du soufre (conformation **1B**). Cette stabilisation permet à la conformation **1A** d'avoir une énergie de 19,2 kcal/mol dans le vide et 14,65 kcal/mol dans le solvant, inférieure à celle de la conformation **1B**. La structure intermédiaire **2B** (9,4 kcal/mol) est plus stable que la structure **2A**. 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, l'énergie des deux conformations a été calculée (structure **2A** et **2B**). Il s'est avéré que la structure la plus stable est **2B**, indiquant que, 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 kcal/mol et 8,27 kcal/mol dans le solvant, inférieure à celle de la structure **2A**. De plus un autre facteur à prendre en compte, est la valeur de l'enthalpie de la déprotonation de la structure **1A** dans le solvant, la conformation la plus stable parce qu'elle est stabilisée par la liaison hydrogène menant à la structure monoanionique **2B**, cette valeur est égale à 295,2 kcal/mol alors que l'énergie libre à 298 K est de l'ordre de 294,8 kcal/mol indiquant une faible contribution entropique. Ces valeurs expliquent que la déprotonation se produit non seulement avec l'augmentation du pH dans des conditions expérimentales, mais également en raison de chauffage du système pour augmenter la contribution entropique. De la même manière la déprotonation du deuxième OH mène à une structure la plus stable impliquant la rotation du deuxième atome d'oxygène vers l'atome de soufre (structure **3B**), avec une différence d'énergie de 10,02 kcal/mol dans le vide et de 1,15 kcal/mol dans le solvant et avec une enthalpie de 304 kcal/mol et une énergie libre de 296 kcal/mol dans le solvant pour la deuxième déprotonation. Ces résultats semblent indiquer que le coût en énergie est très proche pour les deux protons des groupements OH pour donner la forme dianionique **3B**.

*Tableau 5. 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 solvant (hartree)	B3LYP 6-31+G(d,p) PCM solvant (hartree)
<b>1A</b>	-1197,704587650	-1197,702373000
<b>1B</b>	-1197,673970560	-1197,679001000
	$\Delta\Delta H=19,2$ kcal/mol	$\Delta\Delta H=14,5$ kcal/mol
<b>2A anion</b>	-1197,149220570	-1197,218133000
<b>2B anion</b>	-1197,170553650	-1197,231574000
	$\Delta\Delta H=13,37$ kcal/mol	$\Delta\Delta H=8,2$ kcal/mol
<b>3A dianion</b>	-1196,485965600	-1196,743582000
<b>3B dianion</b>	-1196,512456550	-1196,745419000
	$\Delta\Delta H=10,02$ kcal/mol	$\Delta\Delta H=1,15$ kcal/mol

Ces calculs quantiques ont été réalisés dans le vide et dans le solvant (acétonitrile) en utilisant la méthode de solvation PCM (polarised continuum method). Ces calculs ont été effectués en

utilisant le formalisme de fonctionnel de densité théorique (DFT) avec la fonction hybride B3LYP et avec une base 6-31+G(d,p). La base utilisée contient une fonction diffuse, afin de rendre compte et mieux décrire des espèces chargées négativement. Ces calculs ont été réalisés avec le logiciel Gaussian 03.

### II.3.2.1. Mode opératoire

Un mélange de 2,5-bis(2-hydroxyphényl)-1,3,4-thiadiazole (1,5 g, 5,55 mmoles), de carbonate de potassium anhydre (3,3 g, 24 mmoles) et de tosylate de l'éthylène glycol ou du polyéthylène glycols (5,57 mmoles) est chauffé à reflux pendant 48 heures avec agitation vigoureuse dans 150 ml du solvant polaire (acétone, acétonitrile, DMF). 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, les analyses élémentaires et les mesures spectrales des macrocycles **2a-e** sont donnés dans le tableau 6.

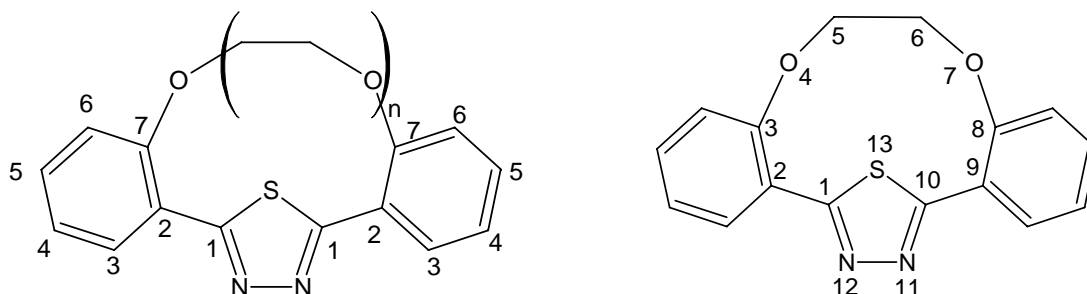
**Tableau 6. Analyses élémentaires de 2a-d**

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

### II.3.2.2. 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.  $^1\text{H}$  et  $^{13}\text{C}$  sont également en bon accord avec les structures proposées.

La formule générale du composé macrocyclique avec la numérotation utilisée pour la localisation du carbone aromatique est donnée ci-dessous. 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.

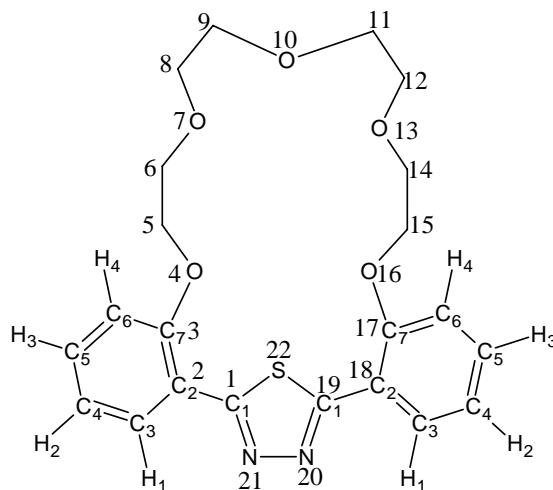


Numérotation utilisée pour la localisation du carbone aromatique

Exemple du numérotation utilisé pour les systèmes bicycliques (2a)

A titre d'exemple, nous présentons ci-dessous le spectre R.M.N.  $^{13}\text{C}$  et R.M.N.  $^1\text{H}$  du composé macrocyclique [2d] (Figs. 5 et 6).

#### 2,3,17,18-Dibenzo-4,7,10,13,16-pentaoxa-22-thia-20,21-diazabicyclo[17.2.1] 19,21-diene



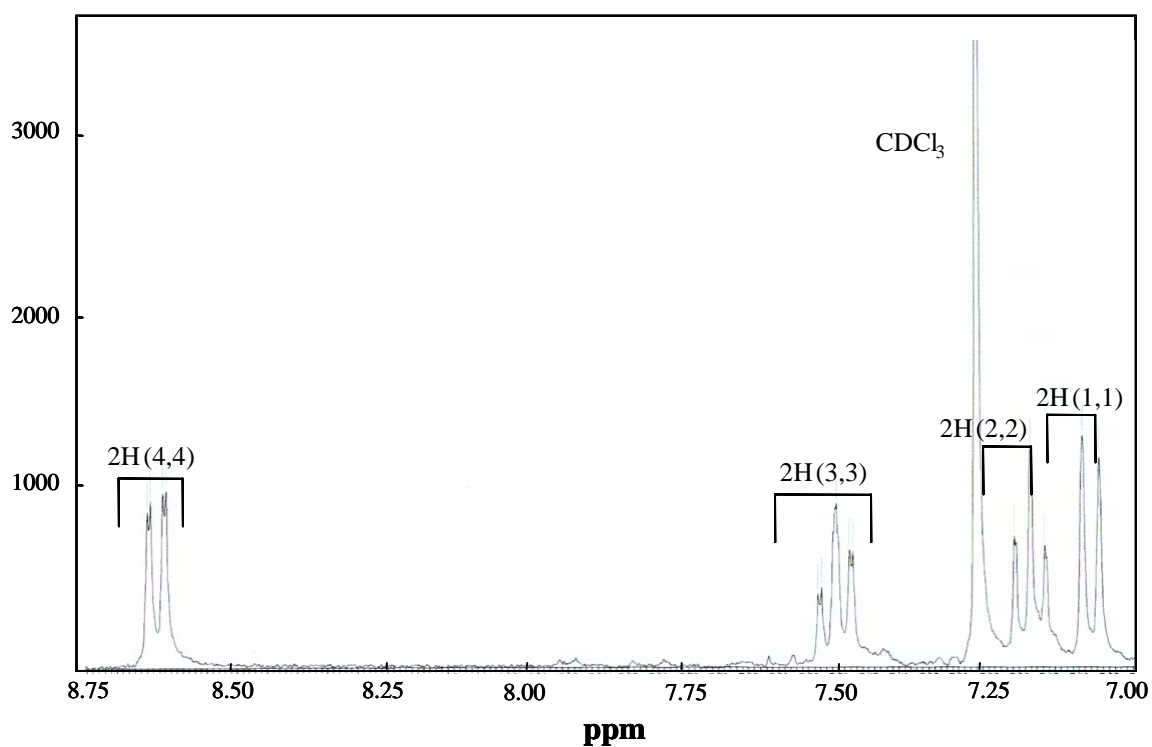
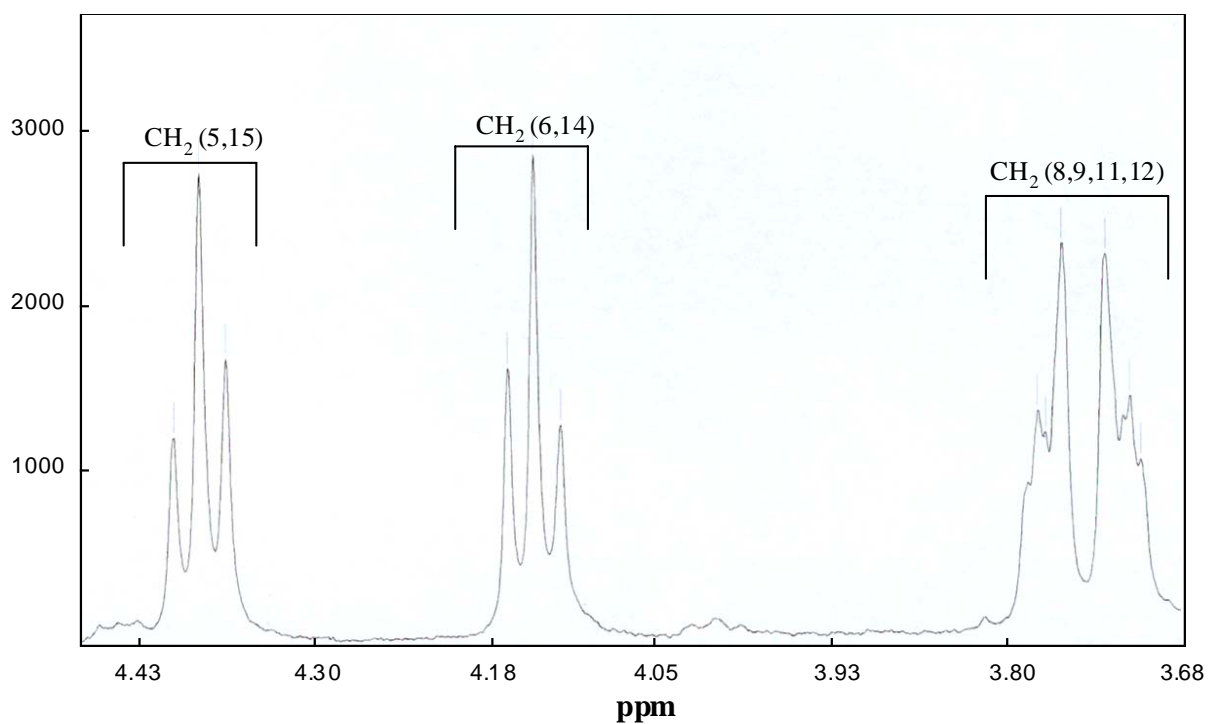
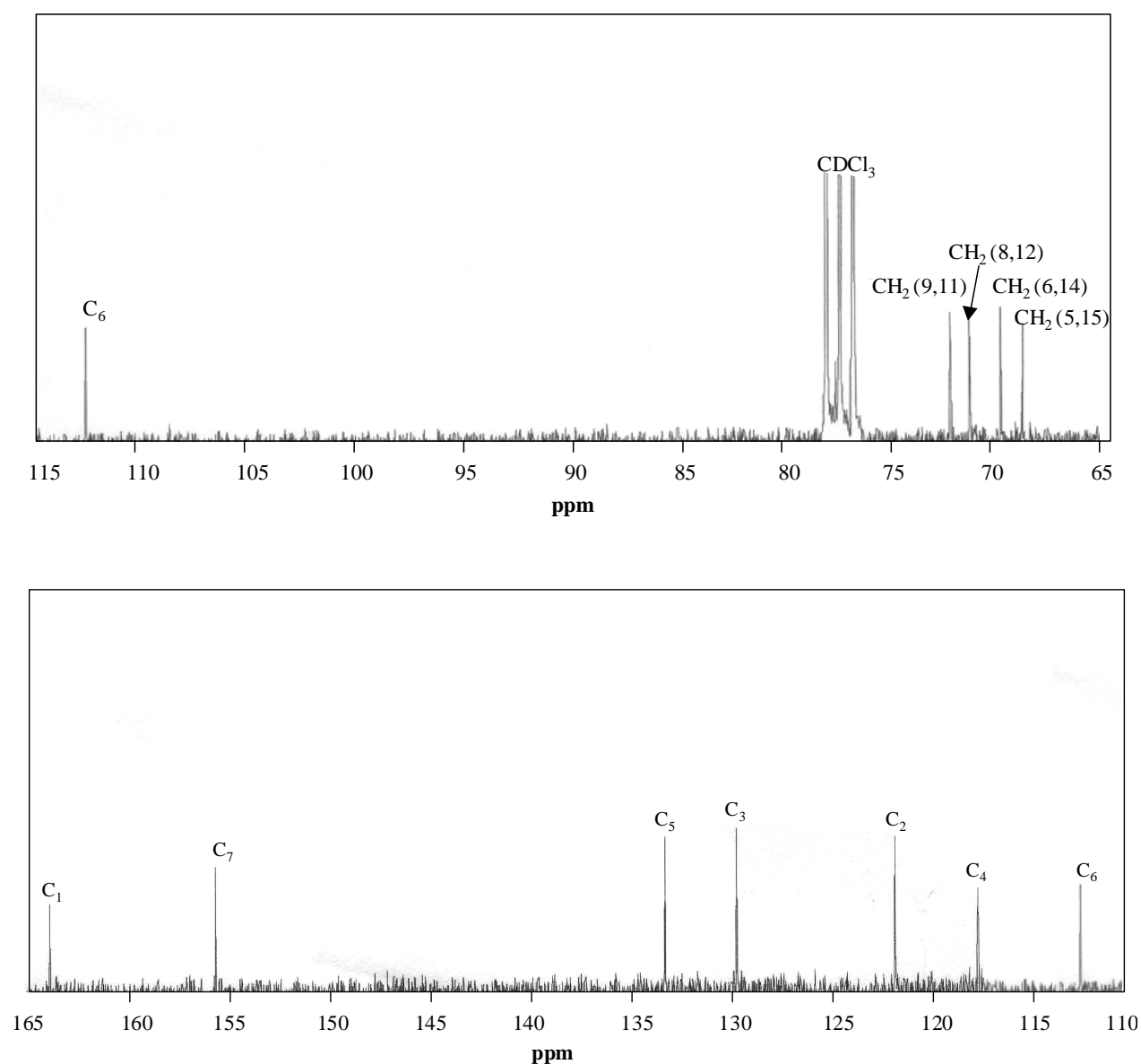


Fig. 5. Spectre R.M.N.  $^1\text{H}$  du composé macrocyclique 2d.



**Fig. 6.** Spectre R.M.N.  $^{13}\text{C}$  du composé macrocyclique **2d**.

Les données de R.M.N.  $^1\text{H}$  et R.M.N.  $^{13}\text{C}$  (valeurs de  $\delta$ , chloroform- $\text{d}_1$  ( $\text{CDCl}_3$ )) pour les macrocycles **2a-e**

**2a: 2,3,8,9-Dibenzo-4,7-dioxa-13-thia-11,12-diazabicyclo[8.2.1]trideca-10,12-diene**

$^1\text{H}$  nmr ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) 4,29 (s, 4H,  $\text{CH}_2$  (5) et  $\text{CH}_2$  (6)), 6,82 (d,  $J = 7,9$  Hz, 2H, ArH), 7,08 (t,  $J = 7,3$  Hz, 2H, ArH), 7,36 (t,  $J = 7,8$  Hz, 2H, ArH), 8,33 (d,  $J = 8,0$  Hz, 2H, ArH).  $^{13}\text{C}$  nmr ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) 70,43 ( $\text{CH}_2$  (5) et  $\text{CH}_2$  (6)), 112,02 ( $\text{C}_6$ ), 119,95 ( $\text{C}_4$ ), 121,64 ( $\text{C}_2$ ), 129,64 ( $\text{C}_3$ ), 132,01 ( $\text{C}_5$ ), 155,55 ( $\text{C}_7$ ), 163,97 ( $\text{C}_1$ -thiadiazole). MALDI-TOFMS:  $m/z$  297 ( $\text{M}+ 1$ ).

**2b: 2,3,11,12-Dibenzo-4,7,10-trioxa-16-thia-14,15-diazabicyclo[11.2.1] hexadeca-13,15-diene**

$^1\text{H}$  nmr ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) 4,08-4,04 (m, 4H,  $\text{CH}_2$  (6) et  $\text{CH}_2$  (8)), 4,37-4,33 (m, 4H,  $\text{CH}_2$  (5) et  $\text{CH}_2$  (9)), 7,13 (d,  $J = 8,6$ , 2H, ArH), 7,25 (t,  $J = 6,9$  Hz, 2H, ArH), 7,44 (t,  $J = 7,9$  Hz, 2H, ArH), 8,58 (d,  $J = 7,8$ , 2H, ArH).  $^{13}\text{C}$  nmr ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) 69,71 ( $\text{CH}_2$  (5) et  $\text{CH}_2$  (9)), 70,71 ( $\text{CH}_2$  (6) et  $\text{CH}_2$  (8)), 115,19 ( $\text{C}_6$ ), 120,15 ( $\text{C}_4$ ), 122,88 ( $\text{C}_2$ ), 127,87 ( $\text{C}_3$ ), 131,56 ( $\text{C}_5$ ), 155,47 ( $\text{C}_7$ ), 163,52 ( $\text{C}_1$ -thiadiazole). MALDI-TOFMS:  $m/z$  341 ( $\text{M} + 1$ ).

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

$^1\text{H}$  nmr ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) 3,81 (s, 4H,  $\text{CH}_2$  (8) et  $\text{CH}_2$  (9)), 4,00-4,03 (m, 4H,  $\text{CH}_2$  (6) et  $\text{CH}_2$  (11)), 4,38-4,35 (m, 4H,  $\text{CH}_2$  (5) et  $\text{CH}_2$  (12)), 7,04 (d,  $J = 8,3$  Hz, 2H, ArH), 7,17 (t,  $J = 7,6$  Hz, 2H, ArH), 7,49 (t,  $J = 7,9$  Hz, 2H, ArH), 8,67 (d,  $J = 7,9$  Hz, 2H, ArH).  $^{13}\text{C}$  nmr ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) 68,79 ( $\text{CH}_2$  (5) et  $\text{CH}_2$  (12)), 69,33 ( $\text{CH}_2$  (8) and  $\text{CH}_2$  (9)), 70,50 ( $\text{CH}_2$  (6) et  $\text{CH}_2$  (11)), 112,03 ( $\text{C}_6$ ), 120,14 ( $\text{C}_4$ ), 121,65 ( $\text{C}_2$ ), 129,63 ( $\text{C}_3$ ), 131,89 ( $\text{C}_5$ ), 155,54 ( $\text{C}_7$ ), 164,48 ( $\text{C}_1$ -thiadiazole). MALDI-TOFMS:  $m/z$  385 ( $\text{M} + 1$ ).

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

$^1\text{H}$  nmr ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) 3,79-3,71 (m, 8H,  $\text{CH}_2$  (8,9, 11, et 12)), 4,15 (t,  $J = 5,7$  Hz, 4H,  $\text{CH}_2$  (6) et  $\text{CH}_2$  (14)), 4,38 (t,  $J = 5,6$  Hz, 4H,  $\text{CH}_2$  (5) et  $\text{CH}_2$  (15)), 7,08 (d,  $J = 8,3$  Hz, 2H, ArH), 7,18 (t,  $J = 7,6$  Hz, 2H, ArH), 7,50 (t,  $J = 7,8$  Hz, 2H, ArH), 8,63 (d,  $J = 7,8$  Hz, 2H, ArH).  $^{13}\text{C}$  nmr ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) 68,67 ( $\text{CH}_2$  (5) et  $\text{CH}_2$  (15)), 69,67 ( $\text{CH}_2$  (6) et  $\text{CH}_2$  (14)), 71,13 ( $\text{CH}_2$  (8) et  $\text{CH}_2$  (12)), 72,05 ( $\text{CH}_2$  (9) et  $\text{CH}_2$  (11)), 112,63 ( $\text{C}_6$ ), 117,98 ( $\text{C}_4$ ), 122,13 ( $\text{C}_2$ ), 130,01 ( $\text{C}_3$ ), 133,56 ( $\text{C}_5$ ), 155,81 ( $\text{C}_7$ ), 164,05 ( $\text{C}_1$ -thiadiazole). MALDI-TOFMS:  $m/z$  429 ( $\text{M} + 1$ ).

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

$^1\text{H}$  nmr ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) 3,66 (s, 4H,  $\text{CH}_2$  (11) et  $\text{CH}_2$  (12)), 3,72-3,70 (m, 4H,  $\text{CH}_2$  (9) et  $\text{CH}_2$  (14)), 3,78-3,76 (m, 4H,  $\text{CH}_2$  (8) et  $\text{CH}_2$  (15)), 4,10 (t,  $J = 5,4$  Hz, 4H,  $\text{CH}_2$  (6) et  $\text{CH}_2$  (17)), 4,42 (t,  $J = 5,5$  Hz, 4H,  $\text{CH}_2$  (5) et  $\text{CH}_2$  (18)), 7,11 (d,  $J = 8,3$  Hz, 2H, ArH), 7,16 (t,  $J = 7,6$  Hz, 2H, ArH), 7,48 (t,  $J = 7,9$  Hz, 2H, ArH), 8,63 (d,  $J = 7,8$  Hz, 2H, ArH).  $^{13}\text{C}$  nmr ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) 68,77 ( $\text{CH}_2$  (5) et  $\text{CH}_2$  (18)), 69,58 ( $\text{CH}_2$  (6) et  $\text{CH}_2$  (17)), 71,07 ( $\text{CH}_2$  (8) et



CH<sub>2</sub> (15)), 71,11 (CH<sub>2</sub> (9, 11, 12 et 14), 112,92 (C<sub>6</sub>), 118,94 (C<sub>4</sub>), 121,99 (C<sub>2</sub>), 129,48 (C<sub>3</sub>), 132,84 (C<sub>5</sub>), 155,74 (C<sub>7</sub>), 163,68 (C<sub>1</sub>-thiadiazole). MALDI-TOFMS: *m/z* 473 (M +1).

La synthèse du composé **2c** a été étudiée en utilisant différents cations pour les carbonates (carbonate de Na, K et Cs) et différents solvants (acétone, acétonitrile et diméthylformamide). Les résultats sont donnés dans le tableau 7.

**Tableau 7. Rendement du macrocycle 2c dans différentes bases et solvants**

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

Des résultats semblables ont été obtenus en utilisant les différents cations, 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.

### II.3.2.3. Réaction sous irradiation micro-ondes

Les polyéthers 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 (MARS5 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 8 [43].

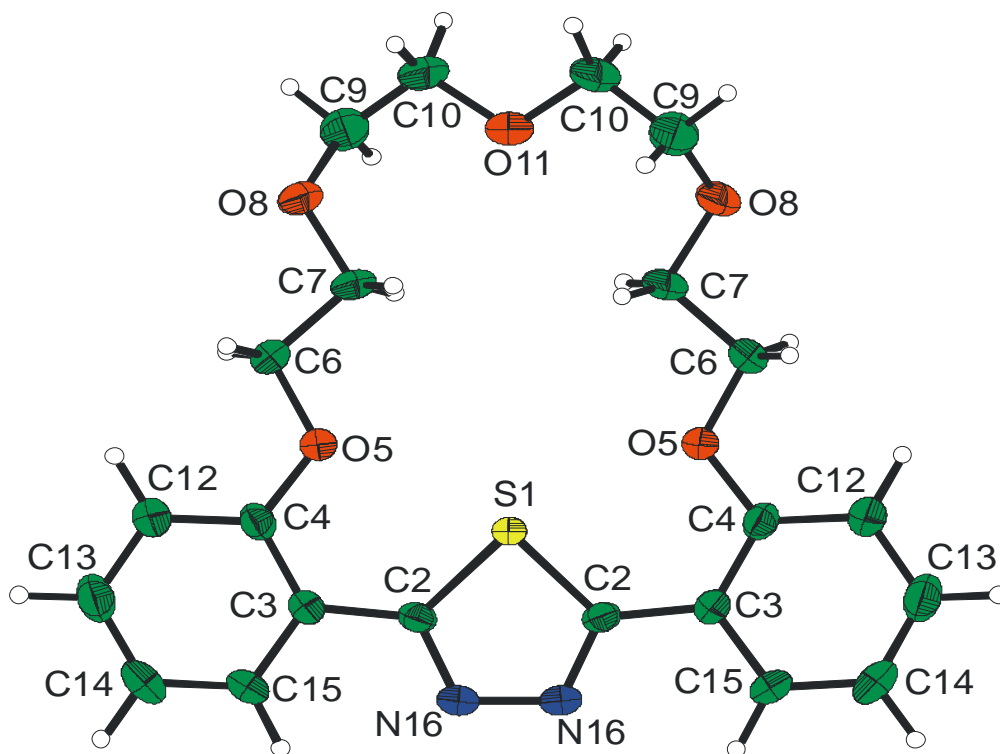
Les polyéthers macrocycliques ont été obtenus avec de meilleurs rendements que ceux obtenus par chauffage classique, voir supérieurs dans certains cas. Les points de fusion sont en bon accord avec ceux obtenus par chauffage classique. Les analyses élémentaires et les spectres de masse sont conformes aux structures proposées.

**Tableau 8.** Les données pour la synthèse des macrocycles **2a-e** sous l'irradiation micro-ondes et le chauffage classique

Composé N°	chauffage classique Rdt (%)	chauffage classique F (°C)	micro-ondes Rdt (%)	micro-ondes F (°C)	Références
<b>2a (n = 1)</b>	87	144	84	143-144	[42]
<b>2b (n = 2)</b>	55	210	63	210-212	[42]
<b>2c (n = 3)</b>	86	180	87	180	[42]
<b>2d (n = 4)</b>	62	150	65	151	[42]
<b>2e (n = 5)</b>	34	140	40	139-140	[42]

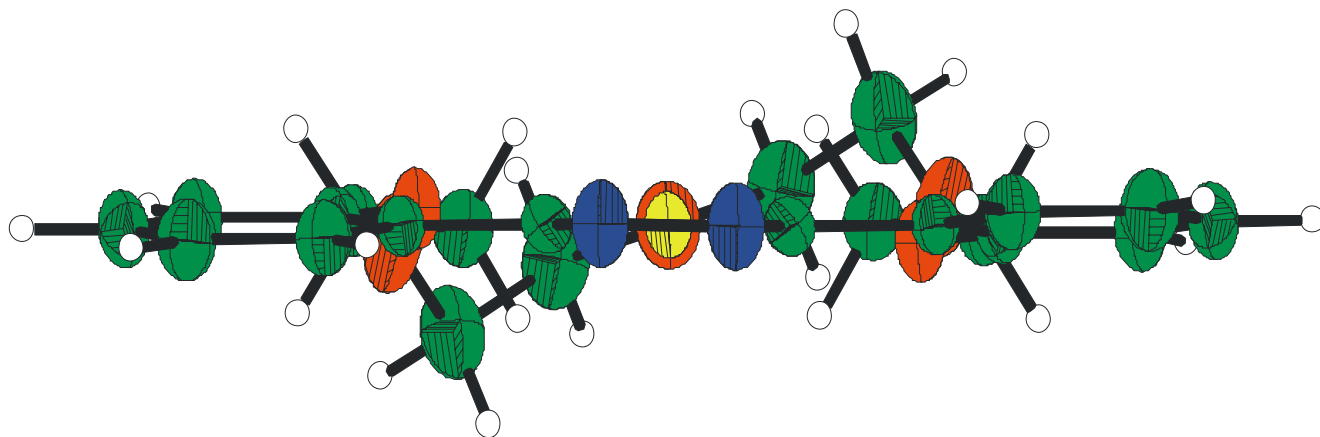
### II.3.2.3. Etude cristallographique

Une étude cristallographique par diffraction X a été effectuée pour le composé **2d**. La figure 7 montre une vue perspective de ce composé avec la numérotation affectée aux différents atomes.



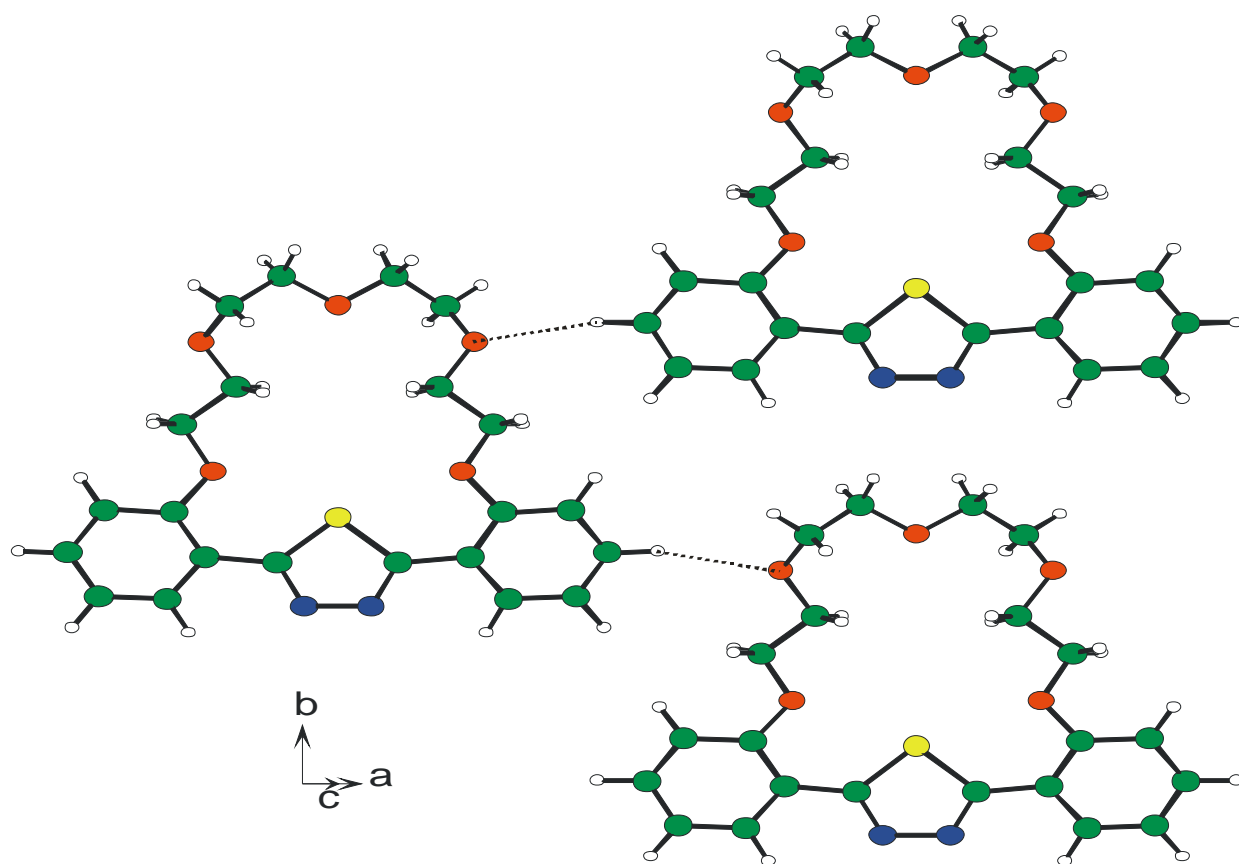
**Fig. 7.** Vue perspective de la molécule **2d**.

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 se trouvent dans un plan perpendiculaire au plan de la molécule.



**Fig. 8.** *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  $16,41^\circ$ . La présence de la partie polyéthers est responsable de la rotation moins forte dans le cas de la molécule macrocyclique. Une très faible liaison hydrogène relie les entités macrocycliques les unes aux autres et assure une stabilisation bidimensionnelle du système cristallin (Fig. 9).



*Fig. 9. Les bonds d'hydrogènes entre les molécules 2d.*

Les distances interatomiques et les angles sont rassemblés dans le tableau 10.

**Tableau 9. données cristallographiques, mesure des intensités et paramètres de l'affinement structural pour la molécule 2d**

Formule	C <sub>22</sub> N <sub>2</sub> SO <sub>5</sub> H <sub>24</sub>
Masse moléculaire	428.50
Température	295 K
λ (Mo K <sub>α</sub> 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 <sup>3</sup>
Z	4
Densité (calculé)	1,3735 g/cm <sup>3</sup>
Coefficient d'absorption	0,193 mm <sup>-1</sup>
F(000)	904
Dimension du cristal	0,30 x 0,30 x 0,01 mm <sup>3</sup>
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 thêta = 24.89°	95,0 %
Correction d'absorption	SADABS <sup>a</sup>
Méthode d'affinement	Full-matrix least-squares on F
Données/contraintes/paramètres	2213 / 0 / 137
Poids	w=1/σ <sup>2</sup>
R [I>3σ(I)]	R = 0,0583, wR = 0,0470
R (toutes les données)	R <sub>all</sub> = 0,1311, wR <sub>all</sub> = 0,0507
Max/Min Δρ e/ Å <sup>3</sup>	0,44 and -0,32

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

*Tableau 10. Distances interratomiques (Å) et angles (°) dans la molécule 2d*

Angles		Distances	
C2-S1-C2 <sup>i</sup>	88,6(2)	S1-C2	1,732(3)
S1-C2-C3	128,4(2)	C2-C3	1,459(3)
S1-C2-N16	111,6(2)	C2-N16	1,308(3)
C3-C2-N16	119,9(2)	C3-C4	1,388(4)
C2-C3-C4	123,2(2)	C3-C15	1,386(4)
C2-C3-C15	117,7(2)	C4-O5	1,367(4)
C4-C3-C15	119,1(2)	C4-C12	1,392(3)
C3-C4-O5	117,1(2)	O5-C6	1,418(3)
C3-C4-C12	120,0(3)	C6-C7	1,505(3)
O5-C4-C12	122,9(3)	C7-O8	1,427(3)
C4-O5-C6	117,7(2)	O8-C9	1,386(5)
O5-C6-C7	107,2 (2)	C9-C10	1,455(6)
C6-C7-O8	104,1 (2)	C10-O11	1,414(4)
C7-O8-C9	116,4(2)	C12-C13	1,377(5)
O8-C9-C10	116,8(4)	C13-C14	1,366(5)
C9-C10-O11	110,2(3)	C14-C15	1,367(5)
C10-O11-C10 <sup>i</sup>	112,4(3)	N16-N16 <sup>i</sup>	1,352(3)
C10 <sup>i</sup> -O11-C10	112,4(3)		
C4-C12-C13	119,3(3)		
C12-C13-C14	120,7(3)		
C13-C14-C15	120,2(3)		
C3-C15-C14	120,6(3)		
C2-N16-N16 <sup>i</sup>	114,1(2)		

#### **II.3.2.4. 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] R. Gedye, F. Smith, K. Westaway, H. Ali, L. Baldisera, L. Laberge et J. Roussel, *Tetrahedron Lett.*, **27**, 270 (1986).
- [2] R.J. Guiguere, T.L. Bray et S.M. Duncan, *Tetrahedron Lett.*, **27**, 4945 (1986).
- [3] A. Loupy, *Spectra Analyses N°175-Nov.-Déc.* (1993).
- [4] S. Caddick, *Tetrahedron Lett.*, **51**, 10403 (1995).
- [5] J. Thuery, «Les micro-ondes et leurs effets sur la matière», Edit. Techniques et Documentation Lavoisier, Paris, (1989).
- [6] P. Zenatti, *Technologie et Stratégie*, **4**, 55 (1992).
- [7] R. Gedye, F. Smith et K. Westaway, *Can. J. Chem.*, **66**, 17 (1988).
- [8] G. Bond, R.B. Moyes, S.D. Pollington et D. Whan, *Chem. & Ind.*, 686 (1991).
- [9] E.D. Neas et M.J. Collins, «Introduction to Microwave Sample Preparation», ACS Professional Reference Book, Washington, D.C., (1988).
- [10] F. Bentiss, M. Lagrenée et D. Barbry, *Tetrahedron Lett.*, **41**, 1539 (2000).
- [11] S. Rostamizadch, H. Tajik et S. Yazdanfarahi, *Synth. Commun.*, **33(1)**, 113 (2003).
- [12] F. Bentiss, M. Lagrenée et D. Barbry, *Synth. Commun.*, **31(6)**, 935 (2001).
- [13] H. M-Huang, H. T-Yu, P. L-Chen, J. Han et J. B-Meng, *Youji Huaxue*, **24(5)**, 502 (2004).
- [14] F. Bentiss, M. Traisnel et M. Lagrenée, *J. Appl. Electrochem.*, **31**, 41 (2001).
- [15] M. Lagrenée, B. Mernari, M. Bouanis, M. Traisnel et F. Bentiss, *Corros. Sci.*, **44**, 573 (2002).
- [16] M. El Azhar, B. Mernari, M. Traisnel, F. Bentiss et M. Lagrenée, *Corros. Sci.*, **43**, 2229 (2001).
- [17] F. Bentiss, M. Lebrini, H. Vezin et M. Lagrenée, *Mat. Chem. phys.*, **87**, 18 (2004).
- [18] G. Mazzone, F. Bonina, G. Puglisi, R. Arrigo-Reina, C. Cosentino et G. Blandino, *II Farmaco Ed Sci.*, **37**, 685 (1982).
- [19] P. R. Naik, S. N. Pandeya et P. N. Singh, *Pharmaceutike*, **4**, 44 (1991).
- [20] D. Nardi, A. Tajna, R. Pennini, *J. Heterocyclic Chem.*, **12**, 139 (1975).
- [21] G. Ciurdu et M. Ciuciu, *J. Prack. Chem.*, **321**, 320 (1979).
- [22] M. V. Costa, A. Brembilla, D. Roizard et P. Lochen, *J. Heterocyclic Chem.*, **28**, 1541 (1991).
- [23] U. Rose, *J. Heterocyclic Chem.*, **29**, 551 (1992).
- [24] A. Orjales, M. Bordel et V. Rubio, *J. Heterocyclic Chem.*, **32**, 707 (1995).
- [25] K. Ijichi, M. Fujiwara, H. Nagano et Y. Mutsumoto, *J. Heterocyclic Chem.*, **13**, 421 (1976).
- [26] T. Marita, K. Yoshino et T. Kanazawa, *Arzneimittel-Forsch.*, **32**, 1037 (1982).



- [27] (a) K. Herjindu, *Acta Cienc. Indica. Chem.*, **20**, 35 (1994); (b) L. V. G. Norgund, G. R. N Reddy et V. Hariprasad, *Ind. J. Chem. Sect. Org. Chem. Incl. Med. Chem.*, **35 B**, 499 (1996).
- [28] P. Chabrier, S. H. Renard et K. Smarzewska, *Bull. Chem. Soc. Fr.*, 237 (1949).
- [29] F. Moss et D. R. Taylor, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. I*, 982 (1987).
- [30] G. Mazzone, G. Puglisi et F. Bonina, *J. Heterocyclic Chem.*, **20**, 1399 (1983).
- [31] R. Huisgen, H. J. Sturn et M. Seidel, *Chem. Ber.*, **94**, 1555 (1961).
- [32] A. Zerzouf, A. Keita, M. Salem, E. Essassi, M. Louise Roumestant et P. Viallefont, *C. R. Acad. Sci. Paris*, t. 2, Série II c, 435 (1999).
- [33] H. N. Dogan, A. Duran et E. Yemni, *Drug Metabolism and Drug Interactions*, **15**, 187 (1999).
- [34] G. Werber, F. Buccheri, M. Gentile et L. Librici, *J. Heterocyclic Chem.*, **14**, 853 (1977).
- [35] M. Lebrini, F. Bentiss et M. Lagrenée, *J. Heterocyclic Chem.*, **42(5)**, 991 (2005).
- [36] M. Sen, N. Mishra et A. Nayak, *Ind. J. Chem.*, **29B(11)**, 1064 (1990).
- [37] S. Pappalardo, F. Bottino, C. Tringali et F. R. Fronczek, *J. Org. Chem.*, **52**, 3409 (1987).
- [38] J. S. Bradshaw, R. B. Nielsen, P. K. Tse, G. Arena, B. E. Wilson, N. K. Dalley, J. D. Lamb, J. J. Christensen et R. M. Izatt, *J. Heterocyclic Chem.*, **23**, 361 (1986).
- [39] J. S. Bradshaw, D. A. Chamberlin, P. E. Harrison, B. E. Wilson, G. Arena, N. K. Dalley, J. D. Lamb et R. M. Izatt, *J. Org. Chem.*, **50**, 3065 (1985).
- [40] J. M. Zhou, W. T. Hua et Q. C. Yang, *Gaodeng Xuexiao Huaxue Xuebao*, **17(11)**, 1721 (1996).
- [41] S. Wang et C. M. Wai, *Chemical journal of Chinese universities*, **17**, 1721 (1996).
- [42] F. Bentiss, M. Lebrini et M. Lagrenée, *J. Heterocyclic Chem.*, **41**, 419 (2004).
- [43] M. Lebrini, F. Bentiss, et M. Lagrenée, *Heterocycles*, (2005) sous presse.

**TROISIEME CHAPITRE**  
**ETUDE DE L'INHIBITION DE LA DE L'ACIER**  
**PAR LES THIENYLTHIADIAZOLES**

### III. ETUDE DE L'INHIBITION DE LA CORROSION DE L'ACIER EN MILIEU ACIDE PAR LES THIENYLTHIADIAZOLES

#### III.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 des le 2,5-bis(n-thienyl)-1,3,4-thiadiazole (n = 2, 3) sera évalué en utilisant différentes techniques.

Lors de cette étude expérimentale, le système électrochimique métal / solution considérée est composé par :

- une électrode d'acier,
- un milieu acide.

Nous avons étudié l'effet de deux thiadiazoles substitués sur le taux d'inhibition de la corrosion de l'acier en milieu HCl 1M.

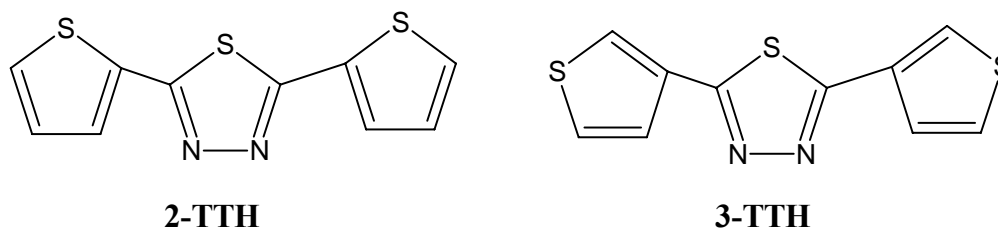
La détermination de la vitesse de corrosion d'un système électrochimique métal / solution peut être obtenue par plusieurs méthodes classiquement utilisées par les expérimentateurs.

Nous avons utilisé, pour y parvenir, la mesure de pertes de masse, puis l'extrapolation des droites de Tafel à partir du tracé des courbes intensité- potentiel et enfin les diagrammes d'impédance de type Nyquist. Puis, nous avons calculé et commenté certaines valeurs thermodynamiques du processus d'adsorption ( $\Delta G$ ,  $\Delta H$  et  $\Delta S$ ) à partir des isothermes d'adsorption. Pour compléter ces méthodes de base et afin de visualiser le film protecteur, nous avons utilisé la microscopie électronique à balayage (MEB). Pour une meilleure compréhension du mécanisme d'inhibition, nous avons effectué des analyses de surface par spectroscopie des photoélectrons (XPS). Afin de déterminer une éventuelle toxicité, nous avons utilisé la méthode du clonage des cellules L132, et enfin, nous avons mis en évidence l'existence d'une corrélation entre la structure moléculaire et l'efficacité inhibitrice.

##### III.1.1. Inhibiteurs

La figure 1 montre les structures moléculaires des composés étudiés : 2,5-bis(2-thienyl)-1,3,4-thiadiazole (2-TTH) et 2,5-bis(3-thienyl)-1,3,4-thiadiazole (3-TTH).

La synthèse du 2,5-bis(2-thienyl)-1,3,4-thiadiazole (2-TTH) et 2,5-bis(3-thienyl)-1,3,4-thiadiazole (3-TTH) est faite selon une procédure précédemment décrite [1].



**Fig. 1. Structures moléculaires du 2-TTH et du 3-TTH.**

### III.1.2. Matériau utilisé

Les études sont effectuées sur des échantillons d'acier laminé à froid, calmé et faiblement allié, dont la composition chimique (%) déterminée par la microsonde de Castaing (CAMECA) est reproduite sur le tableau suivant:

C	Si	P	S	Mn	Al	Fe
0,21	0,38	0,09	0,05	0,05	0,01	balance

Avant chaque mesure, les échantillons sont mécaniquement polis sous eau au papier abrasif SiC (grade 120-600-1200), rincés à l'eau bidistillée, dégraissés dans l'éthanol sous ultrasons et séchés à l'étuve avant utilisation.

### III.1.3. Solutions

La solution acide est préparée à partir de la solution commerciale, acide chlorhydrique (37%) en utilisant de l'eau bidistillée. La gamme des concentrations utilisées pour les deux inhibiteurs est de  $0,25 \cdot 10^{-4}$  M à  $1,5 \cdot 10^{-4}$  M. Cette gamme de concentrations a été déterminée après étude de la solubilité des inhibiteurs dans le milieu corrosif.

### III.1.4. Etude gravimétrique

Les mesures de pertes de masse 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 sont 5 cm x 2 cm x 0,05 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 à l'air atmosphérique. 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:

$$\eta(\%) = \left[ \frac{W - W_{inh}}{W} \right] \times 100 \quad (1)$$

où  $W$  et  $W_{inh}$  représentent respectivement les valeurs des pertes de poids de l'acier après immersion en absence et en présence de l'inhibiteur.

Le tableau 1 donne les valeurs de la vitesse de corrosion et du pourcentage de l'efficacité inhibitrice calculés par gravimétrie pour différentes concentrations de 2-TTH et 3-TTH en milieu HCl.

**Tableau 1. Vitesses de corrosion et efficacités inhibitrices pour différentes concentrations de 2-TTH et 3-TTH pour la corrosion de l'acier dans HCl 1M à 30°C**

Inhibiteur	Concentration (10 <sup>-4</sup> M)	Vitesse de corrosion (mg.cm <sup>-2</sup> .h <sup>-1</sup> )	$\eta$ (%)
<b>Blanc</b>	0	5,38	—
<b>2-TTH</b>	0,25	0,90	83,2
	0,5	0,51	90,5
	1	0,39	92,7
	1,5	0,32	94,0
<b>3-TTH</b>	0,25	0,47	91,2
	0,5	0,35	93,4
	1	0,25	95,3
	1,5	0,11	97,9

Nous remarquons que pour les deux inhibiteurs la vitesse de corrosion diminue tandis que l'efficacité inhibitrice croît avec la concentration en inhibiteur, et atteint une valeur maximale de 97,9% en présence de 3-TTH. Le 3-TTH est plus efficace que le 2-TTH.

### **III.1.5. 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. Par contre, les mesures électrochimiques constituent une technique plus complète puisqu'elles étudient la base même du phénomène de corrosion, le processus électrochimique. La principale limite de la méthode électrochimique stationnaire est qu'elle ne rend compte que des étapes les plus lentes intervenant à l'interface métal/solution. En conséquence, nous avons tenté, à l'aide d'une méthode électrochimique non stationnaire basée sur la détermination de l'impédance électrochimique, d'approcher les différents processus pouvant intervenir lors de l'inhibition de la corrosion de l'acier en milieu acide en utilisant des composés organiques. La connaissance des variations de l'impédance électrochimique en fonction de la fréquence fournit des indications quant à l'influence des espèces adsorbées et au rôle du transfert de charges sur la vitesse d'une réaction globale de corrosion. Notons que la méthode d'impédance permet d'avoir des renseignements relatifs aux étapes élémentaires intervenant dans le processus global se déroulant à l'interface métal/solution.

#### **III.1.5.a. La cellule électrochimique**

Les expériences électrochimiques sont effectuées dans une cellule en pyrex pour les mesures stationnaires et pour la spectroscopie d'impédance électrochimique dans une cellule en polyméthacrylate, 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 / Hg<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> / KCl saturé (*ECS*) comme électrode de référence. L'électrolyte est une solution acide maintenue à 30°C.

#### **III.1.5.b. 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 301 piloté par un logiciel d'analyse « Voltalab 4 ». L'électrode de travail, sous forme d'un disque en acier dont la composition est donnée au début du chapitre, est introduite dans un porte échantillon en polytétrafluoroéthylène disposé face à la contre électrode de platine. 1 cm<sup>2</sup> 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

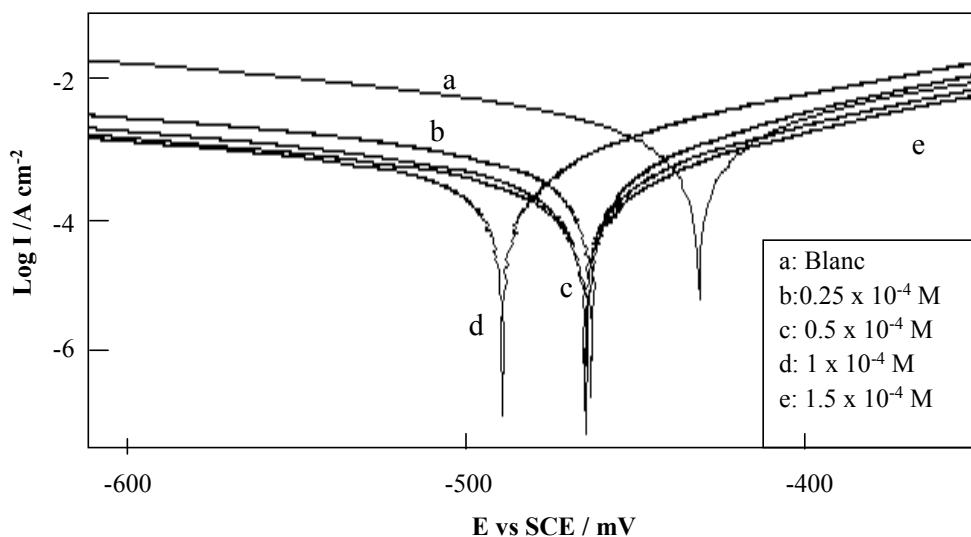
de travail à l'aide d'une paroi de verre fritté pour éviter la contamination par l'oxygène généré à sa surface. Tous les potentiels sont référencés à l'électrode de calomel saturée (ECS), qui est disposée dans un récipient en verre rempli d'électrolyte, en contact avec la cellule par un capillaire fin (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  $30 \text{ mV} \cdot \text{mn}^{-1}$ , de  $-750 \text{ mV}$  jusqu'à  $-100 \text{ mV}$  vs. ECS. Le potentiel de l'électrode de travail (ET) atteint sa stabilité après une attente de 30 mn; 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 à  $30^\circ\text{C}$  sont reportées sur les figures 2 et 3. Au vu des résultats obtenus, nous pouvons remarquer que l'addition des thienylthiadiazoles se traduit systématiquement par une diminution des densités de courant cathodique et anodique. L'évolution des courbes  $\text{Log } I = f(E)$  en fonction de la concentration en 2-TTH et 3-TTH est sensiblement identique.

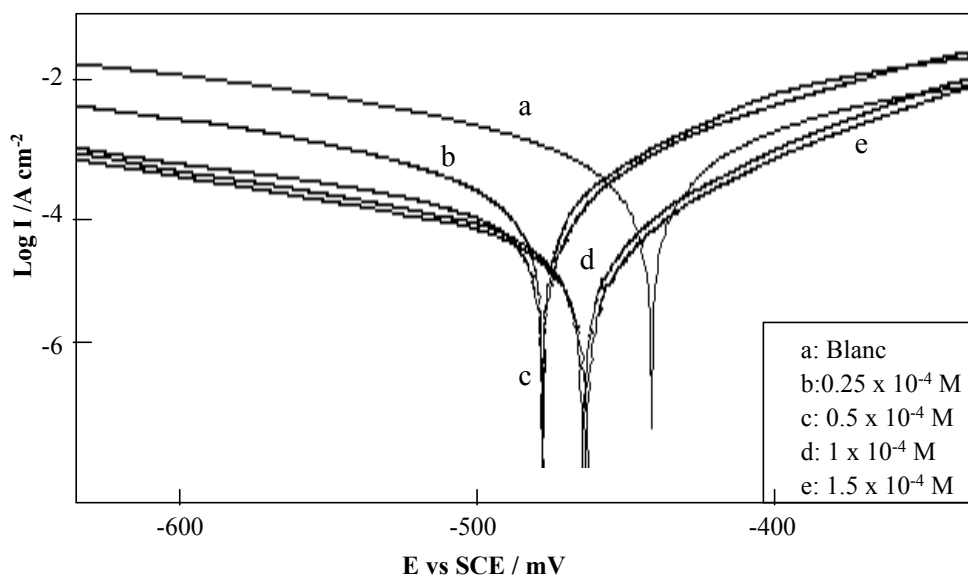
Les valeurs de densité de courant de corrosion ( $I_{\text{corr}}$ ), le potentiel de corrosion ( $E_{\text{corr}}$ ), les pentes de Tafel cathodique et anodique ( $b_c$  et  $b_a$ ) et l'efficacité d'inhibition  $\eta(\%)$  pour différentes concentrations du 2-TTH et du 3-TTH en milieu HCl sont reportées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

$$\eta(\%) = \frac{I_{\text{corr}} - I_{\text{corr}(\text{inh})}}{I_{\text{corr}}} \times 100 \quad (2)$$

où  $I_{\text{corr}}$  et  $I_{\text{corr}(\text{inh})}$  sont les valeurs de densité du 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.



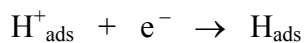
**Fig. 2.** Courbes de polarisation de l'acier dans HCl 1M contenant différentes concentrations de 2-TTH.



**Fig. 3.** Courbes de polarisation de l'acier dans HCl 1M contenant différentes concentrations de 3-TTH.

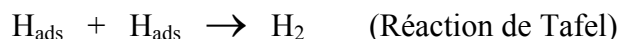
La réaction cathodique est la réduction du cation hydrogène. On admet que cette réaction nécessite deux étapes successives [2].

La première est la réaction de décharge (ou réaction de Volmer):





L'opinion différente sur la seconde étape qui pourrait être soit purement chimique:



soit électrochimique:



*Tableau 2. Les paramètres électrochimiques et l'efficacité inhibitrice pour différentes concentrations de 2-TTH et 3-TTH pour la corrosion de l'acier dans HCl 1M obtenus par courbes de polarisation*

Inhibiteur	Concentration (10 <sup>-4</sup> M)	E <sub>corr</sub> vsSCE (mV)	I <sub>corr</sub> (μA cm <sup>-2</sup> )	b <sub>a</sub> (mV dec <sup>-1</sup> )	b <sub>c</sub> (mV dec <sup>-1</sup> )	η (%)
<b>Blanc</b>	0	-474	570	80	142	—
	0,25	-477	112	89	165	80,3
<b>2-TTH</b>	0,5	-476	74	78	163	87,0
	1	-480	67	89	157	88,2
	1,5	-475	40	81	163	92,9
	0,25	-477	70	75	166	87,7
<b>3-TTH</b>	0,5	-476	59	70	165	89,6
	1	-474	46	71	163	91,9
	1,5	-475	32	73	159	94,4

D'après les résultats obtenus, on peut 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 on remarque que l'efficacité inhibitrice  $\eta(\%)$  augmente avec l'accroissement de la concentration en inhibiteur,
- l'ajout de 2-TTH et 3-TTH au milieu corrosif se traduit par une légère modification de pente droite de Tafel anodique ( $b_a$ ), par exemple, pour une concentration de  $1,5 \times 10^{-4}$  de 2-TTH, concentration pour laquelle les densités de courant sont les plus faibles, nous obtenons une

pente de Tafel  $b_a$  égale à  $81 \text{ mV dec}^{-1}$  très proche de la valeur obtenue dans le cas du témoin ( $80 \text{ mV dec}^{-1}$ ),

- le 3-TTH est plus efficace que le 2-TTH dans HCl 1M.

Dans le domaine anodique, on remarque que la présence des thienylthiadiazoles se traduit par une diminution des densités de courant d'oxydation. Ce résultat indique clairement que les thienylthiadiazoles ont un effet cathodique et anodique. Donc, le 2-TTH et 3-TTH peuvent être classés comme des inhibiteurs mixtes en milieu chlorhydrique.

### III.1.5.c. La spectroscopie d'impédance électrochimique (S.I.E.)

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  $5 \text{ cm} \times 5 \text{ cm} \times 0.05 \text{ cm}$ , 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  $30^\circ\text{C}$ , aéré. L'amplitude de la tension sinusoïdale appliquée au potentiel de polarisation est de  $10 \text{ mV}$  crête à crête, à des fréquences comprises entre  $100 \text{ kHz}$  et  $10^{-2} \text{ Hz}$ . Les mesures déterminées au potentiel d'abandon sont automatiquement traitées par Voltalab 4.

De nombreux travaux [3,4] ont montré que les mesures d'impédance électrochimique sont susceptibles de révéler les étapes élémentaires impliquées dans les processus globaux de corrosion et / ou de protection.

Des travaux antérieurs menés au laboratoire [5-8] 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'explicitier les processus chimiques ou électrochimiques se développant à travers les films formés. Dans notre cas, à partir des diagrammes d'impédance réalisés au potentiel de corrosion  $E_{\text{corr}}$ , nous accédons à  $R_t$ , à  $C_{dl}$  et donc au taux d'inhibition dans les conditions opératoires utilisées. Les résistances de transfert de charge ( $R_t$ ) sont calculées à partir de la différence d'impédance aux hautes et basses fréquences sur l'axe des réels, comme suggéré par Tsuru et Haruyama [9].

La capacité de la double couche ( $C_{dl}$ ) 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 :

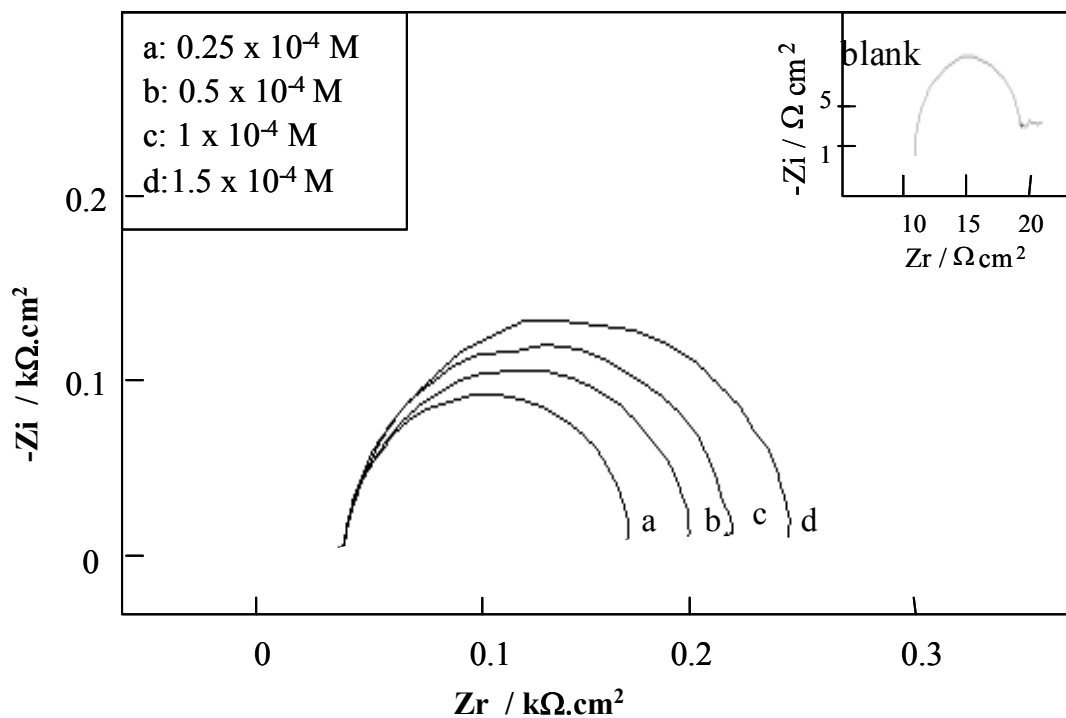
$$f(-Z''_{max}) = \frac{1}{2\pi C_{dl} R_t} \quad (3)$$

La mesure de la capacité de la double couche, nous permet d'accéder au taux de recouvrement ( $\theta$ ) qui est déterminé selon l'équation suivante [10]:

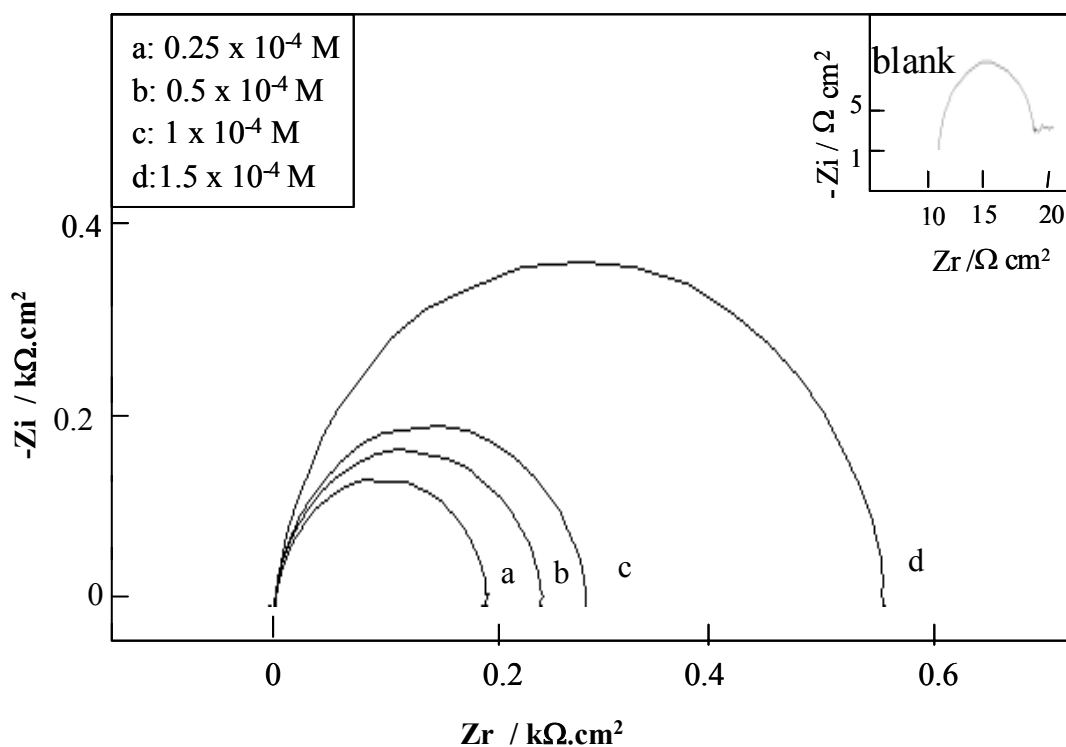
$$\theta = \frac{C_{dl}(\theta=0) - C_{dl,\theta}}{C_{dl}(\theta=0) - C_{dl}(\theta=1)} \quad (4)$$

Les résultats de cette méthode sont obtenus sous forme de diagramme, appelé diagramme de Nyquist. Le modèle du circuit équivalent employé pour ce système est déjà décrit [11-14]. 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 les figures 4 et 5. Les diagrammes d'impédance obtenus ne sont pas des demi-cercles parfaits, et cela est attribué à la différence de dispersion de la fréquence [15], dû à l'hétérogénéité du système électrochimique. Cette hétérogénéité résulte de la rugosité, des impuretés, des dislocations, de l'adsorption de l'inhibiteur et de la formation des couches poreuses [16,17].

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.



*Fig. 4. Diagrammes de Nyquist de l'acier dans HCl 1M contenant différentes concentrations de 2-TTH.*



*Fig. 5. Diagrammes de Nyquist de l'acier dans HCl 1M contenant différentes concentrations de 3-TTH.*

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

$$\eta(\%) = \frac{R_{\text{corr}}^{-1} - R_{\text{corr(inh)}}^{-1}}{R_{\text{corr}}^{-1}} \times 100 \quad (5)$$

où  $R_{\text{tcorr}}$  et  $R_{\text{tcorr(inh)}}$  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 pour différentes concentrations de 2-TTH et de 3-TTH pour la corrosion de l'acier en milieu HCl 1M obtenues par la spectroscopie d'impédance électrochimique (S.I.E.) sont réunies dans le tableau 3.

**Tableau 3. Paramètres électrochimiques et efficacité inhibitrice calculée à partir de  $R_t$  pour différentes concentrations de 2-TTH et 3-TTH pour la corrosion de l'acier dans HCl 1M obtenus par spectroscopie d'impédance électrochimique**

Inhibiteur	Concentration ( $10^{-4}\text{M}$ )	$R_t$ ( $\Omega \text{ cm}^2$ )	$E_{\text{corr}}$ vsSCE (mV)	$C_{\text{dl}}$ ( $\mu\text{F cm}^{-2}$ )	$\eta$ (%)
<b>Blanc</b>	0	16	-510	517	—
<b>2-TTH</b>	0,25	95	-491	232	83,1
	0,5	158	-489	99	89,8
	1	201	-464	89	92,0
	1,5	254	-492	52	93,7
<b>3-TTH</b>	0,25	198	-488	80	91,9
	0,5	253	-487	79	93,6
	1	320	-488	57	95,0
	1,5	571	-482	41	97,2

Par analyse des résultats (Tableau 3), nous pouvons faire les remarques suivantes:  
 - les valeurs de la résistance de transfert ( $R_t$ ) deviennent plus importantes avec l'augmentation de la concentration de 2-TTH et 3-TTH. L'efficacité inhibitrice de ces deux inhibiteurs, calculée à partir de ces paramètres, évolue de la même façon que la résistance de transfert de charges ( $R_t$ ) et atteint une valeur de 97,2% dans le cas de 3-TTH,

- avec l'addition de 2-TTH et 3-TTH, la capacité de la double couche ( $C_{dl}$ ) diminue et passe de  $517 \mu\text{F}\cdot\text{cm}^{-2}$ , pour la référence, à  $41 \mu\text{F}\cdot\text{cm}^{-2}$  pour  $1,5 \times 10^{-4}$  M de 2-TTH et à  $52 \mu\text{F}\cdot\text{cm}^{-2}$  pour  $1,5 \times 10^{-4}$  M de 3-TTH. Cette diminution est associée à l'adsorption des molécules organiques sur la surface de l'acier [18]. 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 :

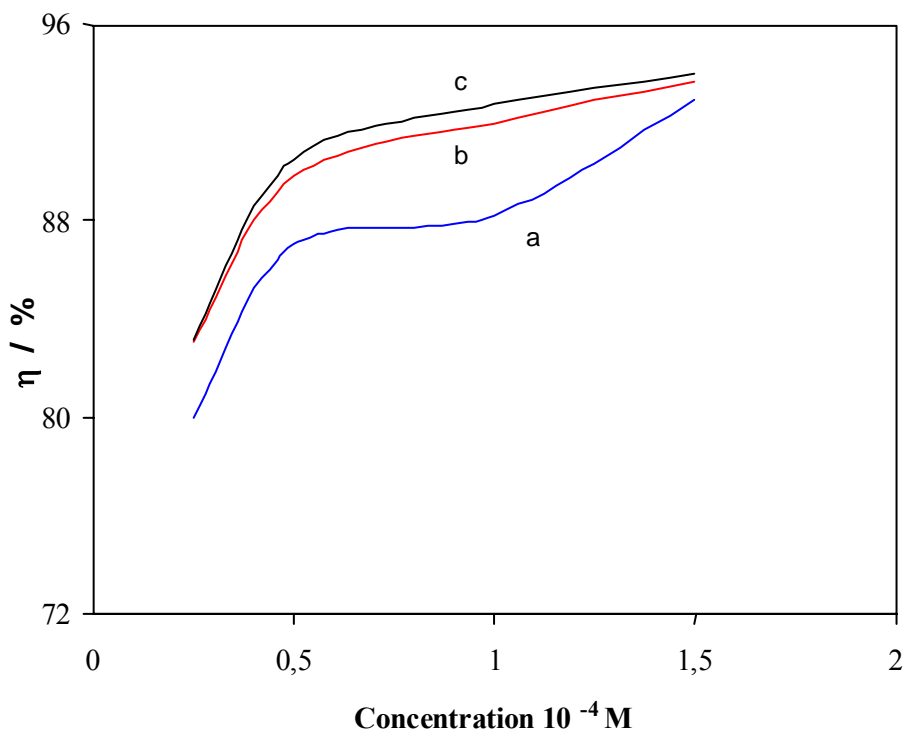
$$C_{dl} = \frac{\epsilon_0 \epsilon S}{e} \quad (6)$$

où  $e$  est l'épaisseur du dépôt,  $S$  est la surface de l'électrode,  $\epsilon_0$  est la permittivité du milieu et  $\epsilon$  est la constante diélectrique.

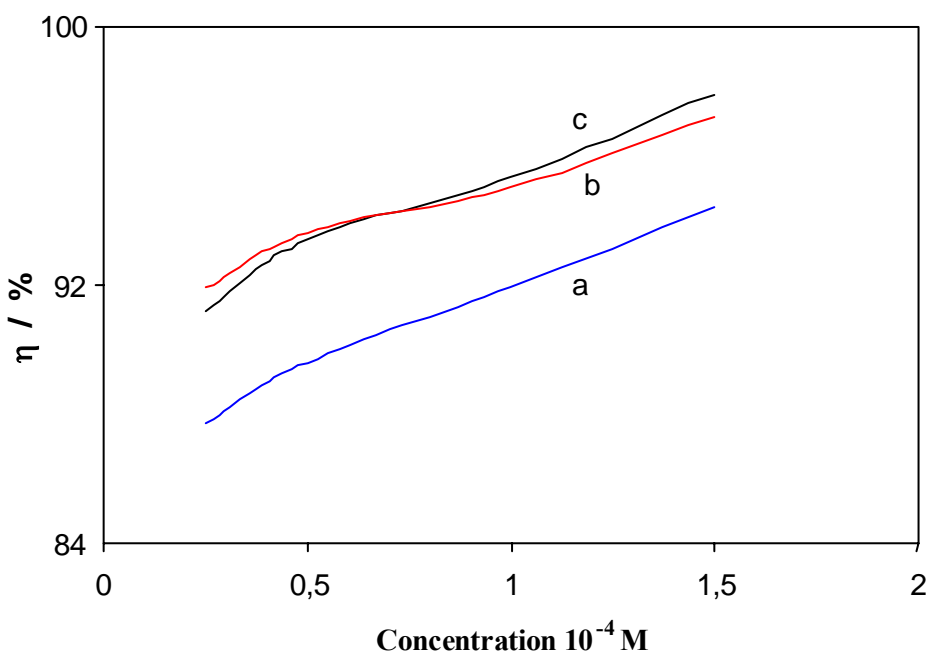
- le 3-TTH est plus efficace que le 2-TTH dans HCl 1M.

### III.1.6. Influence de la concentration

La variation de l'efficacité inhibitrice du 2-TTH et du 3-TTH en fonction de la concentration en milieu HCl 1M est illustrée par les figures 6 et 7. L'efficacité inhibitrice augmente avec l'augmentation de la concentration. Nous constatons qu'il y a un bon accord entre les valeurs de l'efficacité inhibitrice déterminées par gravimétrie et celles issues des mesures d'impédance. D'autre part, l'efficacité inhibitrice déterminée, par les courbes de polarisation (mesure instantanée), est plus faible que celles déterminées par perte de poids et SIE. Cette différence est due tout simplement à la courte durée d'immersion dans le cas de l'étude électrochimique stationnaire (2 h). 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.



*Fig. 6. Variation de l'efficacité inhibitrice du 2-TTH en fonction de sa concentration dans HCl 1M: (a) les courbes de polarisation, (b) la perte de poids et (c) S.I.E..*

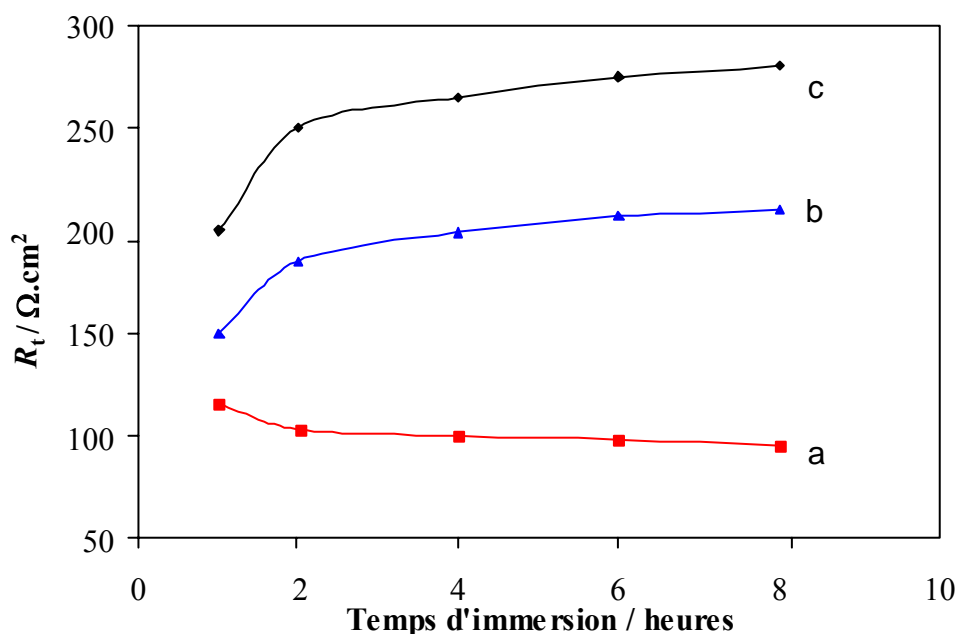


*Fig. 7. Variation de l'efficacité inhibitrice du 3-TTH en fonction de sa concentration dans HCl 1M: (a) les courbes de polarisation, (b) la perte de poids et (c) S.I.E..*

### III.1.7. Influence du temps d'immersion

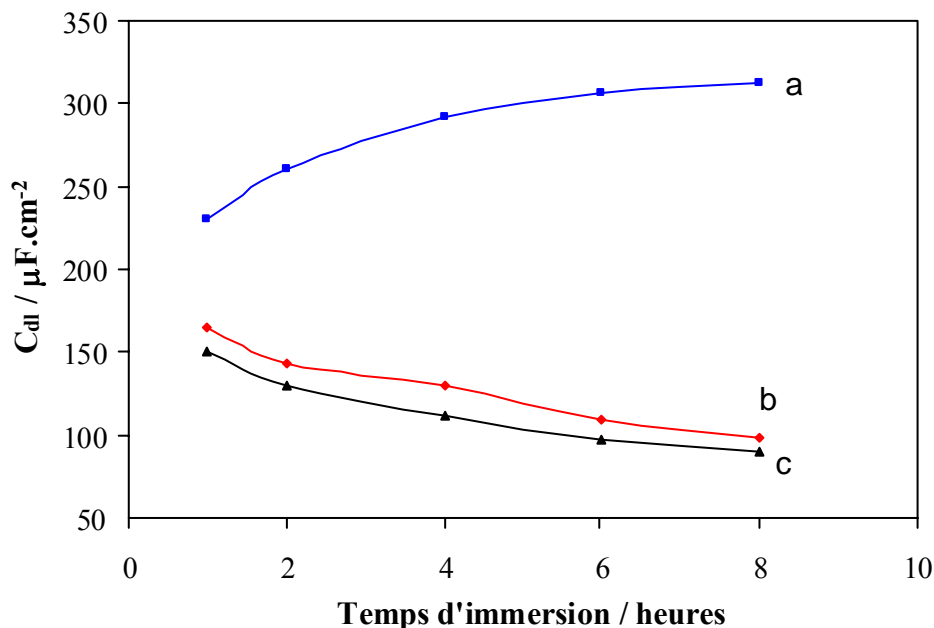
Compte tenu de l'importance du temps d'immersion, nous avons tracé les courbes de  $R_t$  et  $C_{dl}$  en fonction du temps d'immersion (Figs. 8 et 9). Le choix de la concentration  $1,5 \times 10^{-4}$  M est justifié par le fait qu'à cette concentration, l'efficacité est maximale. Nous pouvons remarquer que la résistance de transfert ( $R_t$ ) de l'acier sans addition de 2-TTH et de 3-TTH diminue avec le temps d'immersion, mais la  $R_t$  de l'acier avec l'addition des inhibiteurs, augmente avec le temps d'immersion. Dans les mêmes conditions, la capacité de la double couche ( $C_{dl}$ ) de l'acier augmente sans inhibiteur et diminue en présence du 2-TTH et du 3-TTH en fonction du temps d'immersion.

Le changement de  $R_t$  et  $C_{dl}$  est vraisemblablement dû au déplacement des molécules d'eau par les anions de l'acide et l'adsorption des molécules organiques sur la surface métallique, diminuant la vitesse des réactions de dissolution [18].



**Fig. 8. Relation entre  $R_t$  et le temps d'immersion de l'acier dans:(a) HCl 1M et (b) HCl 1M +  $1,5 \cdot 10^{-4}$  M 2-TTH et (c) HCl 1M +  $1,5 \cdot 10^{-4}$  M 3-TTH.**

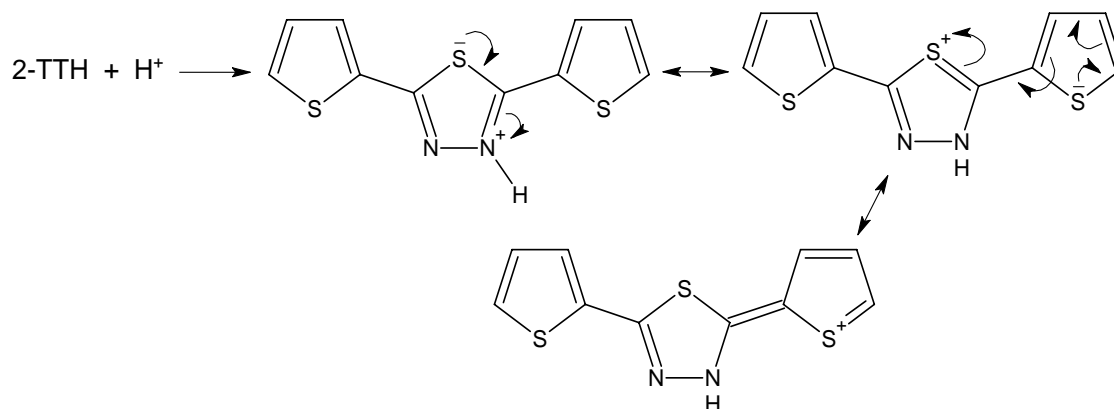


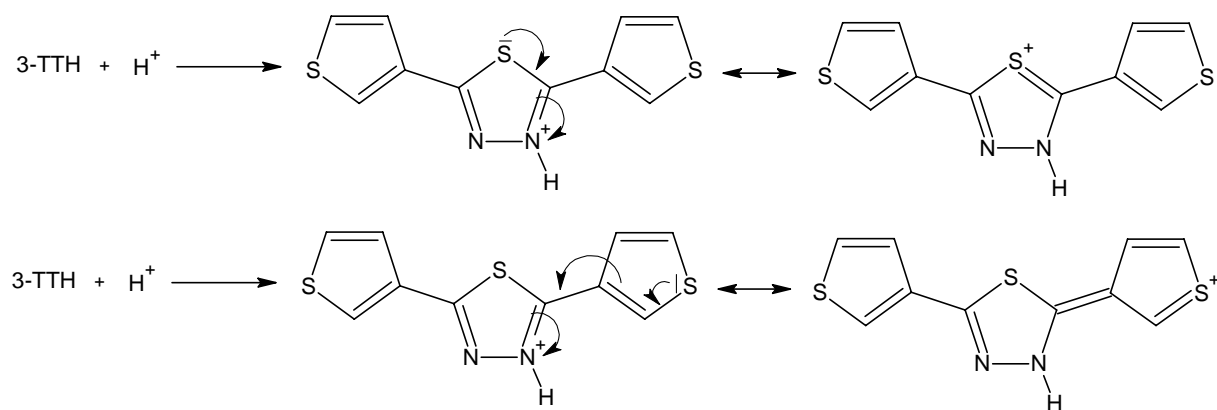


**Fig. 9.** Relation entre  $C_{dl}$  et le temps d'immersion de l'acier: (a)  $HCl\ 1M$ , (b)  $HCl\ 1M + 1,5 \cdot 10^{-4} M\ 2-TTH$  et (c)  $HCl\ 1M + 1,5 \cdot 10^{-4} M\ 3-TTH$ .

### III.1.8. Effet de la charge de l'électrode sur le mécanisme d'adsorption

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 vacants avec un inhibiteur ayant des électrons «  $\pi$  » des hétéroatomes avec des électrons non liants, facilite cette adsorption [19,20]. Dans le milieu chlorhydrique, le 2-TTH et le 3-TTH existent sous forme protonée:





Les cations obtenus sont stabilisés par l'effet donneur des atomes de soufre qui deviennent positifs, 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 double couche ( $C_{dl}$ ) en fonction du potentiel  $E$  (Fig. 10) 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 (PCN). 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, trois cas peuvent se présenter:

- lorsque 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 adsorbés 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  $\text{Cl}^-$  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  $\text{Cl}^-$ ,

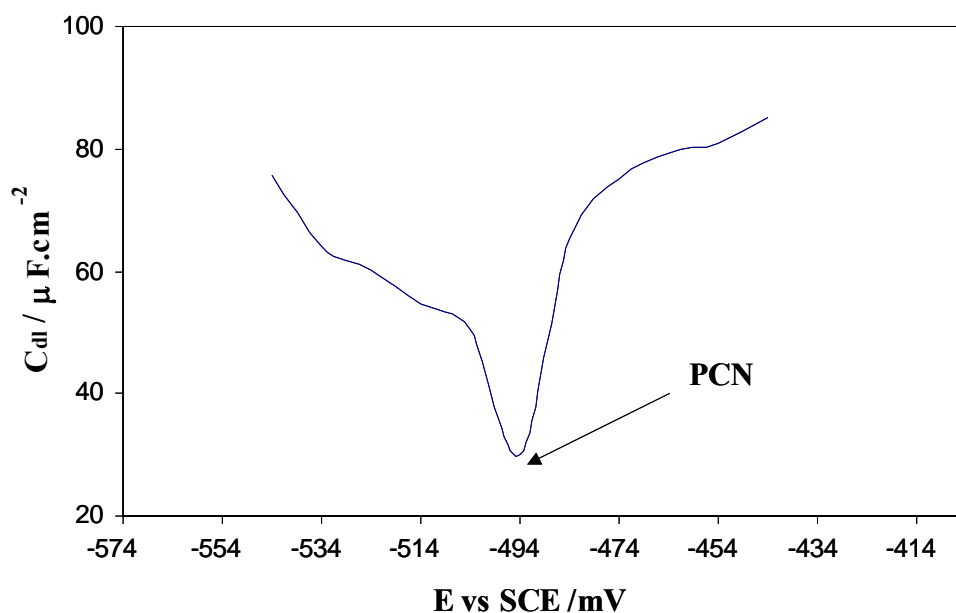
- au potentiel de charge nulle (PCN), qui représente le potentiel pour lequel la charge de l'électrode est nulle : Il n'y a aucun excès ionique, nous avons un équilibre entre l'adsorption des anions et des cations à la surface. Une fraction de thiadiazole est adsorbée en formant des liaisons de types « donneur- accepteur » entre les orbitales « d » non saturées du métal et les électrons  $\pi$  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 est définie comme suit :

$$C = \left( \frac{\partial q}{\partial E} \right)_\mu \quad (7)$$

Au potentiel de charge nulle, la capacité passe par un minimum [21].

$$E = E_{PCN} \quad \frac{\partial C}{\partial E} = 0 \quad (8)$$



**Fig. 10. Variation de  $C_{dl}$  en fonction du potentiel de l'acier dans  $HCl\ 1M + 1 \times 10^{-4} M$  3-TTH.**

Dans notre cas,  $E_{PCN} = -494\ mV$ , et  $E_{corr} = -482\ mV$  pour  $1,5 \times 10^{-4} M$  du 3-TTH, donc la différence du potentiel  $\varphi = E_{corr} - E_{q=0} = -482 - (-494) = 12\ mV$ . 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.

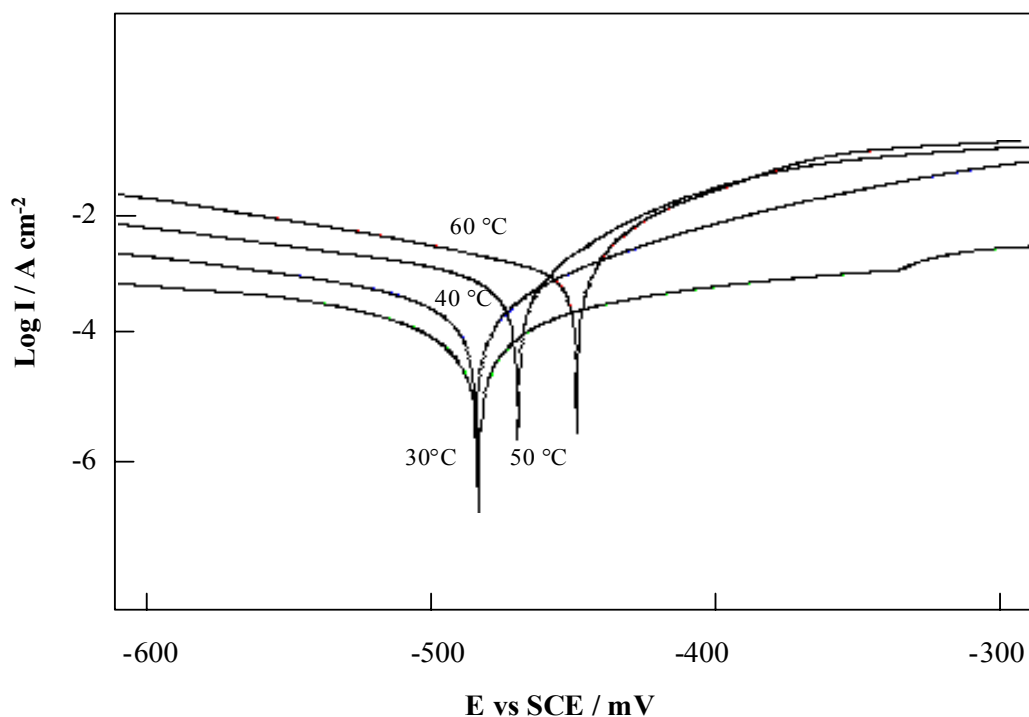
### III.1.9. Effet de la température

La température est l'un des facteurs susceptibles de modifier le comportement d'un matériau dans un milieu corrosif. Elle peut modifier l'interaction métal-inhibiteur dans un milieu donné. Il a été déjà montré que l'augmentation de la température du milieu sulfurique 0,1M de 20°C à 83°C provoque un affaiblissement de la résistance à la corrosion d'un alliage amorphe [22].

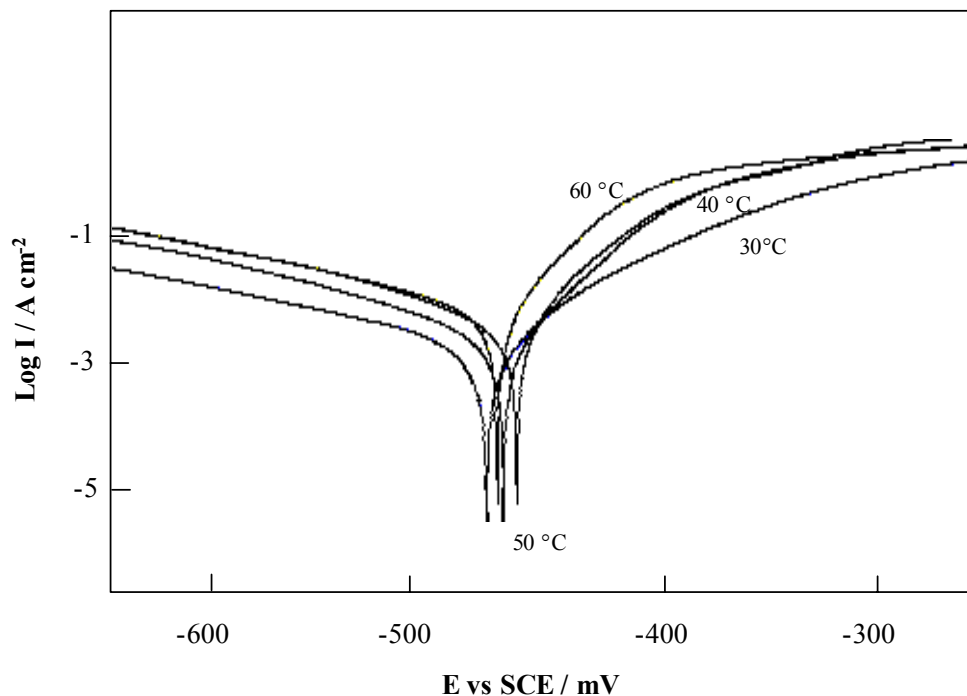
Pour déterminer l'effet de ce facteur sur le pouvoir inhibiteur des composés organiques étudiés, nous avons effectués une étude entre 30°C à 60°C à l'aide des mesures électrochimiques stationnaires en mode potentiostatique. Nous avons donc tracé les courbes de polarisation de l'acier sans et avec addition de 2-TTH et de 3-TTH, dans cette gamme de température. Les Figures 11 et 12 représentent donc l'effet de la température sur les courbes de polarisation cathodiques et anodiques de l'acier en milieu HCl 1M pour la concentration  $0,25 \cdot 10^{-4}$  M de 2-TTH et de 3-TTH. Pour les autres concentrations, les figures ont la même allure.

D'après les résultats obtenus, nous pouvons faire les remarques suivantes:

- les densités de courant augmentent avec l'accroissement de la température de 30 à 60°C, les courbes dans la partie cathodique sont parallèles, indiquant que la réduction des  $H^+$  à la surface de l'acier se fait selon le même mécanisme d'activation pure dans tout le domaine de température étudié,
- le potentiel de corrosion de l'acier ( $E_{corr}$ ) se déplace vers des valeurs plus nobles avec l'accroissement de la température de 30 à 60°C dans HCl 1M sans et avec inhibiteur.



*Fig. 11. Effet de la température sur les courbes de polarisation cathodiques et anodiques de l'acier en milieu HCl 1M pour la concentration  $0,25 \cdot 10^{-4}$  M de 2-TTH.*



*Fig. 12. Effet de la température sur les courbes de polarisation cathodiques et anodiques de l'acier en milieu HCl 1M pour la concentration  $0,25 \cdot 10^{-4}$  M de 3-TTH.*

Les valeurs de densité du courant de corrosion ( $I_{corr}$ ), potentiel de corrosion de l'acier ( $E_{corr}$ ), le taux de recouvrement ( $\theta$ ) et l'efficacité inhibitrice du 2-TTH et du 3-TTH en fonction de la température sont données dans les tableaux 4 et 5. On remarque que l'augmentation de la température provoque un accroissement de  $I_{corr}$  et l'efficacité inhibitrice augmente dans tout le domaine de température étudié. Singh et al [23] 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.

Le taux de recouvrement ( $\theta$ ) est calculé par la relation suivante [24]:

$$I_{corr(inh)} = (1 - \theta)I_{corr} + I_{sat} \quad (9)$$

le réarrangement de cette équation donne :

$$\theta = \frac{I_{corr} - I_{corr(inh)}}{I_{corr} - I_{sat}} \quad (10)$$

où  $I_{corr}$ ,  $I_{corr(inh)}$  et  $I_{sat}$  sont les valeurs de densité du 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 et quand la surface est entièrement couverte, ( $I_{corr} = I_{sat}$  pour la concentration la plus élevée).

$$\text{comme } I_{sat} \ll I_{corr} \text{ donc,} \quad (11)$$

$$\theta = \frac{I_{corr} - I_{corr(inh)}}{I_{corr}} \quad (12)$$

**Tableau 4. Influence de la température sur les paramètres électrochimiques de l'acier en milieu HCl 1M + différentes concentrations de 2-TTH**

T (°C)	Inhibiteur Conc. (10 <sup>-4</sup> M)	E <sub>corr</sub> vs SCE (mV)	I <sub>corr</sub> (μA cm <sup>-2</sup> )	η (%)	θ
<b>30</b>	blanc	-474	570	—	—
	0,25	-477	112	80,35	0,8035
	0,5	-476	74	87,02	0,8702
	1	-480	67	88,24	0,8824
	1,5	-475	32	94,38	0,9438
<b>40</b>	blanc	-460	957	—	—
	0,25	-485	184	80,77	0,8077
	0,5	-495	113	88,19	0,8819
	1	-479	96	89,96	0,8996
	1,5	-487	40	95,82	0,9582
<b>50</b>	blanc	-450	1626	—	—
	0,25	-474	304	81,30	0,8130
	0,5	-475	180	88,93	0,8993
	1	-488	128	92,13	0,9213
	1,5	-475	49	96,99	0,9699
<b>60</b>	blanc	-455	3506	—	—
	0,25	-452	627	82,12	0,8212
	0,5	-477	364	89,62	0,8962
	1	-474	241	93,13	0,9313
	1,5	-482	74	97,89	0,9789

**Tableau 5. Influence de la température sur les paramètres électrochimiques de l'acier en milieu HCl 1M + différentes concentrations de 3-TTH**

T (°C)	Inhibiteur Conc. (10 <sup>-4</sup> M)	E <sub>corr</sub> vs SCE (mV)	I <sub>corr</sub> (μA cm <sup>-2</sup> )	η (%)	θ
<b>30</b>	blanc	-474	570	—	—
	0,25	-477	70	87,72	0,8772
	0,5	-476	59	89,65	0,8965
	1	-474	46	91,93	0,9193
	1,5	-475	28	95,09	0,9509
<b>40</b>	blanc	-460	957	—	—
	0,25	-472	105	89,03	0,8903
	0,5	-472	83	91,33	0,9133
	1	-452	67	92,99	0,9299
	1,5	-492	32	96,66	0,9666
<b>50</b>	blanc	-450	1626	—	—
	0,25	-463	156	90,40	0,9040
	0,5	-453	125	92,31	0,9231
	1	-478	104	93,60	0,9360
	1,5	-485	38	97,66	0,9766
<b>60</b>	blanc	-455	3506	—	—
	0,25	-468	298	91,50	0,9150
	0,5	-448	234	93,32	0,9332
	1	-443	175	95,01	0,9501
	1,5	-481	61	98,26	0,9826



La dépendance de la vitesse de corrosion avec la température est exprimé par l'équation d'Arrhenius :

$$I_{corr} = k \exp\left(\frac{-Ea}{RT}\right) \quad (13)$$

où  $Ea$  est l'énergie d'activation,  $k$  = constante.

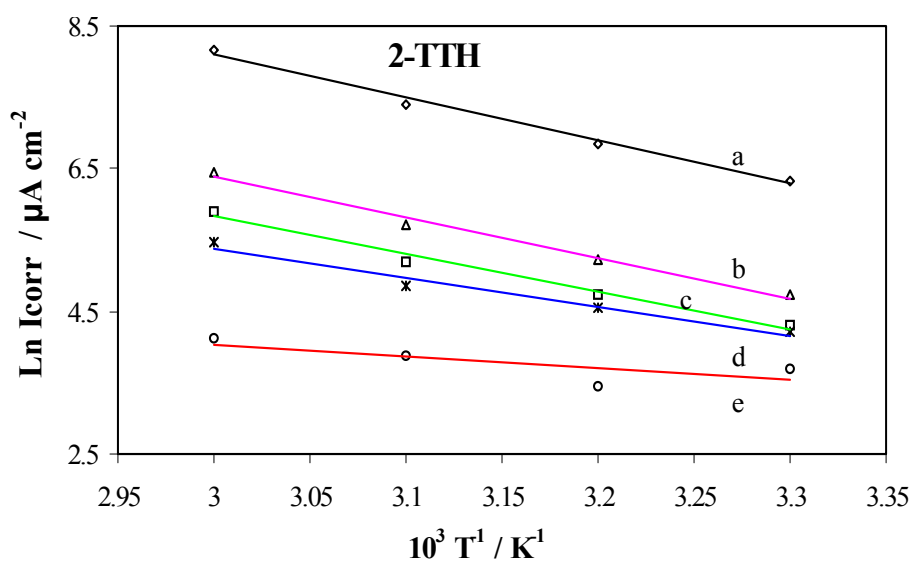
Les figures 13 et 14 illustrent la variation du logarithme de la densité de courants de corrosion en fonction de l'inverse de la température absolu. Cette variation du  $\ln I_{corr} = f(1/T)$  est une droite pour les différentes concentrations sans et avec inhibiteur. Nous pouvons donc calculer les énergies d'activation à partir de la relation d'Arrhenius. Les énergies d'activation pour les différentes concentrations sans et avec addition des inhibiteurs sont données sur le tableau 6. Nous constatons une diminution des énergies d'activation pour les différentes concentrations de 2-TTH et de 3-TTH par rapport au blanc (HCl 1M) : cette diminution de l'énergie d'activation (tableau 6) peut être attribuée à la chimisorption de ces inhibiteurs sur la surface de l'acier [25,26]. Ceci a été attribué par Hoar et Holliday [27]. Mais, Riggs et Hurd [28] ont expliqué que la diminution de  $Ea$  est attribuée à un déplacement de la réaction de corrosion de la partie découverte à la partie couverte de la surface métallique. Schmid et Huang [29] ont constaté que les molécules organiques stoppent les réactions partielles anodiques et cathodiques sur la surface métallique, et une réaction parallèle a lieu sur la partie couverte, mais cette réaction est moins importante que la réaction sur la partie découverte de la surface métallique. Nous constatons aussi que les valeurs de  $Ea$  obtenues pour le 2-TTH sont supérieures à celles obtenues pour le 3-TTH confirmant la meilleure efficacité inhibitrice du 3-TTH. 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 [30,31].

D'après une formule alternative de l'équation d'Arrhenius, nous pouvons déterminer l'enthalpie et l'entropie selon l'équation [32] :

$$I_{corr} = \frac{RT}{Nh} \exp\left(\frac{\Delta S_a^0}{R}\right) \exp\left(-\frac{\Delta H_a^0}{RT}\right) \quad (14)$$

où  $h$  : Constante de Plank ,  $N$  : Nombre d'Avogadro,  $\Delta H_a^0$  : Enthalpie d'activation et  $\Delta S_a^0$  : Entropie d'activation.

La variation du  $\ln(I_{\text{corr}}/T)$  en fonction de l'inverse de la température est une droite (Figs. 15 et 16), avec une pente de  $(\Delta H_a^0/R)$  et une ordonnée à l'origine égale à  $(\ln R/Nh + \Delta S_a^0/R)$ . Nous pouvons donc calculer les valeurs de  $\Delta H_a^0$  et  $\Delta S_a^0$ . Les valeurs des enthalpies  $\Delta H_a^0$  et des entropies  $\Delta S_a^0$  sont données dans le tableau 6. Les signes positifs des enthalpies ( $\Delta H_a^0$ ) reflètent la nature endothermique du processus de dissolution de l'acier. Les valeurs élevées et négatives de l'entropie  $\Delta S_a^0$  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 [33,34].



**Fig. 13. Droites d'Arrhenius calculées à partir de la densité du courant de corrosion de l'acier dans (a): HCl 1M, (b): HCl 1M +  $0,25 \times 10^{-4}$  M 2-TTH, (c): HCl 1M +  $0,5 \times 10^{-4}$  M 2-TTH, (d): HCl 1M +  $1 \times 10^{-4}$  M 2-TTH et (e): HCl 1M +  $1,5 \times 10^{-4}$  M 2-TTH.**

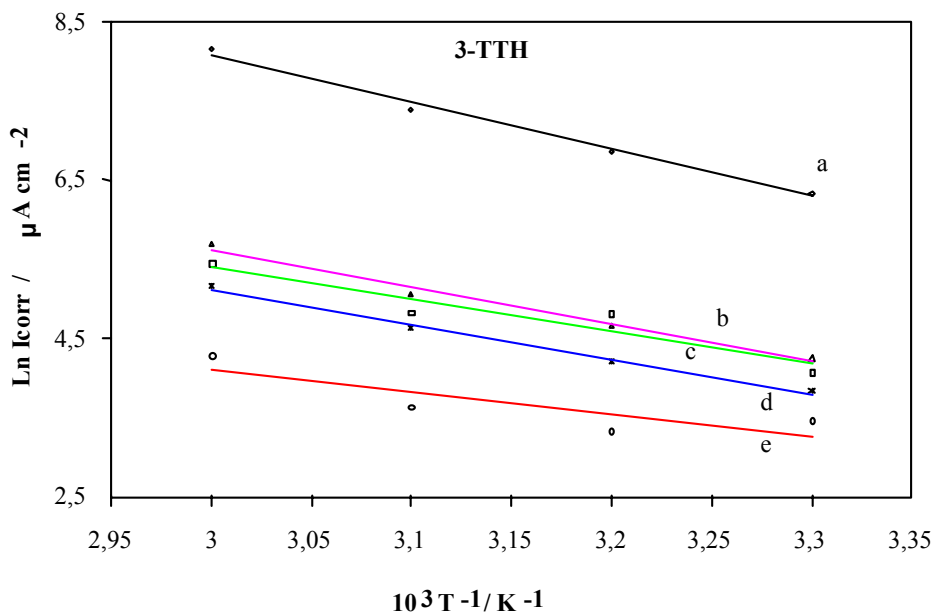


Fig. 14. Droites d'Arrhenius calculées à partir de la densité du courant de corrosion de l'acier dans (a): HCl 1M, (b): HCl 1M +  $0,25 \times 10^{-4}$  M 3-TTH, (c): HCl 1M +  $0,5 \times 10^{-4}$  M 3-TTH, (d): HCl 1M +  $1 \times 10^{-4}$  M 3-TT et (e): HCl 1M +  $1,5 \times 10^{-4}$  M 3-TTH.

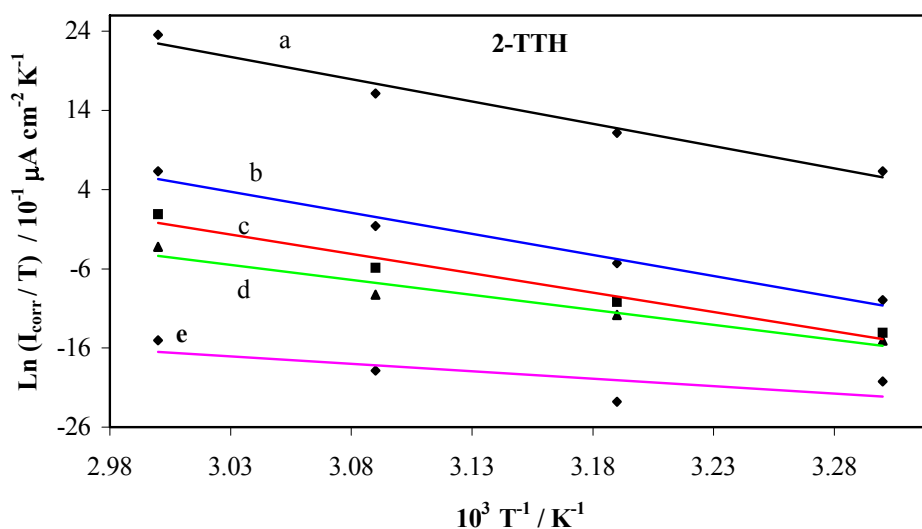


Fig. 15. Variation de  $\text{Ln } I_{\text{corr}}/T$  en fonction de l'inverse de la température pour (a): HCl 1M, (b): HCl 1M +  $0,25 \times 10^{-4}$  M 2-TTH, (c): HCl 1M +  $0,5 \times 10^{-4}$  M 2-TTH, (d): HCl 1M +  $1 \times 10^{-4}$  M 2-TTH et (e): HCl 1M +  $1,5 \times 10^{-4}$  M 2-TTH.

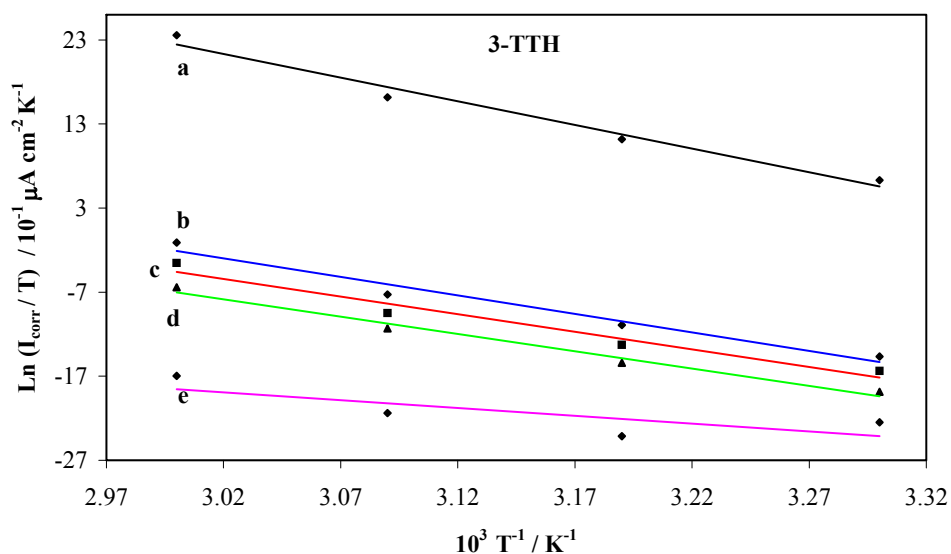


Fig. 16. Variation de  $\text{Ln } I_{\text{corr}}/T$  en fonction de l'inverse de la température pour (a): HCl 1M, (b): HCl 1M +  $0,25 \times 10^{-4}$  M 3-TTH, (c): HCl 1M +  $0,5 \times 10^{-4}$  M 3-TTH, (d): HCl 1M +  $1 \times 10^{-4}$  M 3-TTH et (e): HCl 1M +  $1,5 \times 10^{-4}$  M 3-TTH.

Tableau 6. Les énergies d'activation  $E_a$ ,  $\Delta H_a^0$  et  $\Delta S_a^0$  pour l'acier en HCl 1 M en absence et présence de différentes concentrations de 2-TTH et de 3-TTH

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

### III.1.10. Isothermes d'adsorptions

L'inhibition de la corrosion des métaux par les composés organiques est expliquée par leur adsorption. Cette dernière est décrite par deux principaux types d'adsorption, à savoir, l'adsorption physique et la chimisorption. Elle dépend de la charge du métal, sa nature, de la structure chimique du produit organique et du type d'électrolyte. Il est généralement admis, que le processus d'adsorption chimique met en jeu un transfert ou un partage d'électrons entre les molécules de l'inhibiteur et les orbitales vacants « d » de la surface du métal permettant de former, des liaisons de coordination. Le transfert d'électrons se fait avec les orbitales des molécules organiques ayant des électrons non liants, comme il peut se produire avec des molécules ayant des liaisons multiples ou des noyaux aromatiques possédant des électrons  $\pi$ . Les inhibiteurs organiques sont des composés possédant au moins un groupement fonctionnel considéré comme le centre actif de la chimisorption. Dans le cas de composés aromatiques, la densité électronique sera affectée par l'introduction de substituants, ce qui augmente ou diminue l'efficacité inhibitrice de la corrosion.

Le taux de recouvrement ( $\theta$ ) pour différentes concentrations de l'inhibiteur en milieu acide est évalué par les courbes de polarisation en utilisant l'équation [24] :

$$\theta = \frac{I_{\text{corr}} - I_{\text{corr(inh)}}}{I_{\text{corr}}} \quad (15)$$

où  $I_{\text{corr}}$  et  $I_{\text{corr(inh)}}$  sont les valeurs de densité du 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.

Au cours de cette étude, différents isothermes comprenant Langmuir, Temkin et Frumkin ont été testés afin de trouver l'isotherme d'adsorption convenable (Figs. 17, 18 et 19). Ces isothermes d'adsorption ont été utilisées pour d'autres inhibiteurs [35]. Selon ces isothermes, le taux de recouvrement ( $\theta$ ) est relié à la concentration en inhibiteur  $C_{\text{inh}}$  par les équations suivantes :

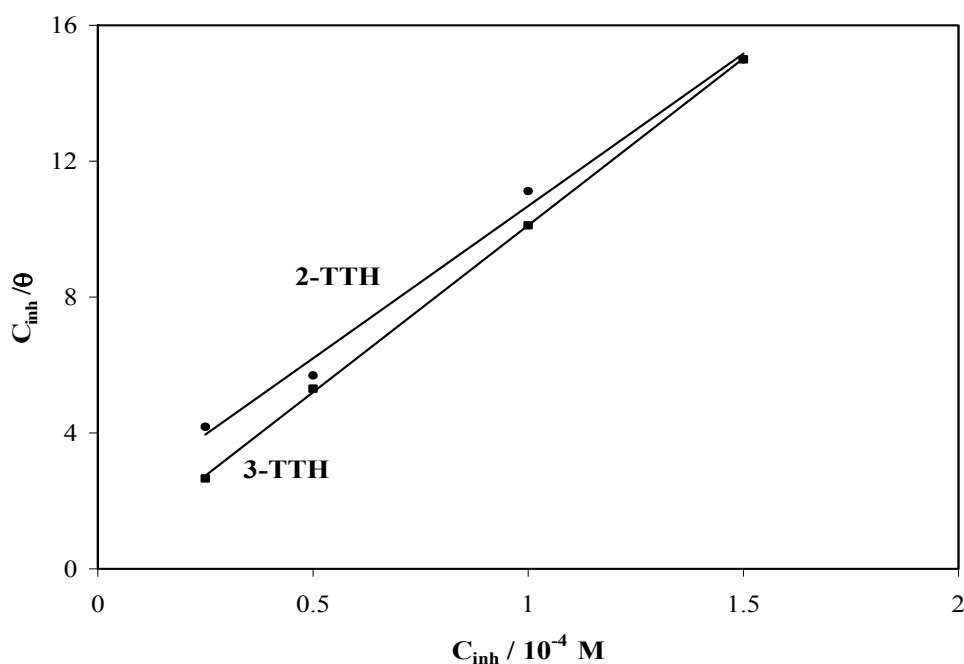
$$\theta = \frac{bC_{\text{inh}}}{1 + bC_{\text{inh}}} \quad (\text{Isotherme d'adsorption de Langmuir}) \quad (16)$$

$$\exp(-2a\theta) = KC_{\text{inh}} \quad (\text{Isotherme d'adsorption de Temkin}) \quad (17)$$

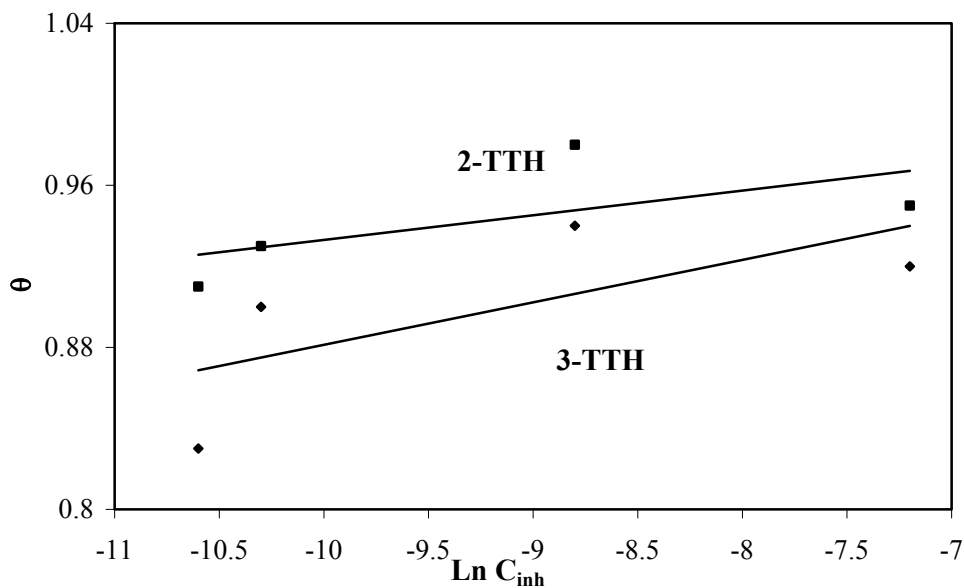
$$\left(\frac{\theta}{1-\theta}\right) \exp(-2a\theta) = KC_{inh} \quad (\text{Isotherme d'adsorption de Frumkin}) \quad (18)$$

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.

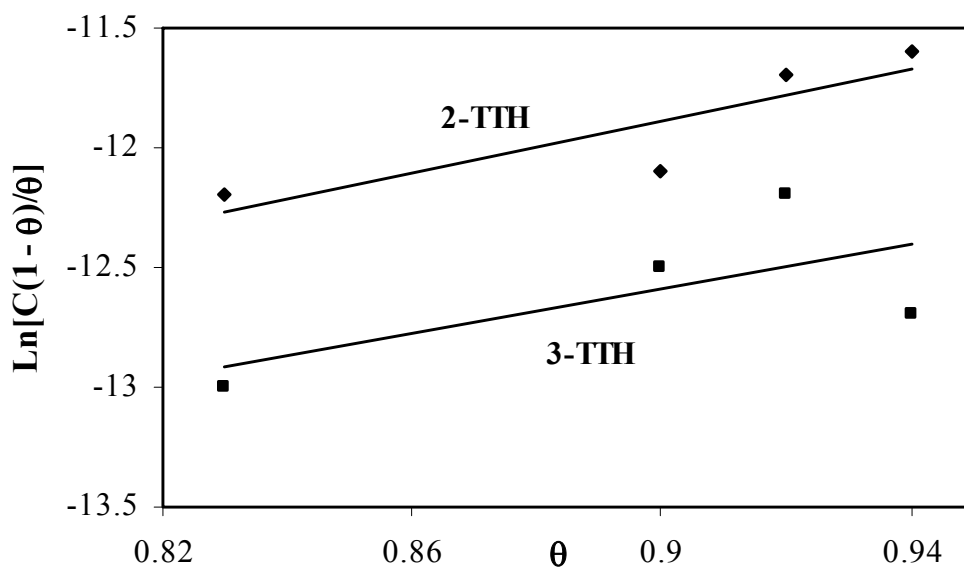
Les valeurs du taux de recouvrement ( $\theta$ ) sont présentées graphiquement selon l'isotherme d'adsorption convenable. La courbe  $C_{inh} / \theta$  en fonction de la concentration est linéaire pour le 2-TTH et le 3-TTH à 30°C en milieu chlorhydrique (Fig. 17), cela montre que l'adsorption du 2-TTH et 3-TTH sur la surface de l'acier en milieu chlorhydrique obéit à l'isotherme d'adsorption de Langmuir.



**Fig. 17. Isotherme d'adsorption de Langmuir de l'acier dans HCl 1M en présence de 2-TTH et 3-TTH à 30°C.**



*Fig. 18. Isotherme d'adsorption de Temkin de l'acier dans HCl 1M en présence de 2-TTH et 3-TTH à 30°C.*



*Fig. 19. Isotherme d'adsorption de Frumkin de l'acier dans HCl 1M en présence de 2-TTH et 3-TTH à 30°C.*

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 (Figs. 20 et 21), afin de déterminer les paramètres thermodynamiques.

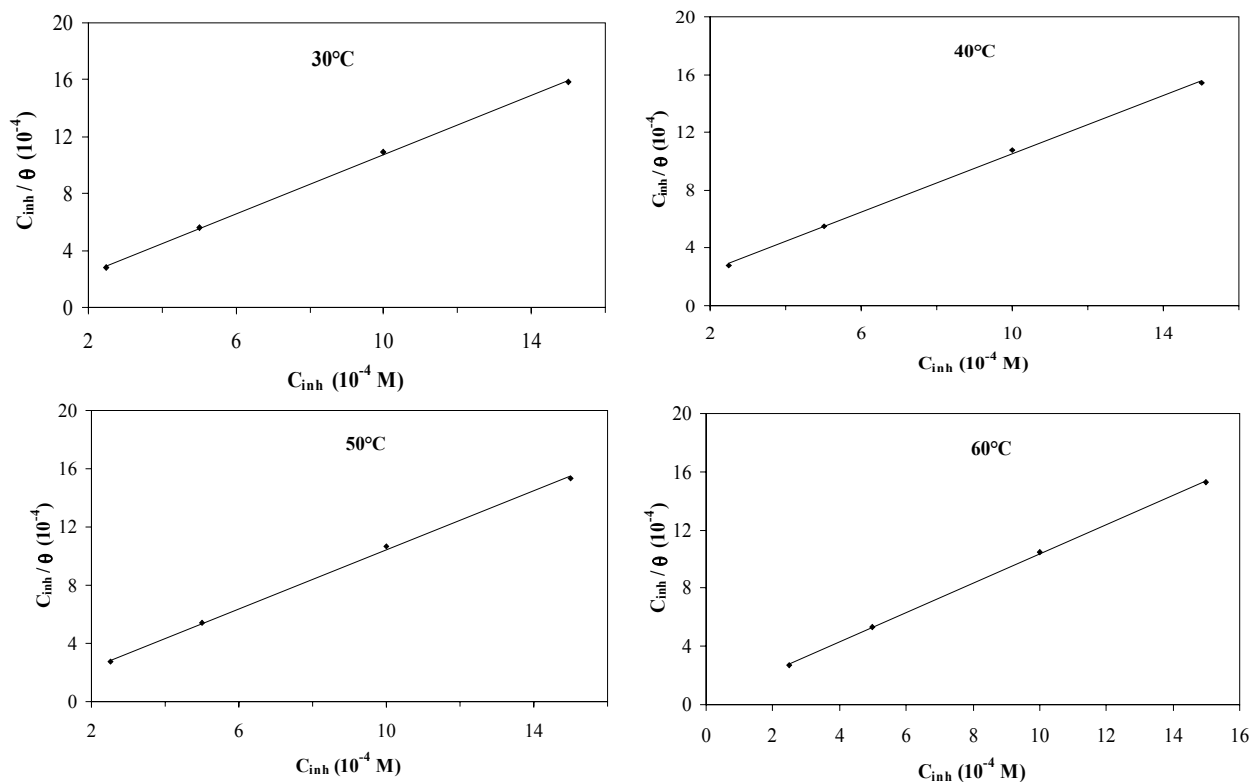


Fig. 20. Isotherme d'adsorption de Langmuir de l'acier dans HCl 1M en présence de 2-TTH à différentes températures.

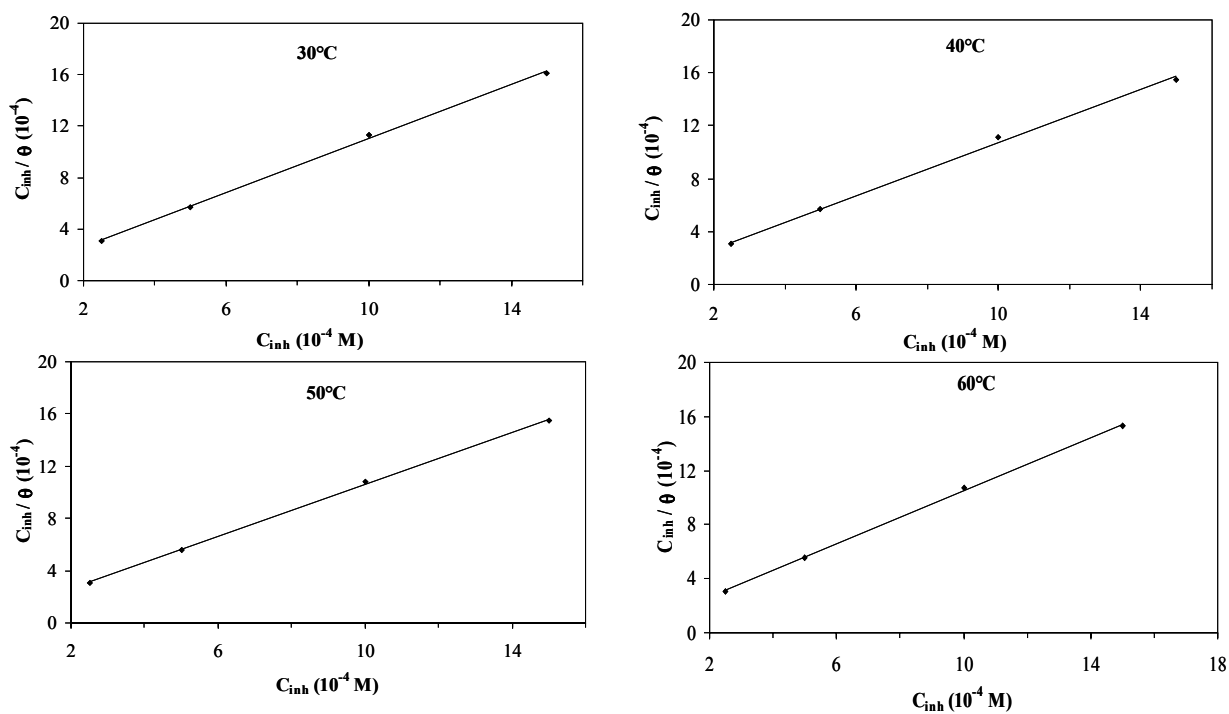


Fig. 21. Isotherme d'adsorption de Langmuir de l'acier dans HCl 1M en présence de 3-TTH à différentes températures.



Le coefficient de corrélation ( $R^2$ ) a été utilisé pour choisir l'isotherme convenable (Tableau 7). On constate que les coefficients de corrélation linéaires sont proches de 1 et toutes les valeurs des pentes sont voisines de 1. Les valeurs de  $K$  ont été calculées aussi (Tableau 7).

La constante d'adsorption  $K$  est liée à l'énergie libre standard d'adsorption ( $\Delta G^0_{ads}$ ) par l'équation suivante :

$$K = \frac{1}{55,1} \exp\left(\frac{-\Delta G^0_{ads}}{RT}\right) \quad (19)$$

La valeur 55,5 est la concentration de l'eau en solution ( $\text{mol.l}^{-1}$ ) [36]. L'énergie libre standard d'adsorption ( $\Delta G^0_{ads}$ ) peut donc être calculée et sa variation en fonction de la température (Fig. 22) permet de calculer l'enthalpie standard d'adsorption ( $\Delta H^0_{ads}$ ). L'entropie standard d'adsorption ( $\Delta S^0_{ads}$ ) peut être calculée par l'équation suivante :

$$\Delta G^0_{ads} = \Delta H^0_{ads} - T\Delta S^0_{ads} \quad (20)$$

L'évolution de  $\Delta G^0_{ads}$  en fonction de la température est linéaire, indiquant la bonne corrélation entre les paramètres thermodynamiques. Les données thermodynamiques obtenues pour les n-TTH, en utilisant l'isotherme d'adsorption sont données dans le tableau 7.

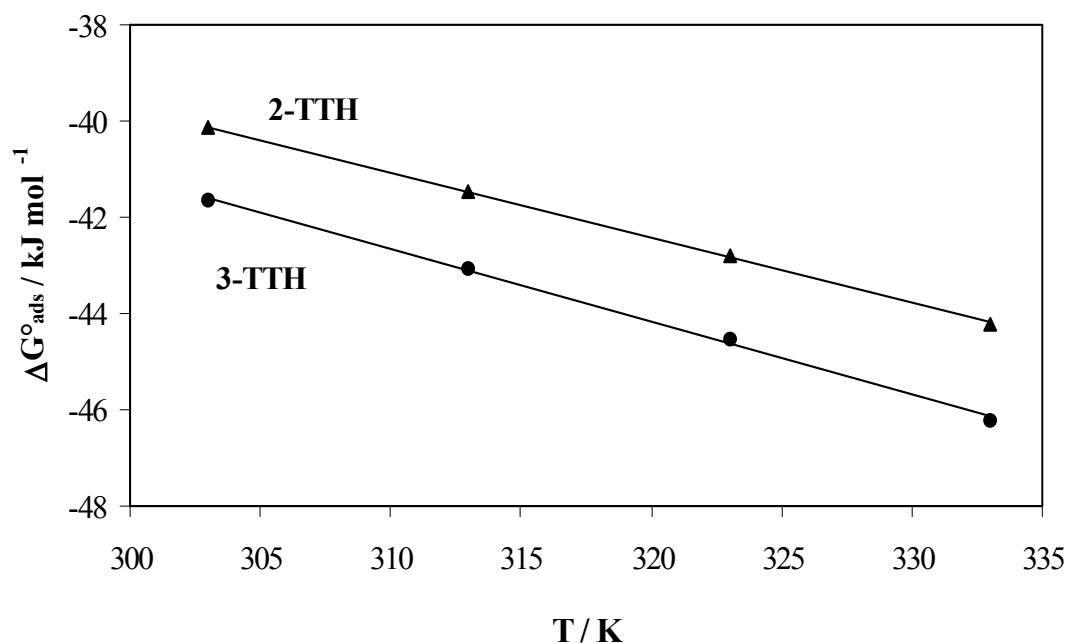


Fig. 22. Variation de  $\Delta G^0_{ads}$  en fonction de la température.

**Tableau 7. Paramètres thermodynamiques de 2-TTH et 3-TTH en HCl 1 M pour différentes températures**

Température (°C)	$K$ ( $M^{-1}$ )	$R^2$	$\Delta G^0_{ads}$ ( $kJ\ mol^{-1}$ )	$\Delta H^0_{ads}$ ( $kJ\ mol^{-1}$ )	$\Delta S^0_{ads}$ ( $J\ mol^{-1}\ K^{-1}$ )
<b>2-TTH</b>					
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		
<b>3-TTH</b>					
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 négatives de  $\Delta G^0_{ads}$  indiquent la spontanéité du processus d'adsorption et la stabilité de la double couche adsorbée sur la surface métallique. Généralement, les valeurs de  $\Delta G^0_{ads}$ , voisines de -20 kJ /mol ou inférieures, sont liées à des interactions électrostatiques entre les molécules chargées et le métal chargé (adsorption physique), alors que celles proches de -40 kJ mol<sup>-1</sup> ou supérieures impliquent un transfert de charges entre les molécules organiques et la surface métallique (chimisorption) [37,38]. Les valeurs de  $\Delta G^0_{ads}$  calculées sont supérieures à -40 kJ mol<sup>-1</sup> dans le cas des n-TTH, montrant que ces inhibiteurs sont chimisorbés sur la surface métallique (Tableau 7).

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 ( $\Delta H^0_{ads} > 0$ ) est attribué à la chimisorption [39], un processus exothermique d'adsorption ( $\Delta H^0_{ads} < 0$ ) peut impliquer l'adsorption physique et/ou la chimisorption. Dans notre cas, les valeurs calculées de  $\Delta H^0_{ads}$  sont égales à 0,822 et 4,258 kJ

$\text{mol}^{-1}$  pour le 2-TTH et le 3-TTH, respectivement, indiquant que ces inhibiteurs sont chimisorbés sur la surface métallique. Les valeurs de  $\Delta S^0_{ads}$  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 [40]. La valeur de  $\Delta H^0_{ads}$ , 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 à partir de l'impédance, les courbes de polarisation et les mesures de perte de poids. Cette différence d'efficacité entre le 2-TTH et le 3-TTH sera expliquée par les études théoriques.

L'enthalpie standard d'adsorption ( $\Delta H^0_{ads}$ ) peut être également déduit à partir de l'équation de Vant'Hoff :

$$\ln K = -\frac{\Delta H^0_{ads}}{RT} + \text{constant}$$

(21)

La figure 23 présente la variation du logarithme de  $K$  en fonction de l'inverse de la température avec une pente de  $(-\Delta H^0_{ads}/R)$  et une ordonnée à l'origine de  $(\Delta S^0_{ads}/R + \ln 1/55,5)$ . Les valeurs de  $\Delta H^0_{ads}$  calculées à partir de l'équation de Vant'Hoff sont égales à 0,845 et à 4,071  $\text{kJ mol}^{-1}$  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  $\Delta H^0_{ads}$  obtenues par les deux méthodes sont en bon accord. En plus les valeurs de  $\Delta S^0_{ads}$  déduites sont égales à 135,21 et à 150,93  $\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$  pour le 2-TTH et le 3-TTH respectivement, sont très proches de celles obtenues précédemment (Tableau 7).

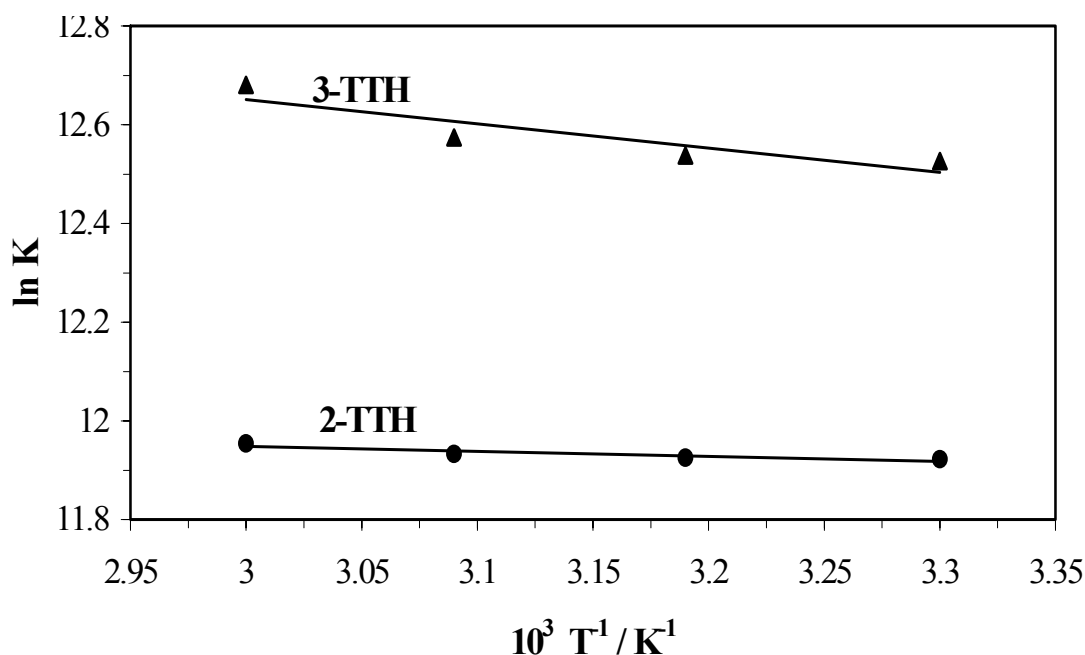
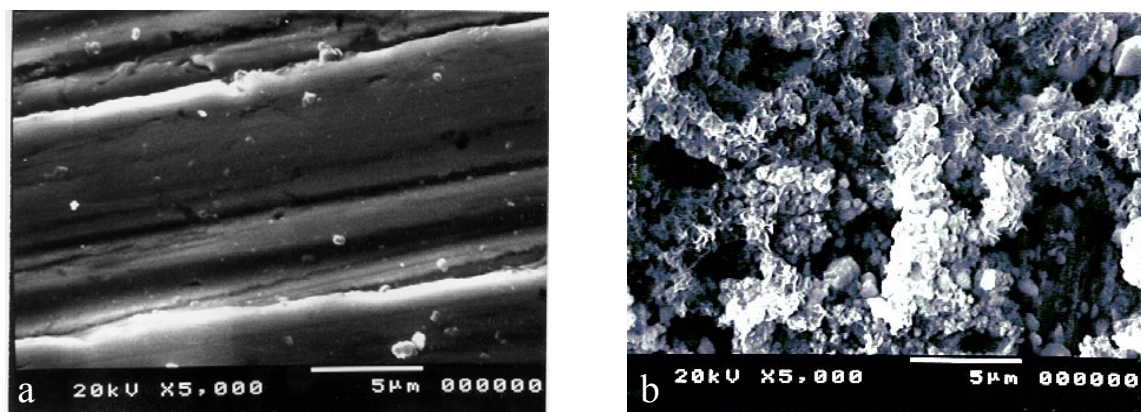


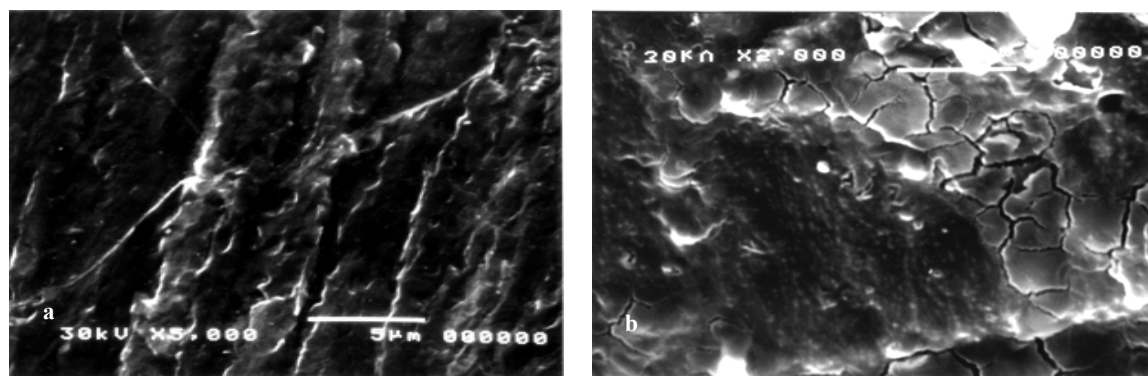
Fig. 23. Courbes de Van't Hoff pour le système acier/n-TTH/HCl 1 M.

### III.1.11. Formation de film organique par adsorption

Afin d'établir si l'inhibition est due à la formation d'un film de molécules organiques à la surface de l'acier, nous avons étudié la morphologie de cette dernière par microscopie électronique à balayage (M.E.B.) sur des images d'électrons secondaires prises avant et après immersion dans l'électrolyte. Cette étude est effectuée en utilisant un microscope électronique à balayage JEOL 5300. Les observations sont faites à tension accélératrice de 20 kV avec dépôt conducteur (or). Nous remarquons sur l'image de la surface de l'acier après 24 h d'immersion à 30°C dans HCl 1M seul (Fig. 24b) 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  $1,5 \cdot 10^{-4}$  M de 2-TTH et de 3-TTH (Fig. 25) que la surface est recouverte d'un produit cristallisé en forme de plaquette 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 qui limite l'accès de l'électrolyte à la surface de l'acier. Afin d'étudier le mécanisme d'adsorption et déterminer la nature du film adsorbé, nous avons fait appel à la spectroscopie des photoélectrons (XPS) qui est considérée comme la méthode la plus adéquate pour ce genre de caractérisation.



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



*Fig. 25. Micrographie (MEB) de la surface de l'acier après 24 h d'immersion à 30°C dans: (a)  $1,5 \cdot 10^{-4}$  M 2-TTH + HCl 1M et (b)  $1,5 \cdot 10^{-4}$  M 3-TTH + HCl 1M.*

### III.1.12. Analyse du film organique formé par spectroscopie des photoélectrons XPS

Pour une meilleure compréhension du mécanisme d'inhibition, nous avons effectué des analyses de surface par spectroscopie des photoélectrons (XPS) sur l'inhibiteur organique seul et le film organique adsorbé sur la surface d'acier.

La caractérisation par XPS est effectuée sur le 2-TTH et sur le 3-TTH pur pressé à 8 t sous forme de pastille ( $13 \times 2 \times 2 \text{ mm}^3$ ) et sur le disque d'acier immergé pendant 24 h dans HCl 1M en présence de  $1 \times 10^{-4}$  M de 2-TTH et de 3-TTH. Ce dernier est retiré du milieu corrosif, rincé à l'eau distillée puis nettoyé et dégraissé dans l'éthanol sous ultrasons et finalement séché.

La présence du thiadiazoles sur la surface de l'acier a été décelée en se basant sur le signal caractéristique de l'atome du soufre S2p (Fig. 27). Les spectres XPS ont été obtenus pour la surface de l'acier immergée pendant 24 h dans HCl 1M en présence de  $1 \times 10^{-4}$  M de

2-TTH et de 3-TTH. Dans un but comparatif, les spectres XPS des 2-TTH et 3-TTH purs (Fig. 23) 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 (Fig. 27). 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 [41] et un doublet à 168,5 et 169,8 eV est dû à la présence des sulfates,  $SO_4^{2-}$  qui est dû à l'oxydation de  $S^{2-}$  [42].

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 (Fig. 27). Dans ce dernier cas, on observe la présence de plus d'espèces oxydées sur la surface métallique.

Le spectre XPS de la surface de l'acier non traitée présente un pic Fe2p à 706,6 eV caractéristique de  $Fe^0$  (Fig. 28a) [43,44]. La surface de l'acier couverte par les molécules des n-TTH chimisorbées (Fig. 28b) révèle l'existence d'une composante d'énergie de liaison à 711 eV ( $Fe2p_{3/2}$ ) et à 724 eV ( $Fe 2p_{1/2}$ ) caractéristique de  $Fe^{3+}$ , montrant l'oxydation de la surface de l'acier [45,46]. L'augmentation du signal de Fe2p confirme l'adsorption et la formation de film 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 HCl. 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.

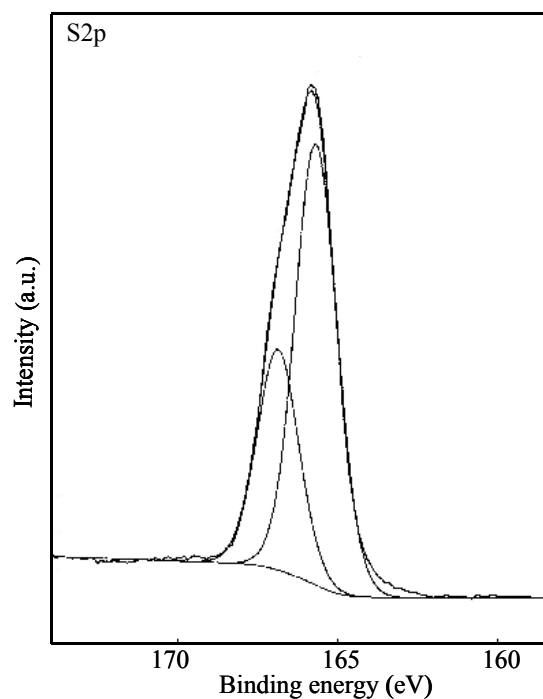


Fig. 26. Spectre XPS de S2p pour *n*-TTH pur.

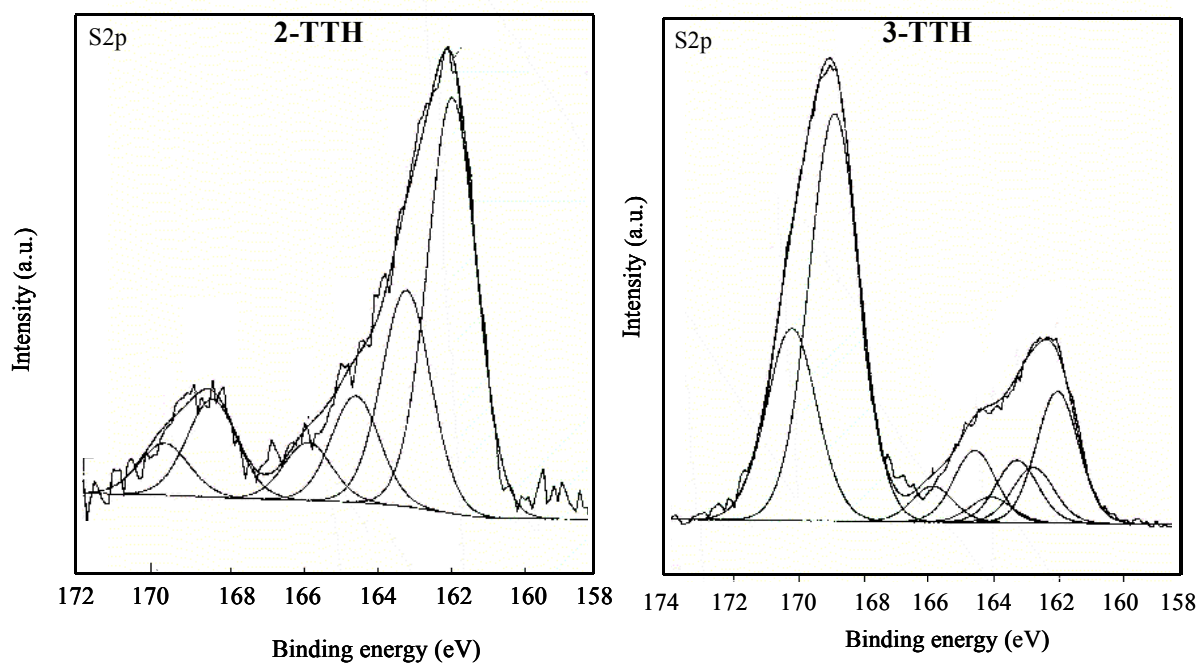
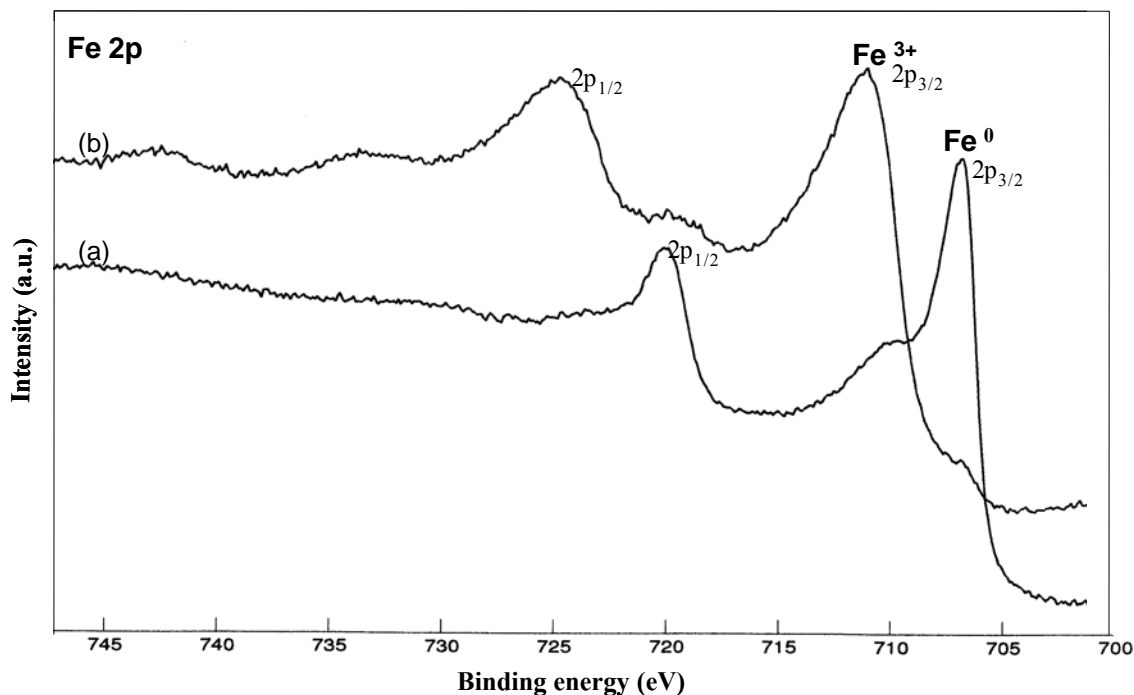


Fig. 27. Spectre XPS de S2p pour la surface de l'acier exposée à la solution ( $1 \times 10^{-4}$  M *n*-TTH + HCl 1M) pendant 24 h à 30°C.



*Fig. 28. Spectre Fe2p pour a) la surface de l'acier non traitée b) la surface de l'acier oxydée exposée à une solution ( $1 \times 10^{-4}$  M n-TTH + HCl 1M) pendant 24 h à 30°C.*

### III.1.13 Corrélation entre structure moléculaire et activité anti-corrosion

#### III.1.13.a. Généralité

Plusieurs travaux ont été réalisés afin de corrélérer l'effet des substituants à l'efficacité inhibitrice des molécules organiques à base de pyridines [47,48], d'anilines [49], d'amines aliphatiques [50], de thiophènes [51], d'acides benzoïques [52], etc...

Une relation quantitative a été proposée par Donahue et Nobe [53,54] 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 à partir d'une structure cyclique.

L'effet de la structure moléculaire sur l'activité chimique présente un sujet d'un immense intérêt dans toutes les disciplines de la chimie. Parmi les méthodes utilisées pour corrélérer les phénomènes observés avec la structure moléculaire, on trouve le QSAR (quantitative structure-activity relationships) [55].

La conception des molécules capables d'inhiber la corrosion des métaux peut être envisagée en utilisant le QSAR [56,57]. Deux différentes approches ont été utilisées pour le développement du QSAR dans le domaine de l'inhibition de la corrosion par les composés



organiques [58]. 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. La deuxième approche est une approche semi-empirique. Les différents descripteurs de la molécule, à savoir la HOMO, la LUMO et le moment dipolaire  $\mu$ , déterminés par la mécanique quantique sont corrélés avec l'efficacité inhibitrice.

Free et coll. puis Dupin et coll. ont essayé de corrélérer les mesures de l'inhibition de la corrosion pour plusieurs types de composés aromatiques en utilisant le QSAR empirique linéaire [59,60]. Les corrélations n'étaient pas en général satisfaisantes et donnaient peu de renseignement sur l'optimisation de la structure de l'inhibiteur. Par conséquent, l'approche empirique du QSAR a été abandonnée. L'inconvénient majeur de cette méthode est qu'elle ne prenait pas en compte les effets d'encombrement stérique dus aux groupes fonctionnels ainsi que les fortes interactions électroniques entre ces derniers, donc le principe d'additivité des contributions de chaque groupe fonctionnel n'est plus valide. En plus, le modèle empirique fournit peu de renseignement sur le mécanisme d'inhibition et l'effet de la structure moléculaire. Par contre, plusieurs études ont été effectuées à l'aide de l'approche semi-empirique et ont donné des résultats très intéressants [61-65].

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. [58,66], Abdul-Ahad et Al-Madfai [67], Dupin et coll. [68] et Lukovits et coll. [69,70]. Le travail de Growcock et coll., s'est basé sur les modèles de Hansch [71,72] et celui de Dupin et al. était fondé sur un modèle linéaire proposé par Free et Wilson (group-contribution).

### III.1.13.b. Le modèle utilisé

Le modèle utilisé est un modèle linéaire basé sur la deuxième approche du QSAR, la méthode semi-empirique, qui relie l'inverse de la résistance de transfert de charges ( $1/R_t$ ) aux indices chimiques quantiques de la molécule, à savoir  $E_{HOMO}$  = l'énergie de la plus haute orbitale moléculaire occupée,  $E_{LUMO}$  = l'énergie de la première orbitale moléculaire inoccupée et le moment dipolaire  $\mu$  et  $C_{inh}$  la concentration en inhibiteur dans le milieu corrosif.

Par définition,  $E_{HOMO}$  est souvent associée à l'aptitude de la molécule à donner des électrons. 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. Au contraire,  $E_{LUMO}$  indique l'aptitude de la

molécule à accepter des électrons. Une faible valeur de la  $E_{LUMO}$  signifie que la molécule accepte certainement des électrons.  $\Delta = E_{HOMO} - E_{LUMO}$  est l'énergie minimum nécessaire pour exciter un électron dans une molécule.

Ce modèle linéaire est défini par l'équation suivante [73]:

$$1/R_{t,i} = \sum_j (A\mu_{,j} + B E_{HOMO,j} + C E_{LUMO,j}) C_{inh,i} \quad \text{“Linear Resistance” (LR)} \quad (22)$$

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 [55] au niveau RHF (Restricted Hartree Fock) à l'aide des logiciels Mopac (6,0) et Spartran Plus (5,0) package pour PC (Irvine Inc.). Aucune contrainte n'est imposée pour l'optimisation de la géométrie.

### III.1.13.c. Resultats

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 thienyl 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 ( $\mu$ ) de la molécule,  $E_{HOMO}$  et  $E_{LUMO}$  pour le 2-TTH et le 3-TTH sont reportés dans le tableau 8.

L'équation de régression calculée est :

$$1/R_t = 0.00653 + (15.62 E_{HOMO} - 67.83 E_{LUMO}) C_{inh} \quad (23)$$

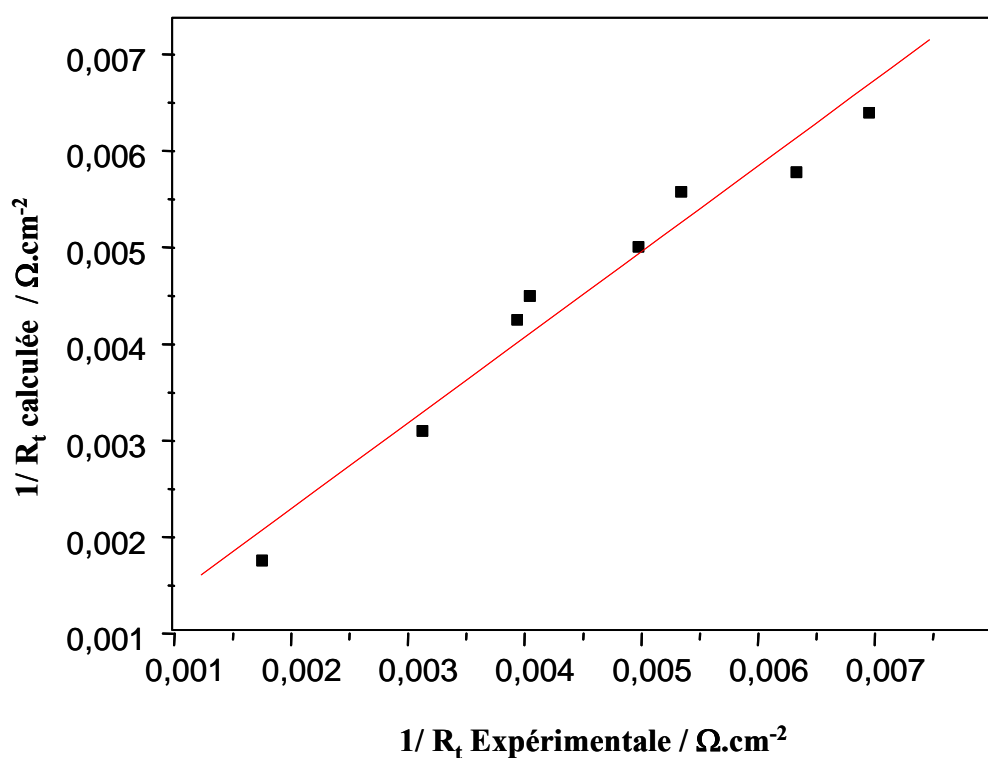
$N = 6 \quad R = 0,93 \quad F_{obs} = 18,68 \quad F_{(0,99)} = 7,59$

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. 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 ( $1/R_t$ ) mesurée et calculée est présentée sur la figure 29.

**Tableau 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**

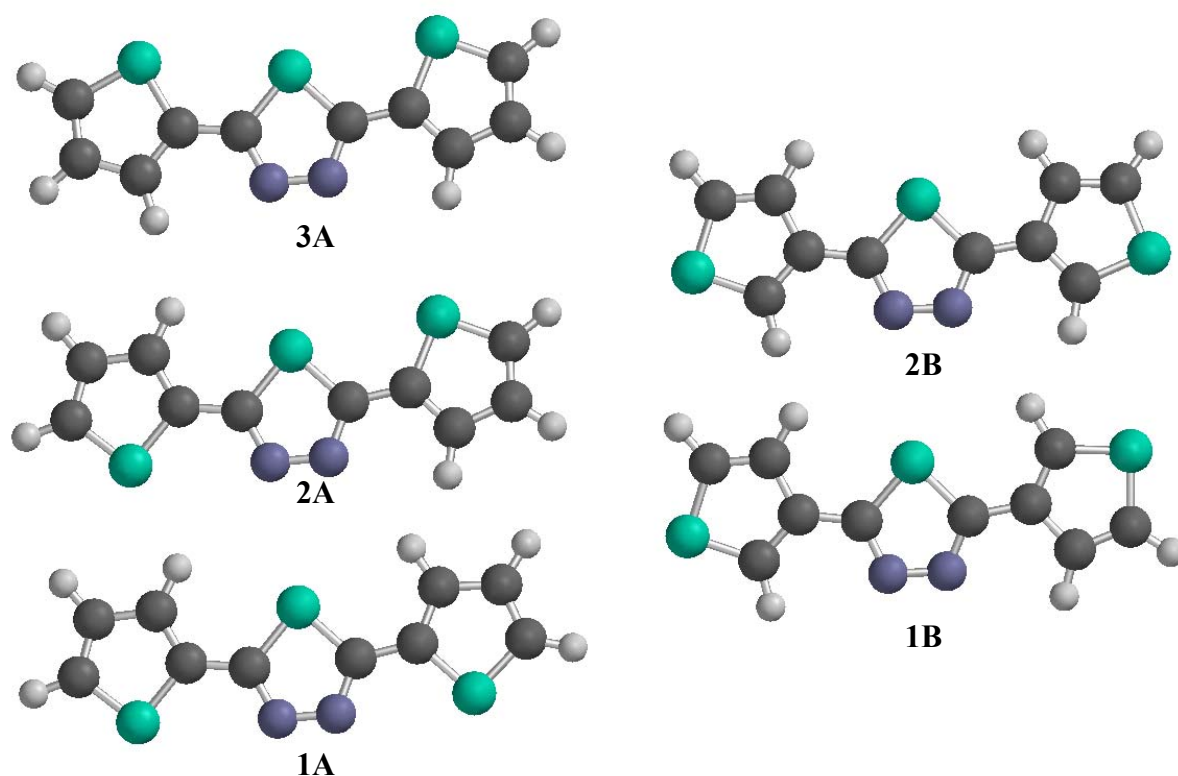
Inhibiteur	$R_t$ ( $\Omega.cm^2$ )	$1/R_t$ mes. ( $\Omega.cm^2$ ) <sup>-1</sup>	$C_{inh}$ (M)	$\mu$ (Debye)	$E_{HOMO}$ (eV)	$E_{LUMO}$ (eV)	$1/R_t$ cal. ( $\Omega.cm^2$ ) <sup>-1</sup>
	95	1,05 E-02	0,25E-04	1,56	-9,18	-1,92	0,62E-02
<b>2-TTH</b>	158	6,33 E-03	0,5 E-04	1,56	-9,18	-1,92	5,87E-03
	201	4,97 E-03	1 E-04	1,56	-9,18	-1,92	5,23E-03
	254	3,93 E-03	1,5 E-04	1,56	-9,18	-1,92	4,55E-03
	198	5,05 E-03	0,25E-04	3,09	-9,10	-1,59	5,67E-03
<b>3-TTH</b>	253	3,95 E-03	0,5 E-04	3,09	-9,10	-1,59	4,81E-03
	320	3,12 E-03	1 E-04	3,09	-9,10	-1,59	3,10E-03
	571	1,75 E-03	1,5 E-04	3,09	-9,10	-1,59	1,38E-03



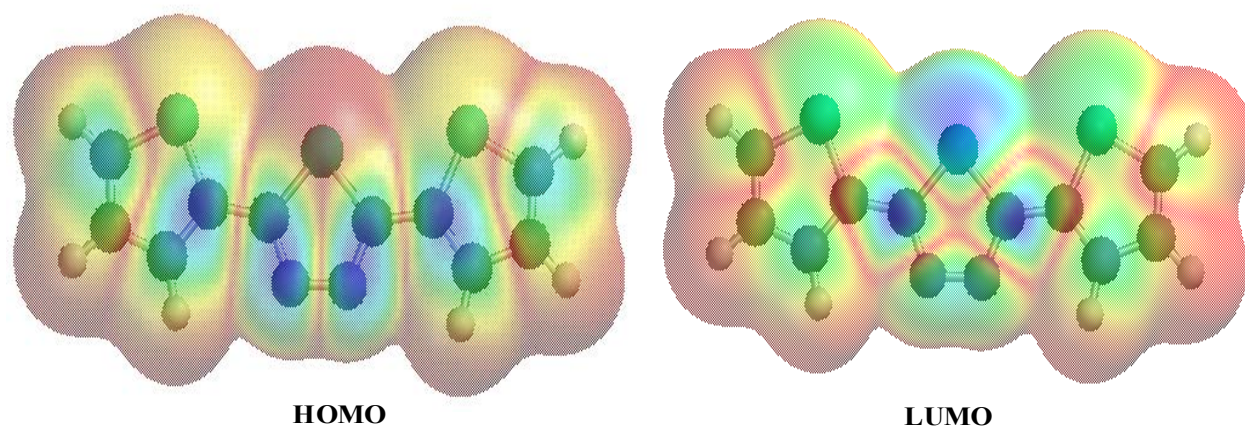
**Fig. 29. L'inverse de la résistance de transfert de charges calculée (équation 1) en fonction de l'inverse de la résistance de transfert de charge mesurée pour les 2,5-bis(n-thienyl)-1,3,4-thiadiazoles.**

Nous constatons qu'il y 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 significative. La répartition de la densité HOMO et LUMO de ces deux composés est représentée sur les figures 31a et 31b.

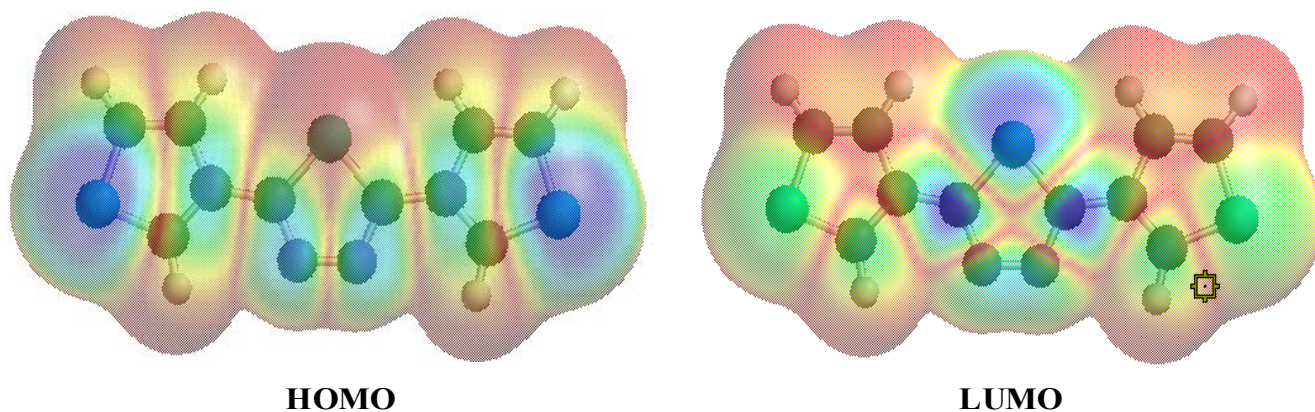
Les calculs des stabilités des différentes conformations des molécules 2-TTH et 3-TTH (Fig. 30) montrent que la conformation **1A** est la plus stable pour la molécule 2-TTH. La conformation **3A** est moins stable de 2 kcal/mol. La conformation intermédiaire **2A** est moins stable de 1 kcal/mol, cette 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**.



**Fig. 30.** Différentes conformations de 2,5-bis(2-thienyl)-1,3,4-thiadiazole (**1A**, **2A** et **3A**)<sup>o</sup> et de 2,5-bis(3-thienyl)-1,3,4-thiadiazole (**1B** et **2B**).



*Fig. 31a. Répartition de la densité HOMO et LUMO du 2-TTH.*



*Fig. 31b. Répartition de la densité HOMO et LUMO du 3-TTH.*

Dans cette étude nous remarquons que l'efficacité inhibitrice est principalement liée au coefficient de l'énergie LUMO de la molécule qui est reliée au caractère accepteur d'électrons de la molécule. Nous pouvons également voir sur les figures 31a et 31b 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 la forte chimisorption du 3-TTH. Ainsi pour le 3-TTH, nous pouvons supposer un effet donneur d'électron par les deux atomes de soufre des substituants thienyles négligeable dans le cas du 2-TTH. Le 3-TTH est plus efficace que le 2-TTH, ceci est dû à l'effet de la position de l'atome de soufre dans le cycle thienyle.

## **III.2. INFLUENCE DE LA NATURE DE L'ACIDE**

Plusieurs paramètres « extérieurs » au système électrochimique, mais propres à la conduite des mesures paraissent susceptibles d'influencer considérablement l'efficacité inhibitrice. 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 mêmes inhibiteurs, 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 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,5M a été effectuée.

### **III.2.1. Solutions**

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  $0,25 \cdot 10^{-4}$  M à  $1,5 \cdot 10^{-4}$  M.

### **III.2.2. Etude gravimétrique**

La perte de poids des échantillons d'acier, de taille 5 cm x 2 cm x 0,05 cm, de même composition chimique que celle utilisée en milieu chlorhydrique, est déterminée après 24 h d'immersion, à une température de 30°C à l'air atmosphérique.

Le tableau 9 donne les efficacités inhibitrices obtenues par gravimétrie pour différentes concentrations de 2-TTH et de 3-TTH dans H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,5 M. 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 inhibiteurs. On comparant ces résultats avec les résultats obtenus en milieu chlorhydrique, nous pouvons remarquer que les performances des deux inhibiteurs sont meilleures en milieu HCl 1M que dans H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,5M (Tableau 1 et 9). Le 3-TTH est plus efficace que le 2-TTH dans les deux acides.

**Tableau 9. Vitesses de corrosion et efficacités inhibitrices pour différentes concentrations de 2-TTH et 3-TTH pour la corrosion de l'acier dans  $H_2SO_4$  0,5M à 30°C**

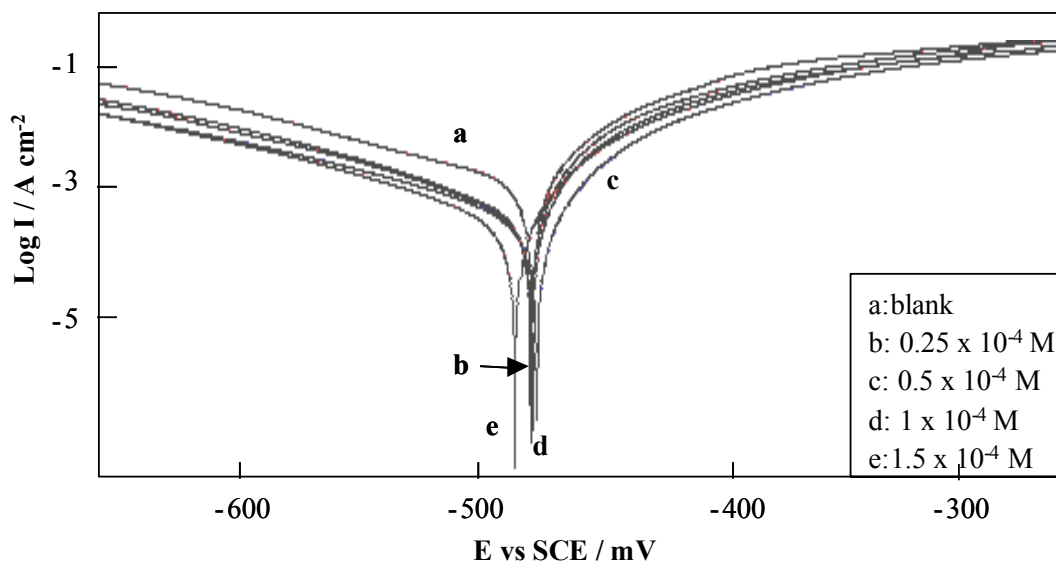
Inhibiteur	Concentration ( $10^{-4}M$ )	Vitesse de corrosion ( $mg\ cm^{-2}\ h^{-1}$ )	$\eta$ (%)
<b>Blanc</b>	0	6,94	—
	0,25	1,92	72,2
<b>2-TTH</b>	0,5	1,71	75,3
	1	0,90	87,0
	1,5	0,62	91,0
<b>3-TTH</b>	0,25	0,83	88,0
	0,5	0,69	90,0
	1	0,48	93,1
	1,5	0,34	95,1

### III.2.3. Les courbes de polarisation (mode potentiostatique)

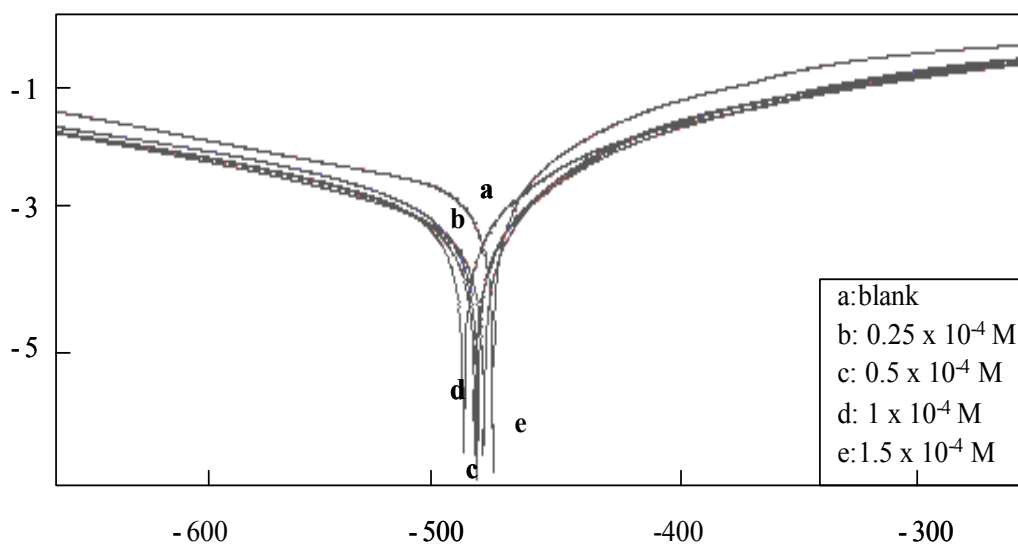
Les courbes de polarisation cathodiques et anodiques de l'acier en milieu  $H_2SO_4$  0,5M contenant différentes concentrations de 2-TTH et de 3-TTH à 30°C sont illustrées par les figures 32 et 33. Les valeurs associées aux paramètres électrochimiques, déterminées à partir de ces courbes et les efficacités inhibitrices  $\eta(\%)$  sont données dans le tableau 10.

Les courbes cathodiques se présentent sous forme de droite de Tafel indiquant que la réaction de réduction des  $H^+$  à la surface de l'acier se fait selon un mécanisme d'activation pure. L'addition de 2-TTH et de 3-TTH diminue légèrement la valeur de la pente de Tafel cathodique ( $b_c$ ). Ce résultat nous indique que l'ajout de l'inhibiteur influe très peu le mécanisme de réduction des protons.

Dans le domaine anodique, l'action du 2-TTH et du 3-TTH se traduit aussi par une légère diminution des courants. 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.



**Fig. 32.** Courbes de polarisation de l'acier dans  $H_2SO_4$  0,5M contenant différentes concentrations de 2-TTH.



**Fig. 33.** Courbes de polarisation de l'acier dans  $H_2SO_4$  0,5M contenant différentes concentrations de 3-TTH.

L'examen du tableau 10 permet de conclure que les valeurs de densité du courant de corrosion  $I_{corr}$  de l'acier en milieu acide avec inhibiteur sont inférieures à celles trouvées sans inhibiteur (blanc). On note que l'addition du 2-TTH et du 3-TTH au milieu  $H_2SO_4$  0,5M conduit à une baisse de densités du courant de corrosion et de celles des pentes de Tafel  $b_c$  et  $b_a$ . L'efficacité inhibitrice de 2-TTH et de 3-TTH augmente avec la concentration. Le 3-TTH est plus efficace que le 2-TTH en milieu  $H_2SO_4$  0,5M.



On comparant ces résultats avec les résultats obtenus en milieu chlorhydrique, nous pouvons conclure que les performances des deux inhibiteurs sont meilleures en milieu HCl 1M qu'en milieu H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,5M et le 3-TTH est plus efficace que le 2-TTH dans les deux acides.

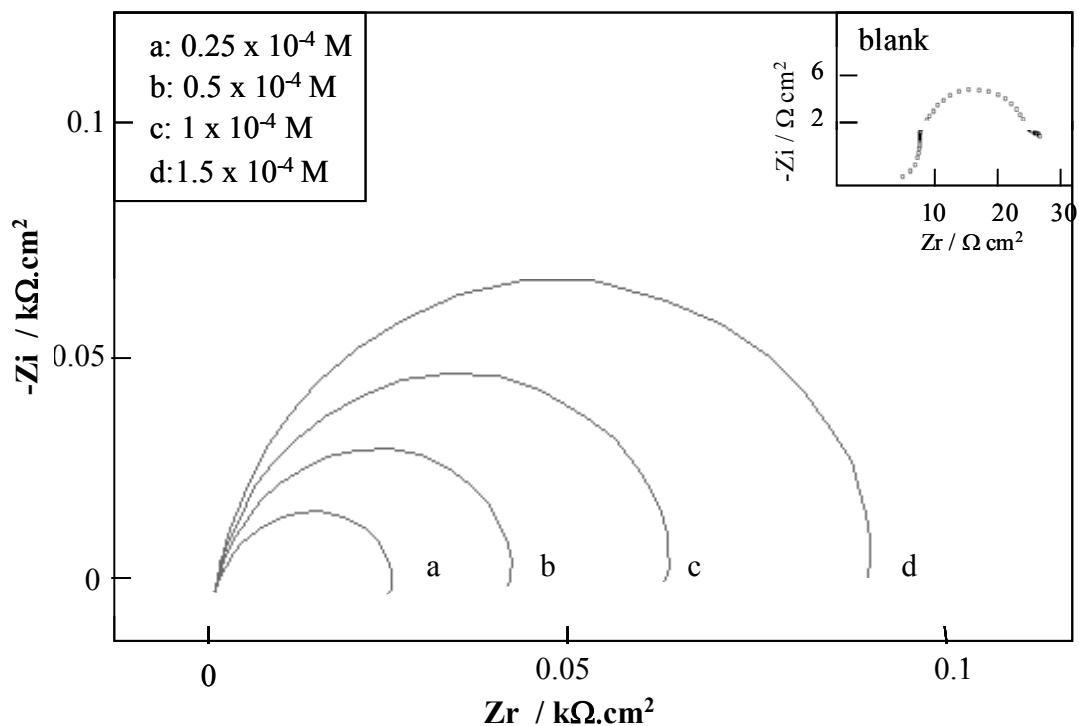
**Tableau 10. Les paramètres électrochimiques et l'efficacité inhibitrice pour différentes concentrations de 2-TTH et 3-TTH pour la corrosion de l'acier dans H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,5M obtenus par courbes de polarisation**

Inhibiteur	Concentration (10 <sup>-4</sup> M)	E <sub>corr</sub> vsSCE (mV)	I <sub>corr</sub> (μA cm <sup>-2</sup> )	b <sub>a</sub> (mV dec <sup>-1</sup> )	b <sub>c</sub> (mV dec <sup>-1</sup> )	η (%)
<b>Blanc</b>	0	-482	1923	115	218	—
<b>2-TTH</b>	0,25	-483	639	106	209	66,7
	0,5	-475	480	108	215	75,0
	1	-485	365	98	222	81,0
	1,5	-490	230	100	202	88,0
<b>3-TTH</b>	0,25	-483	269	101	213	86,0
	0,5	-485	263	98	215	86,6
	1	-492	236	92	216	87,7
	1,5	-482	192	96	208	90,0

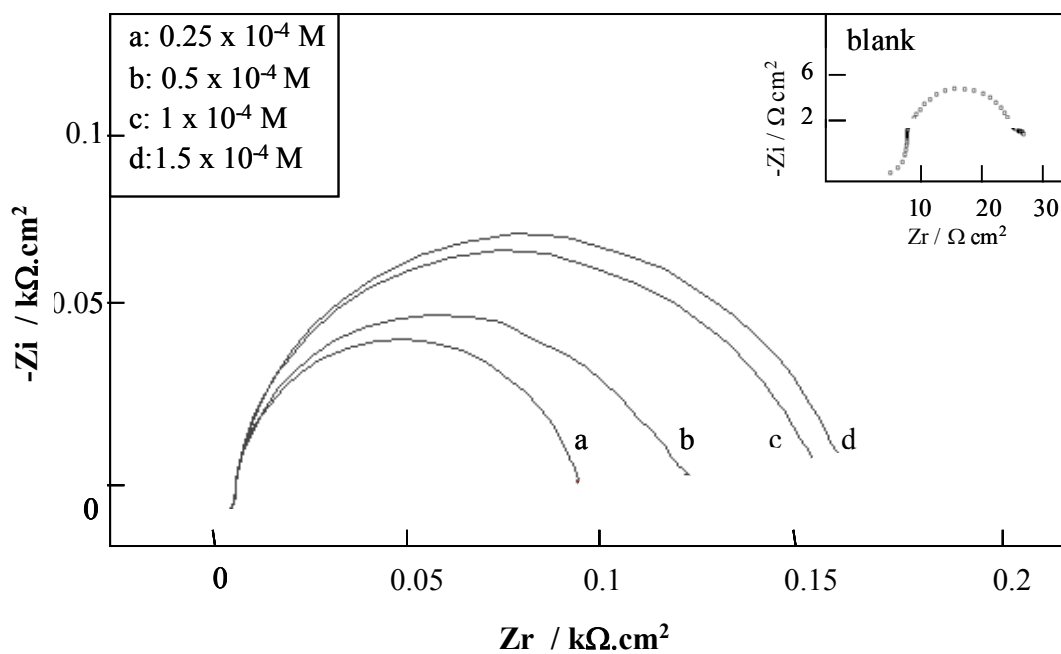
#### III.2.4. La spectroscopie d'impédance électrochimique (S.I.E.)

L'étude de la corrosion de l'acier en milieu acide en présence du 2-TTH et du 3-TTH a été effectuée également par S.I.E. Les résultats obtenus à l'aide de cette technique en milieu H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,5M contenant différentes concentrations de 2-TTH et de 3-TTH sont représentés sous forme de diagrammes de Nyquist (Figs. 34 et 35).

Les paramètres impédancemétriques sont donnés dans le tableau 11. D'après ces résultats, nous pouvons constater que le 3-TTH est plus efficace que le 2-TTH. Nous pouvons constater, aussi, que plus la concentration en n-TTH croît, plus les valeurs de la résistance de transfert de charges ( $R_t$ ) augmentent alors que les valeurs de la capacité de la double couche ( $C_{dl}$ ) tendent à diminuer. Cette diminution de  $C_{dl}$  est due à l'adsorption du n-TTH à la surface métallique.



**Fig. 34.** Diagrammes de Nyquist de l'acier dans H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,5M contenant différentes concentrations de 2-TTH.



**Fig. 35.** Diagrammes de Nyquist de l'acier dans H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,5M contenant différentes concentrations de 3-TTH.

**Tableau 11. Paramètres électrochimiques et efficacité inhibitrice calculée à partir de  $R_t$  pour différentes concentrations de 2-TTH et 3-TTH pour la corrosion de l'acier dans  $H_2SO_4$  0,5M obtenus par spectroscopie d'impédance électrochimique**

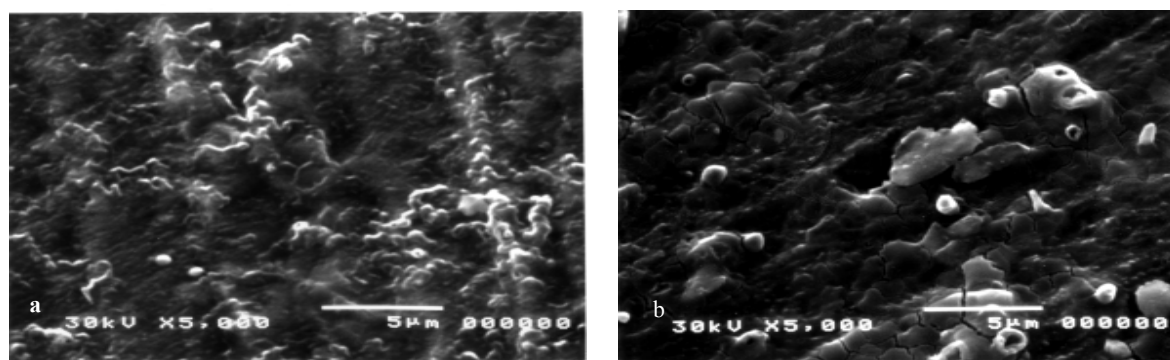
Inhibiteur	Concentration ( $10^{-4}M$ )	$R_t$ ( $\Omega\text{ cm}^2$ )	$E_{\text{corr}}$ vsSCE (mV)	$C_{\text{dl}}$ ( $\mu F\text{ cm}^{-2}$ )	$\eta$ (%)
<b>Blanc</b>	0	9	-492	1482	—
	0,25	29	-487	571	69,0
<b>2-TTH</b>	0,5	42	-490	507	78,6
	1	65	-485	363	86,1
	1,5	92	-488	192	90,2
<b>3-TTH</b>	0,25	90	-485	182	90,9
	0,5	122	-483	157	92,6
	1	153	-489	129	94,1
	1,5	162	-481	123	94,4

D'après les résultats obtenus par la gravimétrie, les courbes de polarisation et la spectroscopie d'impédance électrochimique, nous pouvons conclure 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 à l'adsorption importante des ions  $SO_4^{2-}$  par rapport aux ions  $Cl^-$  et la taille des ions sulfates qui sont plus volumineux que les  $Cl^-$ , donc occupant plus de sites actifs sur la surface d'acier au détriment des molécules organiques [74], ceci explique le pouvoir inhibiteur important du 2-TTH et du 3-TTH en milieu acide chlorhydrique. Et nous pouvons aussi conclure que le 3-TTH est l'inhibiteur de corrosion le plus efficace dans les deux milieux (HCl 1M et  $H_2SO_4$  0,5M). 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 thienyl.

### III.2.5. Adsorption et formation d'un dépôt organique

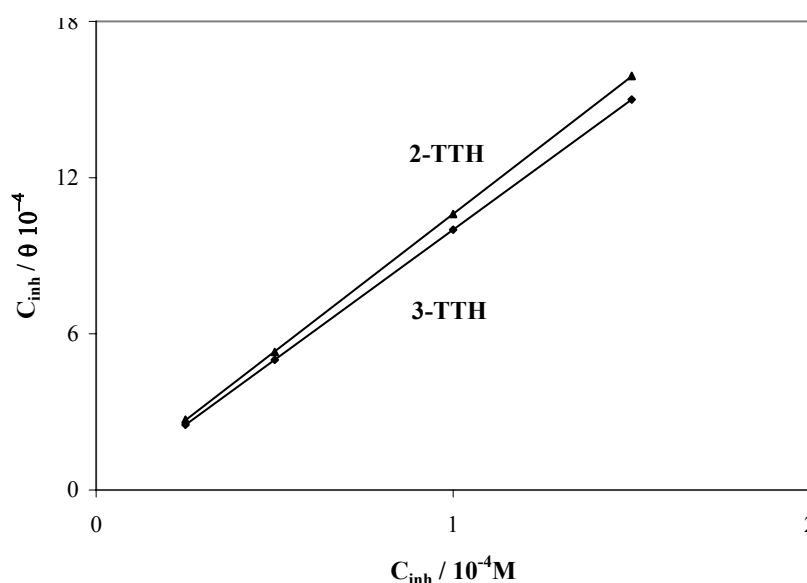
La détermination de la morphologie du film ainsi formé sur la surface de l'acier a été réalisée par microscopie électronique à balayage. L'analyse des images à électrons secondaires des surfaces d'acier après 24 h d'immersion à 30°C dans  $H_2SO_4$  0,5M en présence de  $1,5 \cdot 10^{-4}$  M de 2-TTH et de 3-TTH (Fig. 36) 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. Les molécules organiques sont chimisorbées. Une étude par spectroscopie de photoélectrons (XPS) présentée dans le paragraphe suivant va nous permettre de mettre en évidence le processus de fixation des molécules organiques sur les sites actifs de la surface métallique.



**Fig. 36. Micrographie (MEB) de la surface de l'acier après 24 h d'immersion à 30°C dans: (a)  $1,5 \cdot 10^{-4}$  M 2-TTH +  $H_2SO_4$  0,5M et (b)  $1,5 \cdot 10^{-4}$  M 3-TTH +  $H_2SO_4$  0,5M.**

Les valeurs du taux de recouvrement ( $\theta$ ) sont présentées graphiquement selon l'isotherme d'adsorption de Langmuir. La courbe  $C_{inh} / \theta$  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  $H_2SO_4$  suit bien l'isotherme d'adsorption de Langmuir (Fig. 37).



**Fig. 37. Isotherme d'adsorption de Langmuir de l'acier dans  $H_2SO_4$  0,5M contenant différentes concentrations de 2-TTH et de 3-TTH.**

### III.2.6. Analyse du film organique formé par spectroscopie des photoélectrons XPS

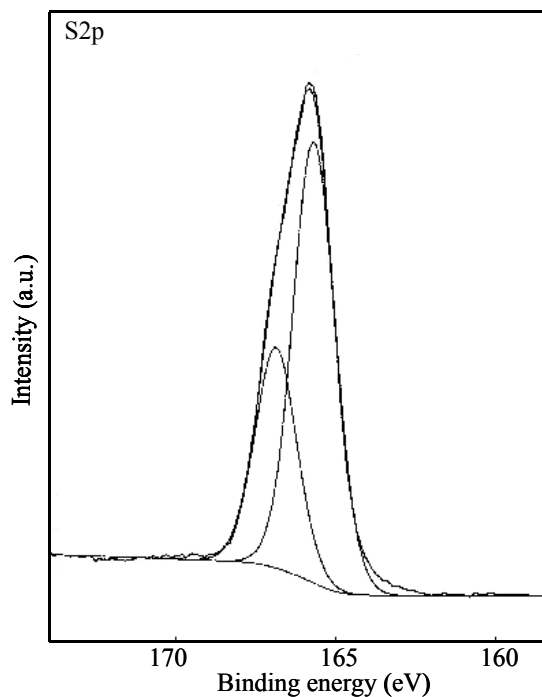
L'adsorption de l'inhibiteur sur la surface de l'acier peut être de type électrostatique ou chimique. Un inhibiteur agissant par adsorption électrostatique pourra être facilement éliminé par lavage énergique de la surface, élévation de la température, ce qui n'est pas le cas des thiadiazoles qui restent accrochés à la surface métallique même après lavage, ce qui est montré par MEB. Cela nous a amené à penser que la fixation des molécules organiques sur la surface métallique est établie par chimisorption. Et afin de confirmer cette hypothèse, nous avons fait appel à la spectroscopie des photoélectrons XPS.

La caractérisation par XPS est effectuée pour le 2-TTH et le 3-TTH purs, pressés à 8 t sous forme de pastille ( $13 \times 2 \times 2 \text{ mm}^3$ ) et sur le disque d'acier immergé pendant 24 h dans  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,5 M en présence de  $1 \times 10^{-4}$  M de 2-TTH et le 3-TTH. Ce dernier est retiré du milieu corrosif, rincé à l'eau distillée puis nettoyé et dégraissé dans l'éthanol sous ultrasons et finalement séché.

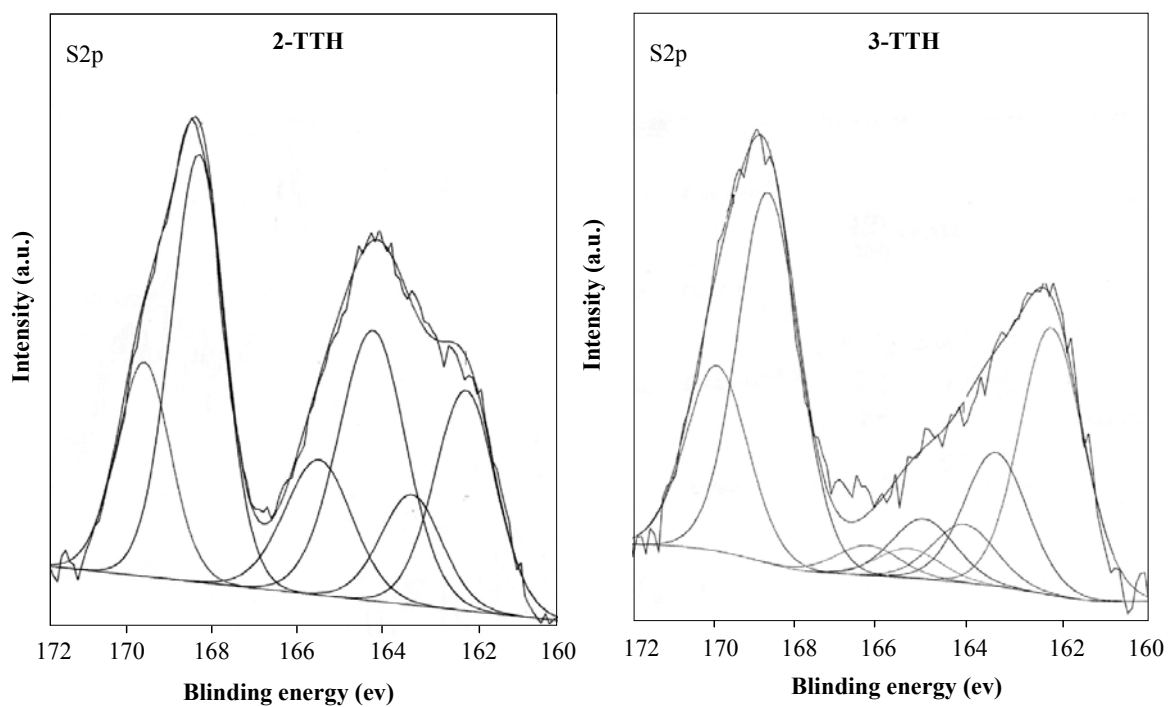
La présence des thienylthiadiazoles sur la surface de l'acier a été décelée en se basant sur le signal caractéristique de l'atome du soufre S2p (Fig. 38). Les spectres XPS ont été obtenus pour la surface de l'acier immergée pendant 24 h dans  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,5M en présence de  $1 \times 10^{-4}$  M de 2-TTH et de 3-TTH.

En milieu sulfurique, les mêmes pics sont observés pour la surface exposée à 2-TTH et à 3-TTH (Fig. 39), avec un pic de  $\text{SO}_4^{2-}$  plus intense dans le cas du milieu sulfurique qu'en milieu chlorhydrique, cela est dû probablement, d'une part à l'oxydation de  $\text{S}^{2-}$  et d'autre part à l'adsorption des ions  $\text{SO}_4^{2-}$  issus de l'électrolyte ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ).

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  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .



**Fig. 38.** Spectre XPS de S2p pour n-TTH pur.



**Fig.39.** Spectre XPS de S2p pour la surface de l'acier exposée à la solution ( $1 \times 10^{-4}$  M n-TTH +  $H_2SO_4$  0,5M) pendant 24 h à 30°C.

### **III.3. VIABILITE CELLULAIRE**

L'inhibiteur le plus utilisé jusqu'à présent comme pigment anticorrosion c'est le tétraoxychromate de Zinc qui possède un pouvoir inhibiteur remarquable mais il présente un caractère cancérigène puisqu'il contient du chrome VI. Donc, après avoir effectué l'étude des propriétés inhibitrices du 2-TTH et du 3-TTH, qui a montré que ces produits organiques sont de bons inhibiteurs de la corrosion de l'acier en milieu acide, il nous a paru intéressant de déterminer leur potentiel de toxicité en utilisant la méthode du clonage des cellules L132.

#### **III.3.1. Taux de survie**

Les tests de cytotoxicité ont été effectués au Laboratoire de Biophysique de la Faculté de Médecine de Lille. Le test de cytotoxicité pratiqué permet la détermination de la viabilité cellulaire par la méthode du clonage des cellules L132 exposées à différentes concentrations des substances à tester [75,76]. 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 spécifique de la cytotoxicité du produit testé. Chaque cellule qui s'est déposée au fond de le 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.

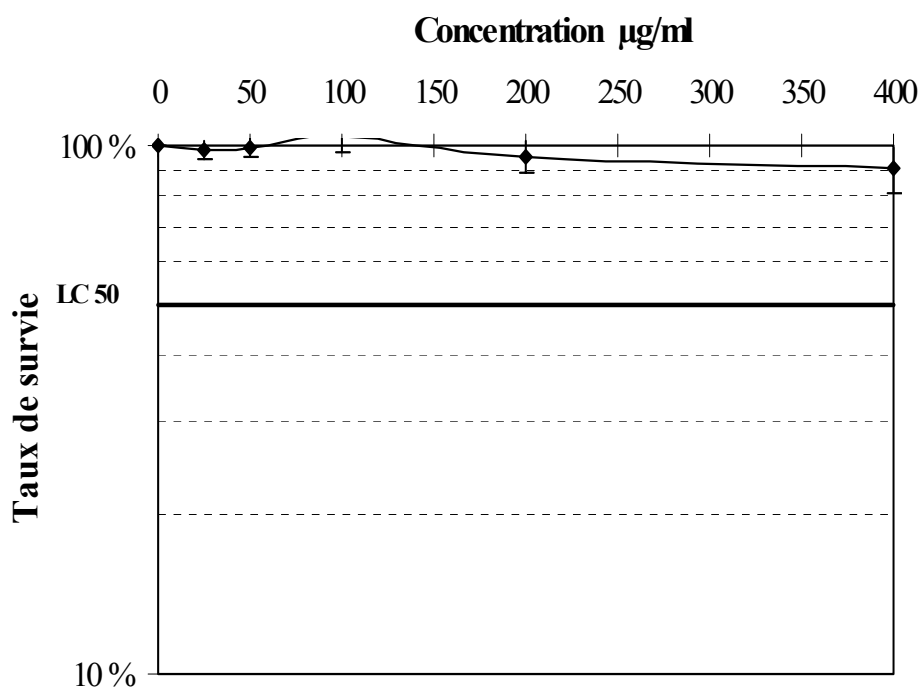
Le nombre de cellules déposé doit être suffisant pour obtenir environ 100 colonies par boite. Les cellules sont incubées pendant 12 jours dans une atmosphère de 10 % CO<sub>2</sub>. Ces cellules sont exposées à des concentrations croissantes: 25 à 400 µg.ml<sup>-1</sup> de produits à tester et de 5 à 80 µg.ml<sup>-1</sup> pour la poudre de chromate Zn (Goodfellow) [77]. 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.

#### **III.3.2. 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 Milieu Eagles Modifié (MEM) 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.

### III.3.3. 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  $56 \pm 11$  pour le 2-TTH et le 3-TTH respectivement, donc les n-TTH sont considérés comme des substances non toxiques par rapport au chromate de Zn dont la LC50 est établie à  $0,2 \mu\text{g.ml}^{-1}$  (Tableau 12 et Figs. 40, 41 et 42) [31]. 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 (Fig. 43).



**Fig. 40.** Taux de survie des cellules L132 clonées en présence continue de la poudre de 2-TTH.



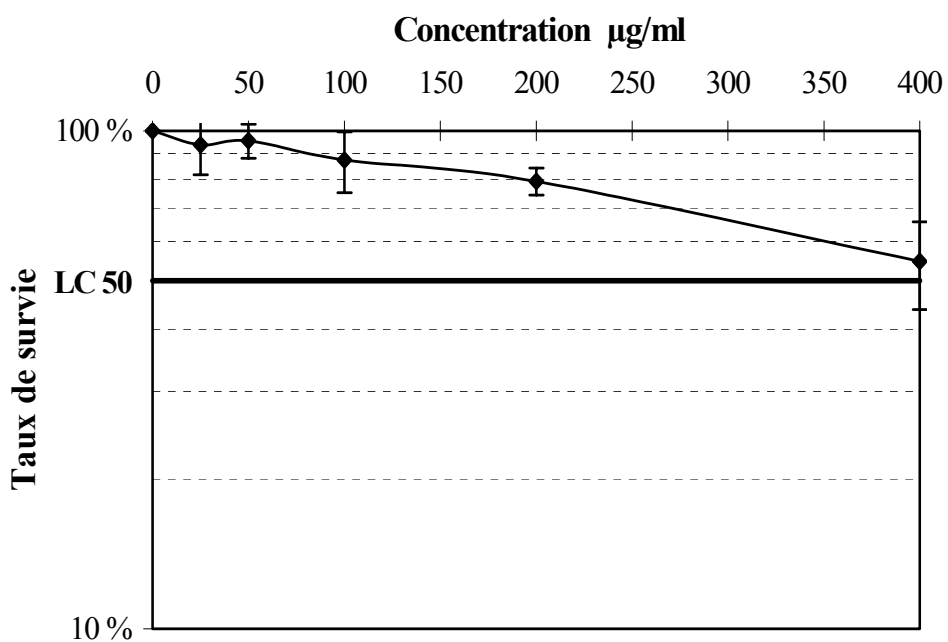


Fig. 41. Taux de survie des cellules L132 clonées en présence continue de la poudre de 3-TTH.

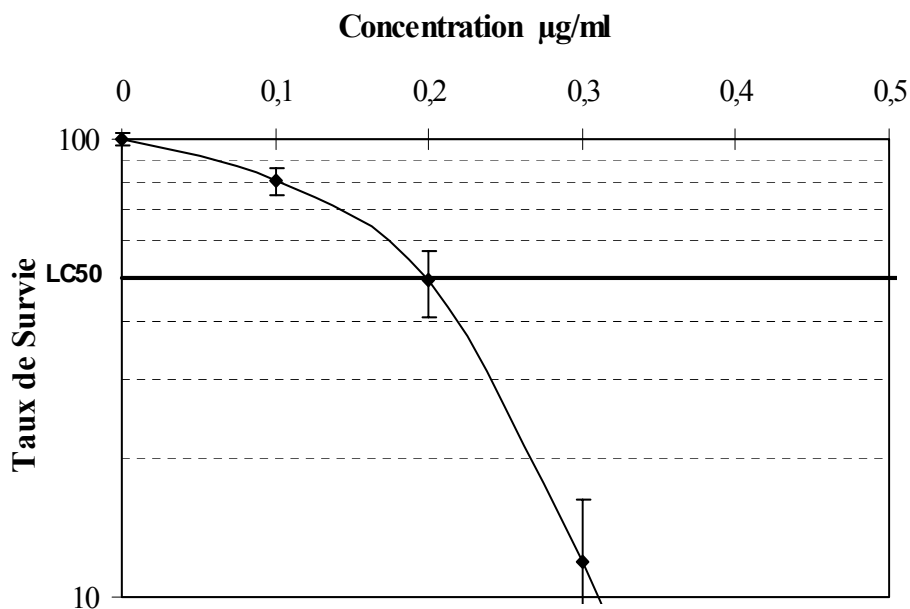
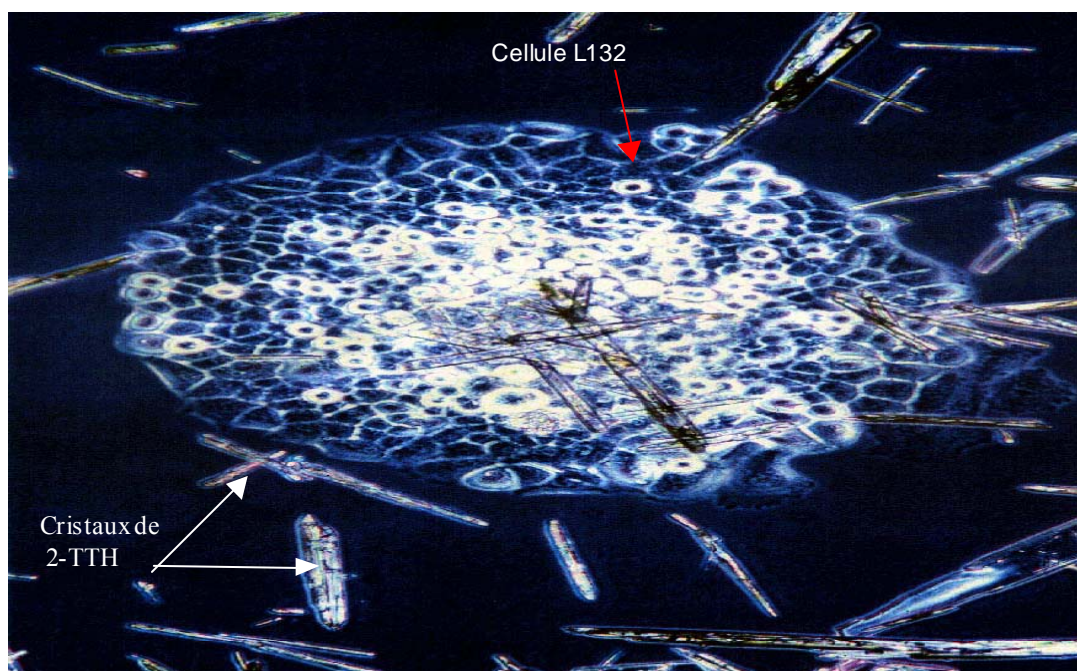


Fig. 42. Taux de survie des cellules L132 clonées en présence continue de chromate de Zn.

**Tableau 12. Taux de survie des cellules L132 clonées en présence continue de chromate Zn et de la poudre de 2-TTH et 3-TTH**

$\mu\text{g.ml}^{-1}$	chromate de Zn	$\mu\text{g.ml}^{-1}$	2-TTH	3-TTH
0	100 %	0	100 %	100 %
0,1	81 %	25	99 %	95 %
0,2	49 %	50	99 %	95 %
0,3	121 %	100	97 %	90 %
0,4	2,3 %	200	95 %	80 %
0,6	0,7 %	400	90 %	56 %



**Fig. 43. Micrographie d'une colonie de cellules L132 en présence de 2-TTH après 12 jours d'incubation.**

### III.4. 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<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,5M et le 3-TTH est plus efficace que le 2-TTH dans les deux acides. 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 une chimisorption de ces inhibiteurs sur la surface métallique. L'étude de la morphologie de la surface de l'acier 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'examen des spectres 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 du thienylthiadiazole est basé 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 inhibiteurs 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 peuvent être considérés comme des substances non toxiques.

## Bibliographie

---

- [1] G. Mazzone, G. Puglisi et F. Bonina, *J. Heterocyclic Chem.*, **20**, 1399 (1983).
- [2] A. Benyaich, M. Roch, J. Pagetti et M. Troquet, *Matériaux et Techniques, Corrosion*, **36** (1988).
- [3] R. D. Armstrong, R. E. Firman et H. R. Thirk, *Disc. Faraday Soc.*, **56**, 244 (1973).
- [4] R. D. Armstrong, M. F. Bell et A. A. Metcalfe, *J. Electroanal. Chem.*, **77**, 287 (1977).
- [5] F. Bentiss, M. Traisnel, H. Vezin et M. Lagrenée, *Ind. Engng. Chem. Res.*, **39(10)**, 3732 (2000).
- [6] F. Bentiss, M. Lagrenée, M. Traisnel et J. C. Hornez, *Corros. Sci.*, **41**, 789 (1999).
- [7] F. Bentiss, M. Traisnel et M. Lagrenée, *Corros. Sci.*, **32**, 743 (1991).
- [8] L. Elkadi, B. Mernari, M. Traisnel, F. Bentiss et M. Lagrenée, *Corros. Sci.*, **42**, 703 (2000).
- [9] T. Tsuru, S. haruyama et Boshoku Gijustu, *J. Jap. Soc. Corros. Engng.*, **27**, 573 (1978).
- [10] D. Landolt, *Corrosion et Chimie de Surface des Métaux*, 1<sup>st</sup> Edn, Alden Press, Oxford, 495 (1993).
- [11] F. Mansfeld, M.W. Kending et W.J. Lorenz, *Electrochem. Soc.*, **132**, 290 (1985).
- [12] G. Trabanelli, L. Meszaros, B Lengyel, T. Garai et A. Frignani, 6<sup>th</sup> European Symposium on Corrosion Inhibitors, *Ann. Univ. Ferrara, Italy*, 473 (1985).
- [13] A. Frignani, C. Monticelli, G. Brunovo et G. Trabanelli, *ibid.*, **2**, 1519 (1985).
- [14] K. Aramaki et H. Nishihara, *Electrochem. Soc.*, 134, 1059, 1896 (1987).
- [15] F. Mansfeld, M.W. Kending, et S. Tsai, *Corrosion*, **37**, 301 (1981).
- [16] S. Veleva, A. Popova, S. Raicheva, 7<sup>th</sup> European Symposium on Corrosion Inhibitors, *Ann. Univ. Ferrara, Italy*, 149 (1990).
- [17] W.J. Lorenz, *Dechema monographs* 101, VerlagChemie, Weinheim 185 (1986).
- [18] S. Muralidharan, K.L.N. Phani, S. Pitchumani, S. Ravichandran et S. V. K. Iyer, *J. Electrochem. Soc.*, **142**, 1478 (1995).
- [19] A.H. Mehaute et G. Grepny, *Solid State Ionics*, **17**, 910 (1989).
- [20] G. Reinhard et U. Rammet, 6<sup>th</sup> European Symposium on Corrosion Inhibitors, *Ann. Univ. Ferrara, Italy*, 831 (1985).
- [21] E. Yearg et A. J. Salikind, *Techniques of Electrochemistry*, Wiley Interscience, **1**, 105 (1972).
- [22] J. Crousier, C. Antonione, Y. Massiani et J.P. Crousier, *Mat. Chem.*, **7**, 587 (1982).

- [23] D. D. N. Singh , R. S. chadhary, B. Prakash et C. V. Agrawal, Br. Corros. J., **14**, 235 (1979).
- [24] E. Khamis, Corrosion, **6**, 46 (1990).
- [25] T. Szauer et A. Brand, Electrochem. Acta., **26**, 1219 (1981).
- [26] S. Sankarapavinasam, F. Pushpanaden et M. Ahmed, Corros. Sci., **32**, 193 (1991).
- [27] T.P. Hoar et R.D. Holliday, J. Appl. Chem., **3**, 502 (1953).
- [28] L.O. Riggs Jr. et T.J. Hurd, Corrosion, **23**, 252 (1967).
- [29] G.M. Schmid et H.J. Huang, Corros. Sci., **20**, 1041 (1980).
- [30] M. El Azhar, B. Mernari, M. Traisnel, L. Gengembre, F. Bentiss et M. Lagrenée, Appl. Surf. Sci., **185**, 197 (2002).
- [31] M. Lebrini, M. Lagrenée, H. Vezin, L. Gengembre et F. Bentiss, Corros. Sci., **47**, 485 (2005).
- [32] J.O'M. Bochriss et A.K.N. Reddy, Modern Electrochemistry, Plenum Press, New York, **2**, 1267 (1977).
- [33] J. Marsh, Advanced Organic Chemistry, 3<sup>rd</sup> Edition, Wiley Eastern, New Delhi, (1988).
- [34] S. Martinez et I. Stern, Appl. Surf. Sci., **83**, 199 (2002).
- [35] S. Bilgiç, N. çaliskan, Appl. Surf. Sci., **152**, 107 (1999).
- [36] J. Flis et T. Zakroczymski, J. Electrochem. Soc., **143**, 2458 (1996).
- [37] F.M. Donahue et K. Nobe, J. Electrochem. Soc., **112**, 886 (1965).
- [38] E. Kamis, F Bellucci, R.M. Latanision et E.S.H. El-Ashry, Corrosion, **47**, 677 (1991).
- [39] W. Durnie, R.D. Marco, A. Jefferson et B. Kinsella, J. Electrochem. Soc., **146**, 1751 (1999).
- [40] G. Banerjee et S.N. Malhotra, Corrosion, **48**, 10 (1992).
- [41] R. Riga et J.J. Verbist, J. Chem. Soc. Perkin Trans., II, 1545 (1983).
- [42] A. Olsson, P. Agrawal, M. Frey et D. Landolt, Corros. Sci., **42**, 1211 (2000).
- [43] R. Devaux, D. Vouagner, A.M. De Becdelievre et C. Duret-Thual, Corros. Sci., **36**, 171 (1994).
- [44] V. Di castro et S. Ciampi, Surf. Sci., **331**, 294 (1995).
- [45] T.L. Barr, J. Phys. Chem., **82**, 1801 (1978).
- [46] A.S. Lima et A. Atrens, Appl. Phys., **51**, 411 (1990).
- [47] V.P. Grigoev et V.V. Eklilil, Protections of Metals, **4**, 23 (1968).
- [48] J. Vosta et J. Eliasek, Corros. Sci., **11**, 223 (1971).
- [49] J. Vosta, J. Eliasek et P. Knizek, Corrosion, **32**, 183 (1976).
- [50] B.M. Larkin et I.L. Rosenfeld, Protections of Metals, **12**, 235 (1976).

- [51] Z.S. Smialowska et M. Kaminski, *Corros. Sci.*, **13**, 1 (1973).
- [52] A. Akimaya et K. Nobe, *J. Electrochem. Soc.*, **117**, 999 (1970).
- [53] F.M. Donahue et K. Nobe, *J. Electrochem. Soc.*, **112**, 886 (1966).
- [54] F.M. Donahue et K. Nobe, *J. Electrochem. Soc.*, **114**, 1012 (1967).
- [55] C. Hansch et A. Leo, *Exploring QSAR : Fundamentals and Applications in Chemistry and Biology*, American Chemical Society, Washington, DC (1995).
- [56] W.R. Purcell, G.E. Bass et J.M. Clayton, *Strategy of Drug Design : A Guide to Biological Activity*, New York, NY : John Wiley & Sons, 120 (1973).
- [57] T. Ban et T. Fujita, *J. Med. Chem.*, **12**, 353 (1969).
- [58] F.B. Growcock, *Corrosion*, **45**, 1003 (1989).
- [59] S.M. Free et J.W. Wilson, *J. Med. Chem.*, **7**, 395 (1964).
- [60] P. Dupin, A. de Savignac et A. Lattes, *Werkstoffe und Korrosion*, **33**, 203 (1982).
- [61] A.I. Alstybee, S.Z. Levin et A.P. Dorokhov, 3<sup>rd</sup> European Symposium on Corrosion Inhibitors, Ann. Univ. Ferrara, Italy, 501 (1971).
- [62] M.B. Lawson, *Corrosion/79*, paper N° 265 (Houston, TX : NACE : 1979).
- [63] G. Lewis, *Corrosion*, **38**, 341 (1982).
- [64] I. Bergman, *Trans. Faraday Soc.*, **50**, 829 (1954).
- [65] G.J. Hoijtink, *Rec. Trav. Chim.*, **74**, 1525 (1955); **77**, 555 (1958).
- [66] F.B. Growcock, W.W. Frenier et P.A. Andreozzi, *Corrosion*, **45**, 1007 (1989).
- [67] P.G. Abdul-Ahad et S.H.F. Al Madfai, *Corrosion*, **45**, 978 (1989).
- [68] P. Dupin, D.A. Vilovia-Vera, A. de Savignac, A. Lattes, et P. Haicour, 5<sup>th</sup> European Symposium on Corrosion Inhibitors, Ann. Univ. Ferrara, Italy, 301 (1980).
- [69] I. Lukovits, E. Kálmán et G. Pálinkás, *Corrosion*, **51**, 201 (1995).
- [70] I. Lukovits, K. Pálfí, I. Bakó et E. Kálmán, *Corrosion*, **53**, 915 (1997).
- [71] C. Hansch et T. Fujita, *J. Amer. Chem. Soc.*, **86**, 1616 (1964).
- [72] C. Hansch, *Ann. Rep. Med. Chem. U.S.A.*, **33**, 348 (1968).
- [73] F. Bentiss, M. Traisnel, H. Vezin et M. Lagrenée, *Corros. Sci.*, **45**, 371 (2003).
- [74] I.L. Rosenfeld, *Corrosions Inhibitors*, McGrawHill, New York. (1981).
- [75] T.T. Puck et P. Marcus, A rapid method for viable cell titration and clone production with HeLa cells in tissue culture: the use of X irradiated cells to supply conditioning factors, *Proc. Nat. Acad. Sci., USA*, **41**, 432 (1955).
- [76] H.F. Hildebrand, I. Floquet, A. Lefèvre et C. Véron, Biological and hepatotoxic effects of palladium. An overview on experimental investigations and personal studies, *Intern. J. Risk Safety Med*, **8**, 149 (1996).

[77] M.E. Frazier et 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, 71 (1979).

**QUATRIEME CHAPITRE**

**ETUDE DE L'INHIBITION DE LA CORROSION  
PAR LES PYRIDYLTHIADIAZOLES**

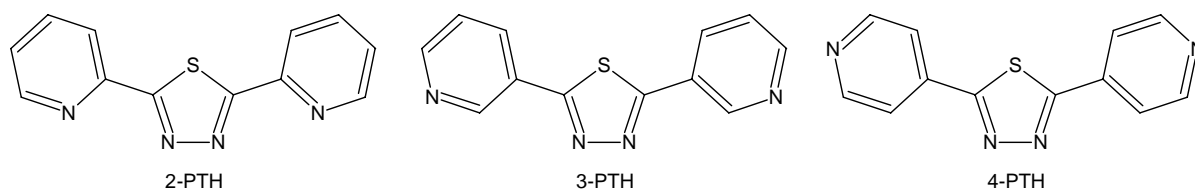


#### IV.1. ETUDE DU POUVOIR INHIBITEUR DE 2,5-BIS(N-PYRIDYL)-1,3,4-THIADIAZOLES DE LA CORROSION DE L'ACIER EN MILIEU HCl 1M

Le but de cette étude est de comparer le pouvoir inhibiteur de trois isomères du pyridylthiadiazole afin de trouver un lien entre l'efficacité inhibitrice et la position de l'atome d'azote dans le cycle pyridyle. Pour ce faire, nous allons étudier le pouvoir inhibiteur des trois isomères, 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) en milieu HCl 1M, en utilisant la gravimétrie, les courbes de polarisation et la spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) dans les mêmes conditions que précédemment.

##### IV.1.1. Inhibiteurs

La synthèse des inhibiteurs étudiés est faite selon la procédure précédemment décrite [1, 2]. La figure 1 montre les structures moléculaires des 2,5-bis(n-pyridyl)-1,3,4-thiadiazoles (n-PTH).



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

##### IV.1.2. Etude gravimétrique

L'étude de l'action inhibitrice des n-PTH sur la corrosion de l'acier en milieu HCl 1M par gravimétrie est effectuée à 30°C pour une durée d'immersion de 24 h. Le tableau 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 en milieu HCl 1M.

Nous remarquons que, pour les trois inhibiteurs (2-PTH, 3-PTH et 4-PTH), la vitesse de corrosion diminue tandis que l'efficacité inhibitrice croît avec la concentration en inhibiteur et atteint une valeur maximale de 97,3 % en présence de  $12 \times 10^{-4}$  M de 3-PTH.

Les n-PTH peuvent être considérés comme d'excellents inhibiteurs de la corrosion de l'acier en milieu chlorhydrique, les meilleurs résultats sont obtenus en présence de 3-PTH.

**Tableau 1. Vitesses de corrosion et efficacités inhibitrices pour différentes concentrations des n-PTH pour la corrosion de l'acier dans HCl 1M à 30°C**

Inhibiteur	Concentration (10 <sup>-4</sup> M)	Vitesse de corrosion (mg cm <sup>-2</sup> h <sup>-1</sup> )	$\eta$ (%)
<b>Blanc</b>	0	5,38	—
	2	0,89	83,4
	4	0,36	93,3
<b>2-PTH</b>	8	0,20	96,1
	12	0,18	96,5
	2	0,29	94,6
<b>3-PTH</b>	4	0,26	95,1
	8	0,19	96,4
	12	0,14	97,3
<b>4-PTH</b>	2	0,47	91,2
	4	0,35	93,4
	8	0,25	95,3
	12	0,17	96,8

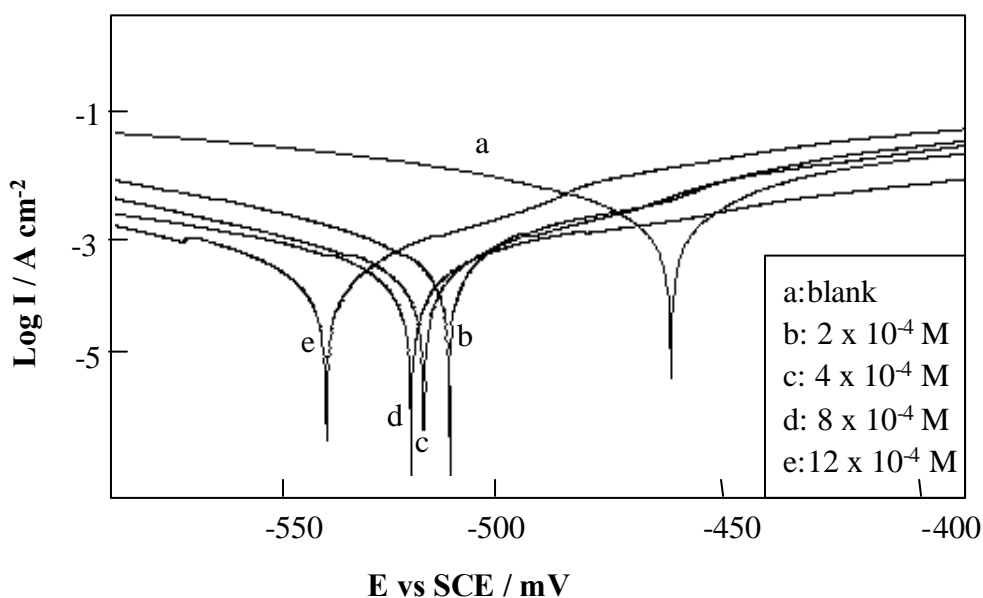
#### IV.1.3. Les courbes de polarisation

Les figures 2-4 rassemblent les courbes de polarisation cathodiques et anodiques de l'acier dans HCl 1M sans et avec addition des n-PTH à des concentrations variant de 2 x 10<sup>-4</sup> M à 12 x 10<sup>-4</sup> M. La température des essais est de 30°C.

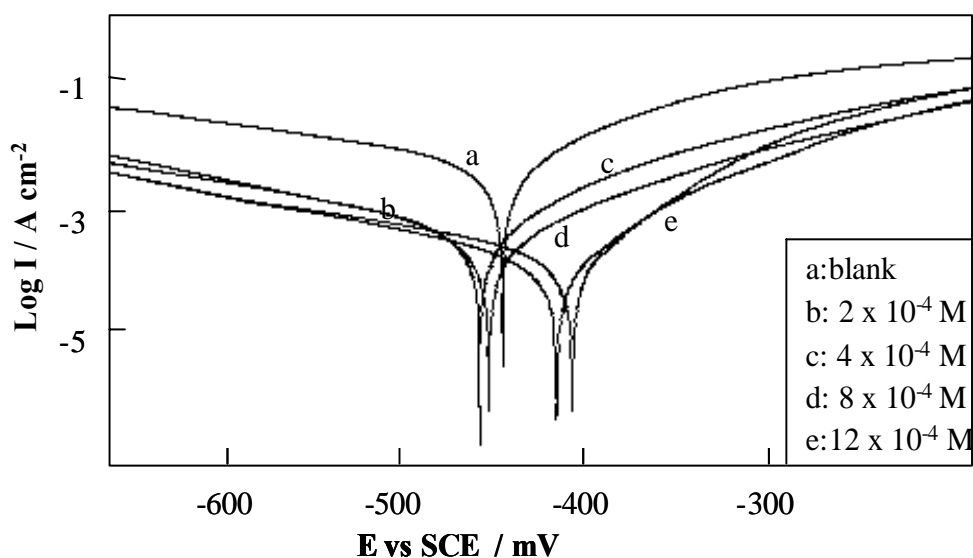
Les valeurs de densité de courant de corrosion ( $I_{corr}$ ), potentiel de corrosion ( $E_{corr}$ ) et l'efficacité d'inhibition  $\eta$ (%) pour différentes concentrations des n-PTH en milieu chlorhydrique sont données dans le tableau 2. D'après ces résultats, nous pouvons conclure que :

- la densité du courant de corrosion ( $I_{corr}$ ) diminue lorsque la concentration en inhibiteur augmente,
- l'addition des n-PTH modifie les pentes de Tafel cathodiques et anodiques et cette modification est légère dans le cas du 4-PTH. Par conséquent, les n-PTH peuvent être classés comme des inhibiteurs mixtes en milieu chlorhydrique,

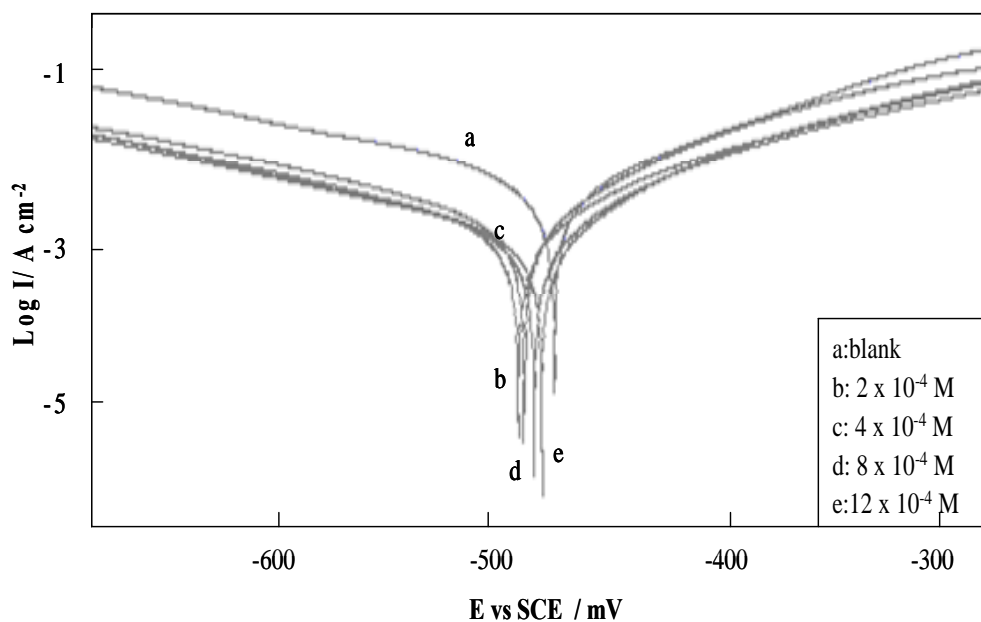
- l'efficacité inhibitrice  $\eta(\%)$  augmente avec l'accroissement de la concentration en inhibiteur,
- le 3-PTH est plus efficace que le 2-PTH et le 4-PTH,
- l'efficacité des trois isomères testés évolue dans l'ordre suivant : 3-PTH > 2-PTH > 4-PTH.



*Fig. 2. Courbes de polarisation de l'acier dans HCl 1M contenant différentes concentrations de 2-PTH.*



*Fig. 3. Courbes de polarisation de l'acier dans HCl 1M contenant différentes concentrations de 3-PTH.*



**Fig. 4. Courbes de polarisation de l'acier dans HCl 1M contenant différentes concentrations de 4-PTH.**

**Tableau 2. Les paramètres électrochimiques et l'efficacité inhibitrice pour différentes concentrations des n-PTH pour la corrosion de l'acier dans HCl 1M obtenus par les courbes de polarisation à 30°C**

Inhibiteur	Concentration (10 <sup>-4</sup> M)	$E_{\text{corr}}$ vsSCE (mV)	$I_{\text{corr}}$ ( $\mu\text{A cm}^{-2}$ )	$\eta$ (%)
<b>Blanc</b>	0	-475	570	—
<b>2-PTH</b>	2	-512	121	78,7
	4	-515	101	82,2
	8	-516	77	86,4
	12	-544	73	87,2
<b>3-PTH</b>	2	-482	71	87,5
	4	-482	62	89,1
	8	-454	51	91,1
	12	-451	43	92,4
<b>4-PTH</b>	2	-484	151	73,4
	4	-482	129	77,2
	8	-481	106	81,3
	12	-480	80	85,8

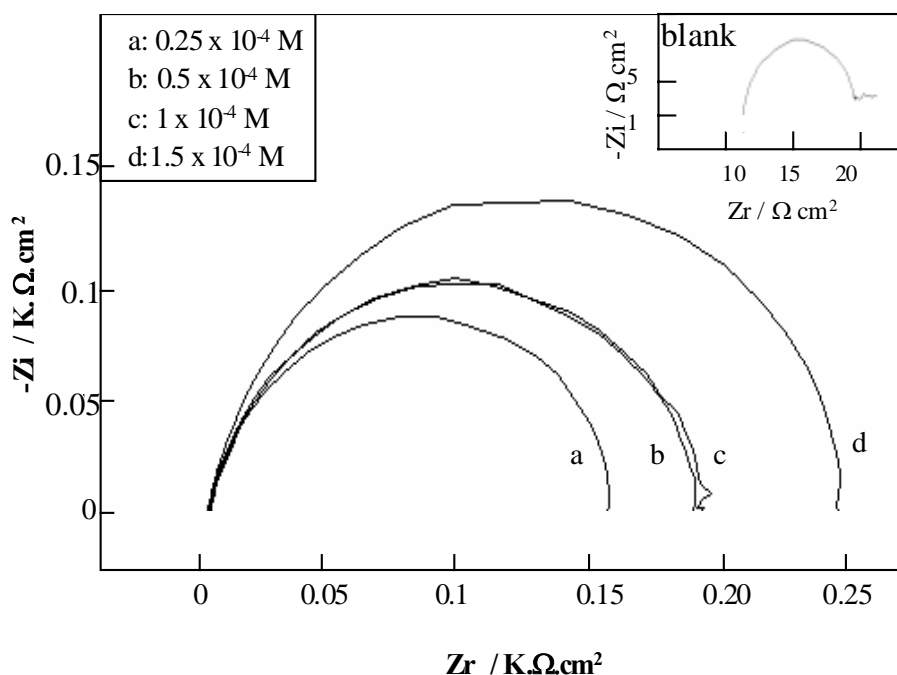
#### IV.1.4. La spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE)

Les diagrammes d'impédance (Figs. 5, 6 et 7) de l'acier en milieu acide chlorhydrique en absence et en présence de différentes concentrations des n-PTH sont tracés dans les mêmes conditions que précédemment. Les résultats issus de cette étude sont rassemblés dans le tableau 3.

L'analyse de ces résultats révèle que:

- les valeurs de la résistance de transfert de charges ( $R_t$ ) deviennent plus importantes avec l'augmentation de la concentration des n-PTH. L'efficacité inhibitrice de ces trois inhibiteurs évolue de la même façon que  $R_t$  et atteint la valeur de 96,5% dans le cas de 3-PTH,
- avec l'addition des n-PTH, la capacité de la double couche ( $C_{dl}$ ) diminue et passe de  $517 \mu\text{F}\cdot\text{cm}^{-2}$  pour le blanc, à  $81 \mu\text{F}\cdot\text{cm}^{-2}$  pour  $12 \times 10^{-4}$  de 2-PTH, à  $54 \mu\text{F}\cdot\text{cm}^{-2}$  pour  $12 \times 10^{-4}$  de 3-PTH et à  $117 \mu\text{F}\cdot\text{cm}^{-2}$  pour  $12 \times 10^{-4}$  de 4-PTH. Cette diminution peut être attribuée à l'adsorption des molécules organiques à la surface de l'acier en milieu acide [3],
- la S.I.E. confirme l'excellent caractère inhibiteur de 3-PTH.

L'étude comparative de 2-PTH, 3-PTH et 4-PTH par la gravimétrie et les techniques électrochimiques montre clairement que l'efficacité inhibitrice dépend de la position de l'atome d'azote dans le substituant pyridyle.



**Fig. 5. Diagrammes de Nyquist de l'acier dans HCl 1M contenant différentes concentrations de 2-PTH.**

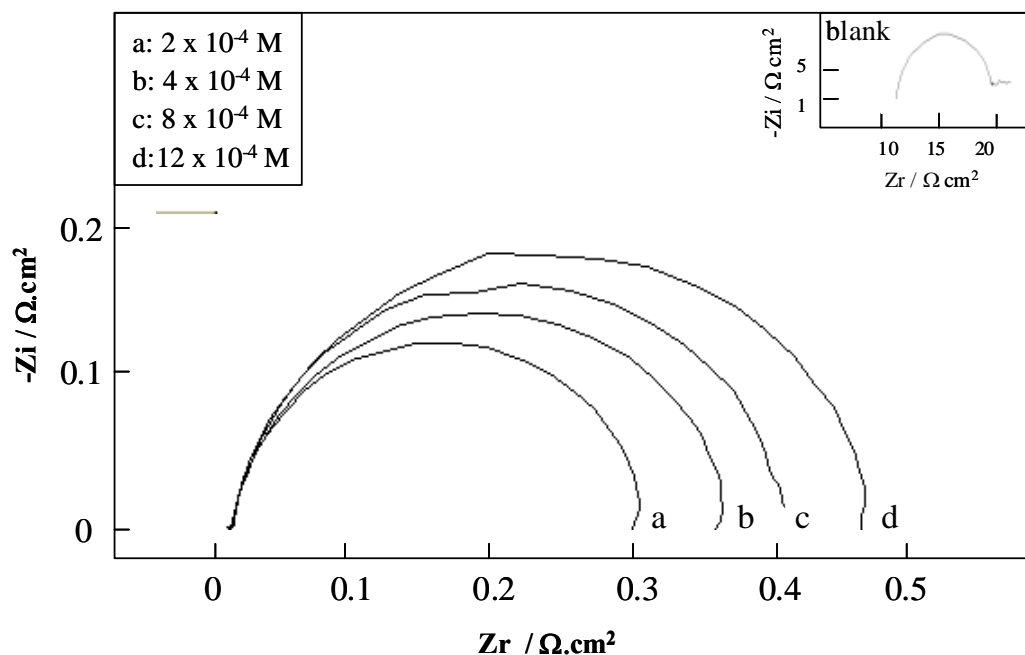


Fig. 6. Diagrammes de Nyquist de l'acier dans HCl 1M contenant différentes concentrations de 3-PTH.

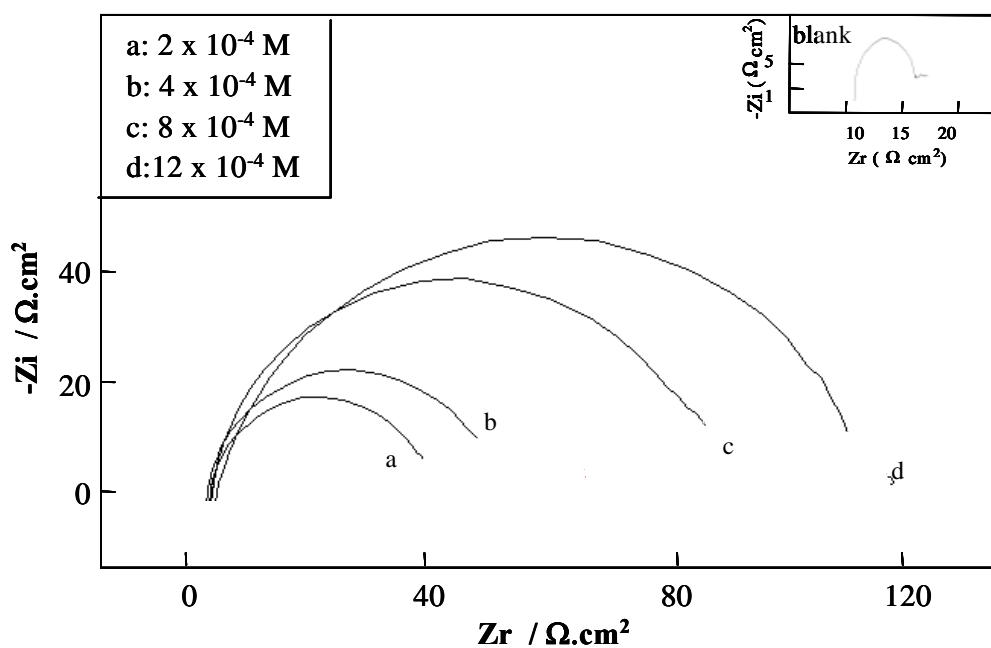


Fig. 7. Diagrammes de Nyquist de l'acier dans HCl 1M contenant différentes concentrations de 4-PTH.

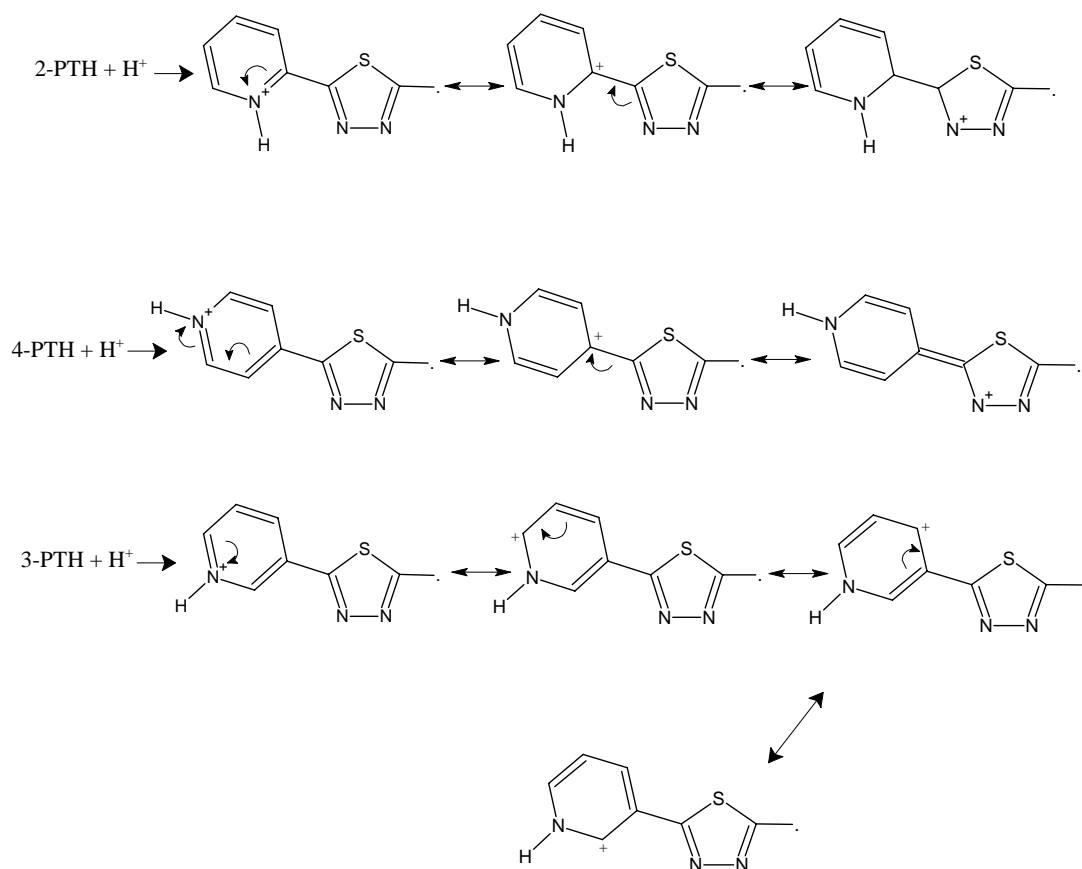
**Tableau 3. Paramètres électrochimiques et efficacité inhibitrice calculée à partir de  $R_t$  pour différentes concentrations des n-PTH pour la corrosion de l'acier dans HCl 1M obtenus par spectroscopie d'impédance électrochimique**

Inhibiteur	Concentration ( $10^{-4}M$ )	$R_t$ ( $\Omega\text{ cm}^2$ )	$C_{dl}$ ( $\mu F\text{ cm}^{-2}$ )	$E_{corr}$ vsSCE (mV)	$\eta$ (%)
<b>Blanc</b>	0	16	-510	517	—
	2	155	102	-495	89,6
	4	189	84	-503	91,5
<b>2-PTH</b>	8	192	82	-491	91,6
	12	246	81	-482	93,5
	2	295	107	-454	94,5
<b>3-PTH</b>	4	353	71	-463	95,4
	8	395	63	-460	96,0
	12	459	54	-487	96,5
<b>4-PTH</b>	2	36	443	-487	55,5
	4	77	294	-493	79,2
	8	81	206	-484	80,2
<b>4-PTH</b>	12	120	117	-485	86,6

#### IV.1.5. 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 « $\pi$ » de composées hétérocycliques et les orbitales «d» non saturées du métal [4]. 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 (Fig. 8), cela peut expliquer les efficacités inhibitrices plus élevées obtenues dans le cas du 3-PTH.



**Fig. 8. Effet attracteur du pyridinium dans les molécules n-PTH.**

Les valeurs du taux de recouvrement de surface ( $\theta$ ) sont présentées graphiquement selon l'isotherme d'adsorption de Langmuir.

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

La courbe  $C_{inh}/\theta$  en fonction de la concentration en inhibiteur est linéaire, cela montre que l'adsorption du 2-PTH, du 3-PTH et du 4-PTH sur la surface de l'acier en milieu HCl obéit à l'isotherme d'adsorption de Langmuir (Fig. 9).

Les valeurs du coefficient d'adsorption ( $b$ ) de l'acier en présence des n-PTH sont égales à:  $25,6 \times 10^{-4} \text{ M}^{-1}$ ,  $29,42 \times 10^{-4} \text{ M}^{-1}$  et  $23,80 \times 10^{-4} \text{ M}^{-1}$  pour 2-PTH, 3-PTH et 4-PTH, respectivement. Cela est en bon accord avec les valeurs de l'efficacité inhibitrice obtenues par les mesures d'impédance électrochimique. Il peut être conclu que l'efficacité inhibitrice



augmente avec l'accroissement du coefficient d'adsorption. Donc plus l'adsorption de la molécule est importante, plus son pouvoir inhibiteur augmente.

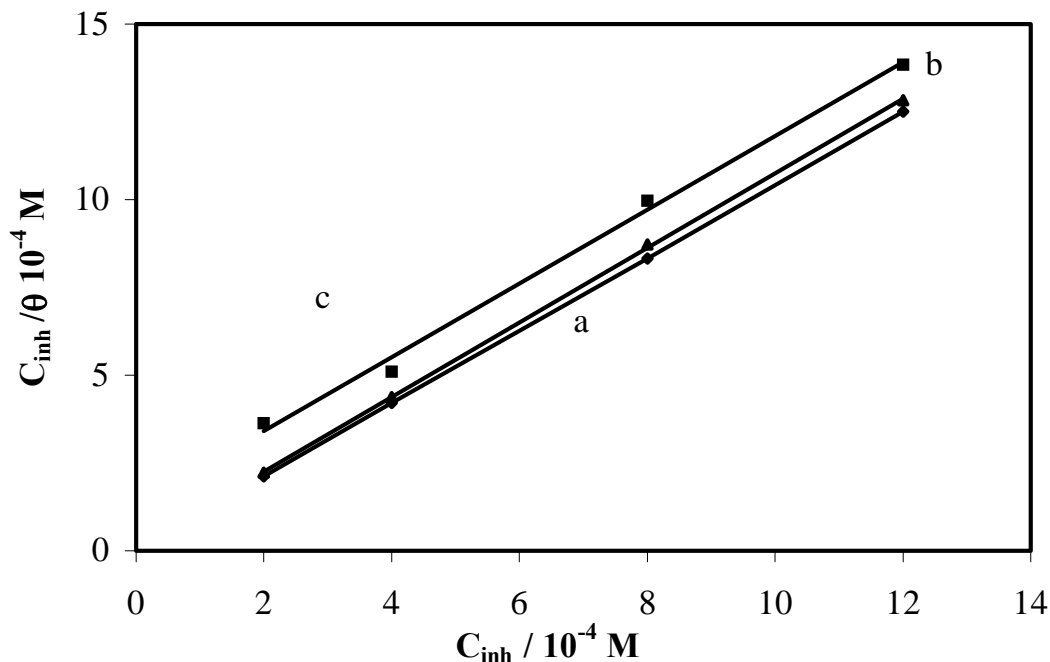


Fig. 9. Isotherme d'adsorption de Langmuir de l'acier dans HCl 1M contenant différentes concentrations de (a) 3-PTH, (b) 2-PTH et (c) 4-PTH.

#### IV.1.6. Corrélation entre la structure moléculaire et l'activité anti-corrosion

L'étude de la corrélation entre l'activité inhibitrice de la corrosion de l'acier en milieu HCl 1M et la structure moléculaire des n-PTH est effectuée en utilisant le modèle (LR) [5]. Les indices chimiques quantiques de la molécule à savoir le moment dipolaire ( $\mu$ ),  $E_{HOMO}$  et  $E_{LUMO}$  sont reportés dans le tableau 4. Les figures 11, 12 et 13 présentent les densités HOMO et LUMO des n-PTH

L'équation de régression calculée reliant la résistance de transfert de charges ( $R_t$ ) aux indices chimiques quantiques de la molécule est :

$$R_t = 147,13 + (6,15 \cdot 10^5 E_{HOMO} + 3,83 \cdot 10^5 E_{LUMO} + 4,32 \cdot 10^5 \mu) C_{inh} \quad (2)$$

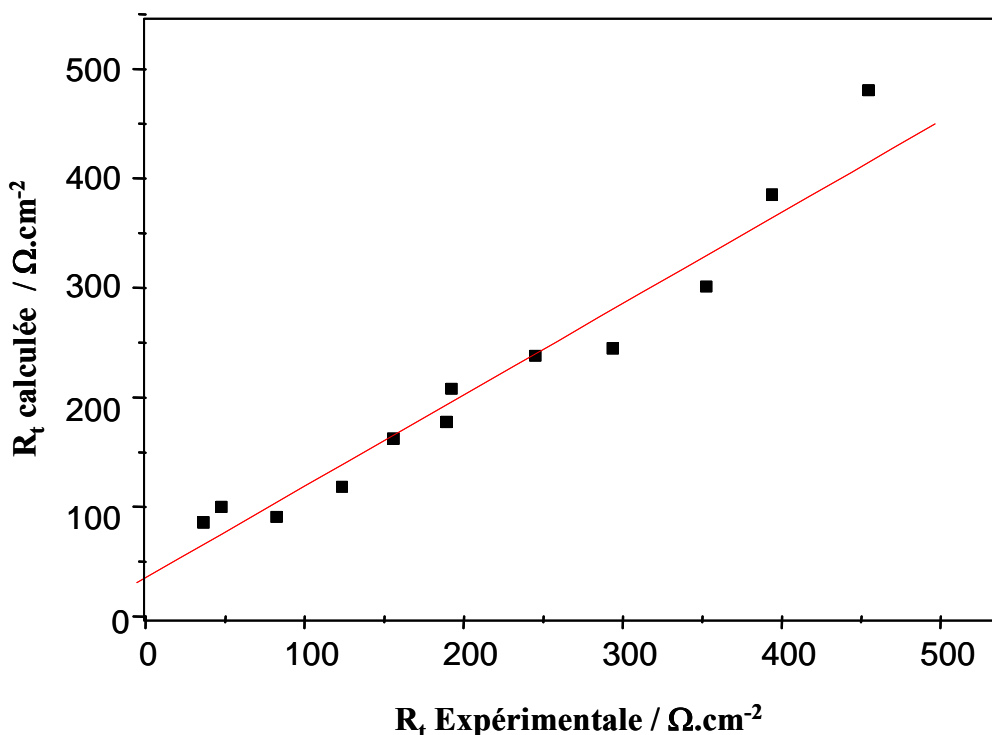
$N = 12 \quad R = 0,93 \quad F_{obs} = 13,44 \quad F_{(0,99)} = 7,59$

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 [6]. La validité de l'équation de régression est vérifiée à partir de la valeur du Fischer obtenue.

La corrélation entre les valeurs de la résistance de transfert de charges ( $R_t$ ) mesurée et calculée est présentée sur la figure 10.

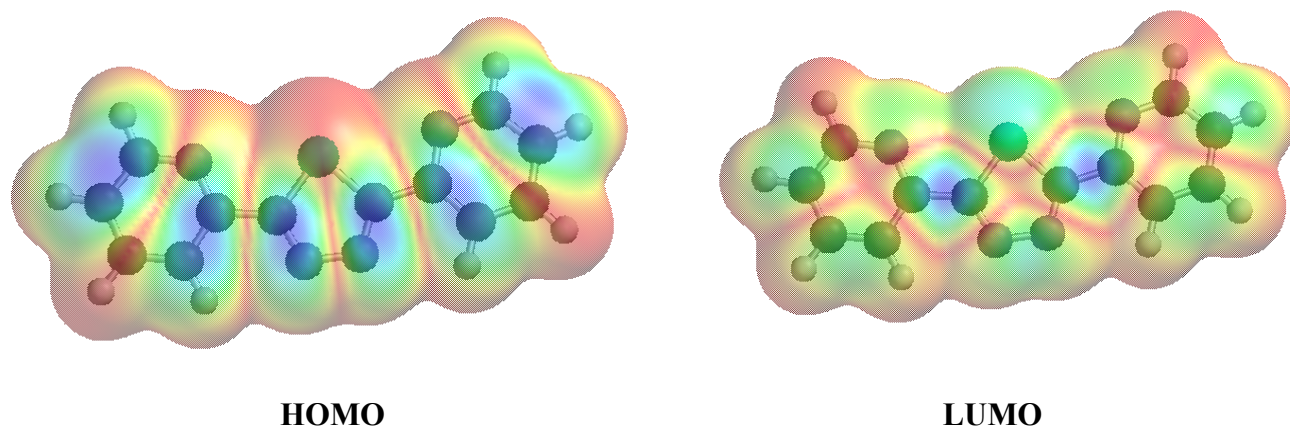
**Tableau 4. Les indices chimiques quantiques calculés pour les n-PTH**

Inhibiteur	HOMO (eV)	LUMO (eV)	Dipole (debye)	$\Delta E$ (eV)
2-PTH	-8,59	1,54	0,272	-10,13
3-PTH	-8,7	1,44	6,45	-10,14
4-PTH	-9,38	1,07	2,18	-10,45

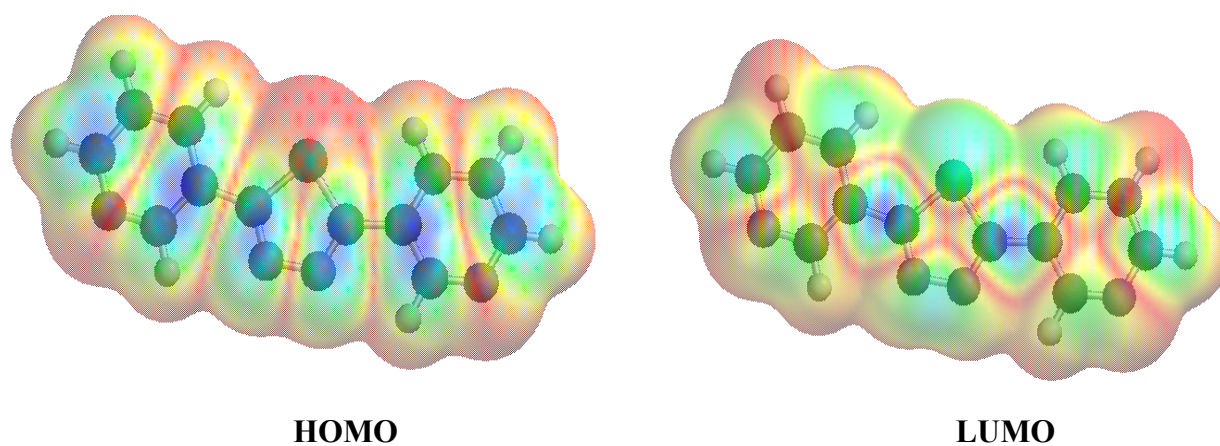


**Fig. 10. La résistance de transfert de charges calculée (équation 1) en fonction de la résistance de transfert de charge mesurée pour les n-PTH.**

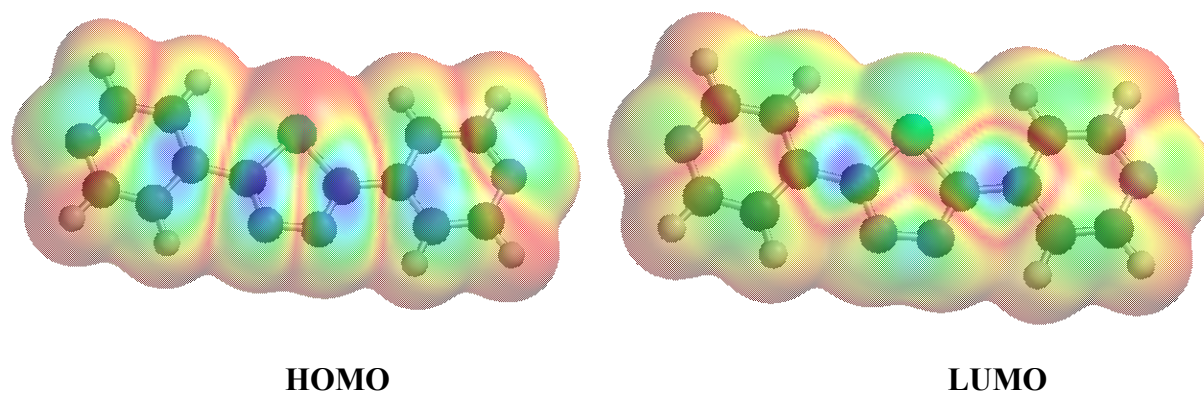
Nous constatons qu'il a une bonne corrélation entre les valeurs expérimentales de la résistance de transfert de charges et celles calculées à l'aide du modèle proposé avec un coefficient de corrélation  $R = 0,93$  et  $F = 7,59$  qui montre que l'équation de régression obtenue est significative.



*Fig. 11. Répartition de la densité HOMO et LUMO du 2-PTH.*



*Fig. 12. Répartition de la densité HOMO et LUMO du 3-PTH.*



*Fig. 13. Répartition de la densité HOMO et LUMO du 4-PTH.*

## IV.2. INFLUENCE DE LA NATURE DE L'ACIDE

Compte tenu de l'importance de la nature de l'acide, nous avons effectué des mesures pondérales et électrochimiques à l'aide des techniques électrochimiques stationnaires en mode potentiostatique et par impédancemétrie en milieu acide sulfurique et perchlorique pour étudier l'effet de l'anion.

### IV.2.A. Etude du pouvoir inhibiteur des 2,5-bis(n-pyridyl)-1,3,4-thiadiazoles de la corrosion de l'acier en milieu $H_2SO_4$ 0,5M

#### IV.2.A.1. Etude gravimétrique

Le tableau 5 regroupe les valeurs du pourcentage de l'efficacité inhibitrice calculées par mesure de perte de poids pour différentes concentrations de 2-PTH, de 3-PTH et de 4-PTH en milieu  $H_2SO_4$  0,5M.

*Tableau 5. Vitesses de corrosion et efficacités inhibitrices pour différentes concentrations des n-PTH pour la corrosion de l'acier dans  $H_2SO_4$  0,5M à 30°C*

Inhibiteur	Concentration ( $10^{-4}M$ )	Vitesse de corrosion ( $mg\ cm^{-2}\ h^{-1}$ )	$\eta$ (%)
<b>Blanc</b>	0	6,94	—
	2	4,49	35,2
<b>2-PTH</b>	4	1,90	72,5
	8	0,72	89,5
	12	0,71	89,7
<b>3-PTH</b>	2	1,13	83,7
	4	0,81	88,3
	8	0,60	91,3
	12	0,22	96,8
<b>4-PTH</b>	2	1,34.	80,6
	4	1,24.	82,0
	8	1,07	84,5
	12	0,72	89,6

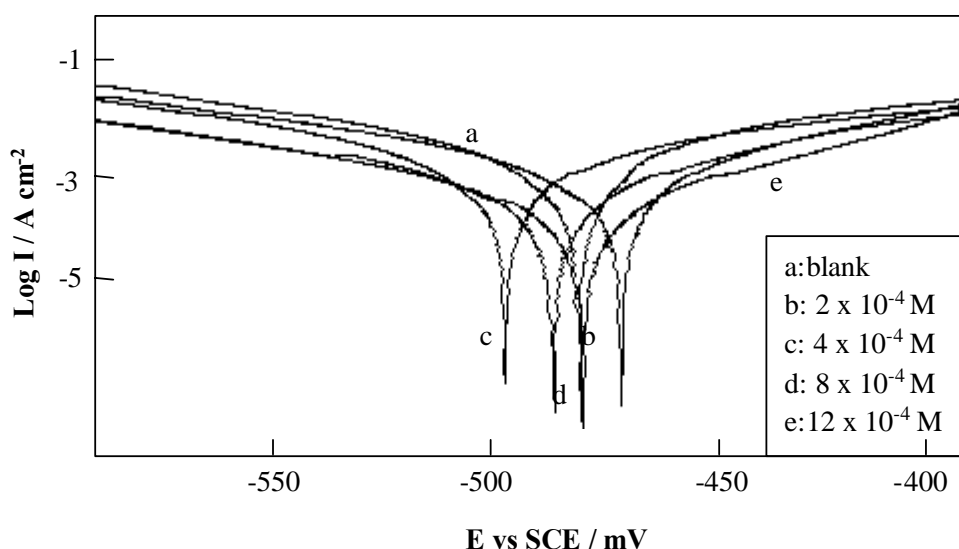
Nous remarquons que la vitesse de corrosion diminue tandis que l'efficacité inhibitrice croît avec la concentration en inhibiteur et atteint une valeur maximale de 96,8 % en présence de  $12 \times 10^{-4}$  M de 3-PTH.

#### IV.2.A.2. Les courbes de polarisation

Les figures 14, 15 et 16 rassemblent les courbes de polarisation cathodiques et anodiques de l'acier dans  $H_2SO_4$  0,5M sans et avec addition des n-PTH à des concentrations variant de  $2 \times 10^{-4}$  M à  $12 \times 10^{-4}$  M. La température des essais est de  $30^\circ C$ . Le tableau 6 regroupe les valeurs de densité de courant de corrosion ( $I_{corr}$ ), potentiel de corrosion ( $E_{corr}$ ) et l'efficacité d'inhibition  $\eta(\%)$  pour différentes concentrations des n-PTH dans  $H_2SO_4$  0,5M.

D'après ces résultats, nous pouvons conclure que :

- la densité du courant de corrosion ( $I_{corr}$ ) diminue lorsque la concentration en inhibiteur augmente,
- l'addition des n-PTH modifie les pentes de Tafel cathodiques et anodiques en milieu  $H_2SO_4$  0,5M, cette modification est légère dans le cas du 4-PTH, Donc, les n-PTH peuvent être classés comme des inhibiteurs mixtes,
- l'efficacité inhibitrice  $\eta(\%)$  augmente avec l'accroissement de la concentration et atteint une valeur maximale de 82,3% pour la concentration  $12 \times 10^{-4}$  M dans le cas du 3-PTH,
- le 3-PTH est plus efficace que le 2-PTH et le 4-PTH.



**Fig. 14. Courbes de polarisation de l'acier dans  $H_2SO_4$  0,5M contenant différentes concentrations de 2-PTH.**

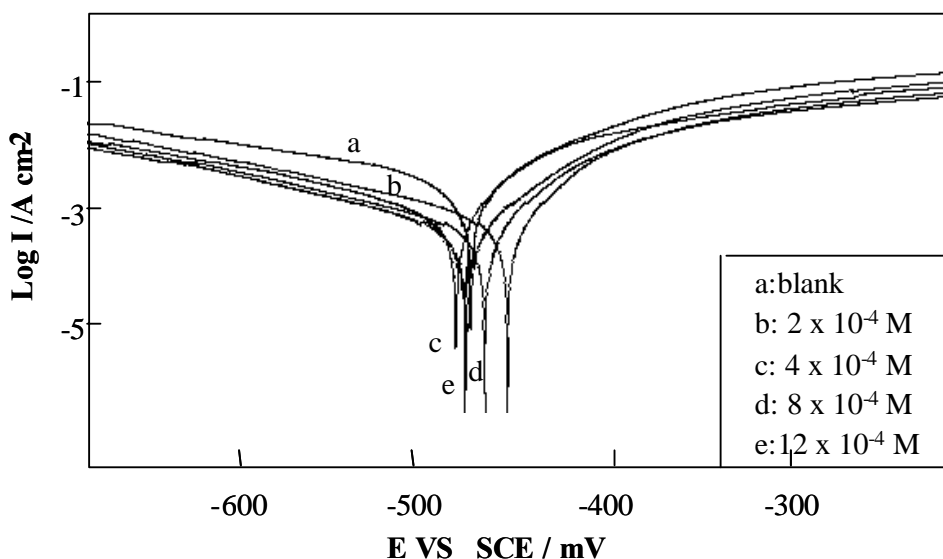


Fig. 15. Courbes de polarisation de l'acier dans H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,5M contenant différentes concentrations de 3-PTH.

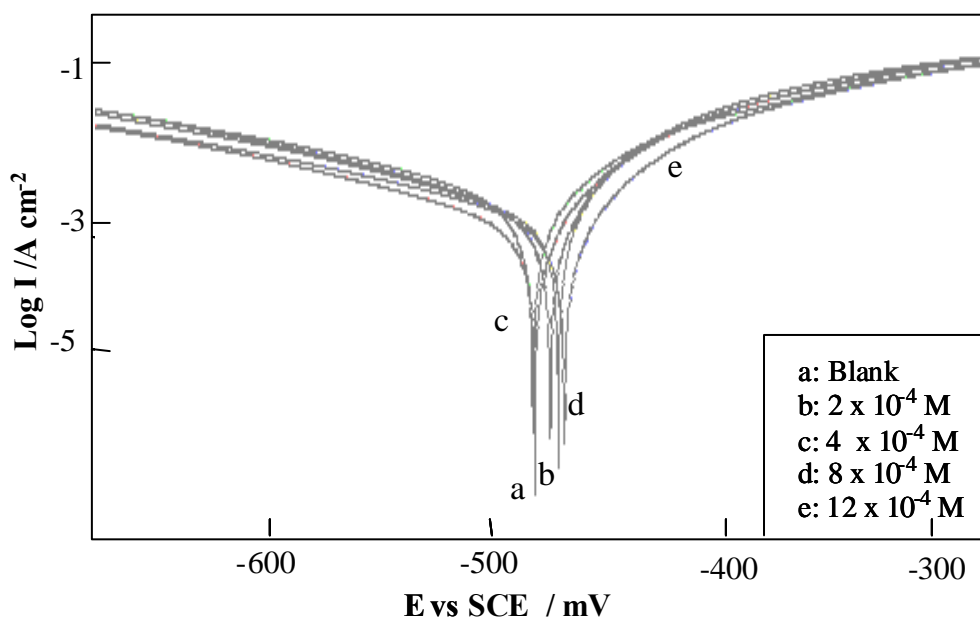


Fig. 16. Courbes de polarisation de l'acier dans H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,5M contenant différentes concentrations de 4-PTH.

**Tableau 6. Les paramètres électrochimiques et l'efficacité inhibitrice pour différentes concentrations des n-PTH pour la corrosion de l'acier dans H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,5M obtenus par courbes de polarisation**

Inhibiteur	Concentration (10 <sup>-4</sup> M)	E <sub>corr</sub> vsSCE (mV)	I <sub>corr</sub> (μA cm <sup>-2</sup> )	η (%)
<b>Blanc</b>	0	-482	1938	—
	2	-481	1046	46,0
<b>2-PTH</b>	4	-481	827	57,3
	8	-494	693	64,2
	12	-478	631	67,4
<b>3-PTH</b>	2	-471	585	69,8
	4	-469	476	75,4
	8	-472	385	80,1
	12	-468	343	82,3
<b>4-PTH</b>	2	-474	1009	47,9
	4	-475	704	63,7
	8	-473	622	67,9
	12	-470	465	76,0

#### IV.2.A.3. La spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE)

Les diagrammes d'impédance (Figs. 17, 18 et 19), de l'acier en milieu acide sulfurique en absence et en présence de différentes concentrations des n-PTH sont tracés dans les mêmes conditions que précédemment.

Les valeurs des paramètres électrochimiques et de l'efficacité inhibitrice pour différentes concentrations des n-PTH pour la corrosion de l'acier dans H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,5M obtenus par la spectroscopie d'impédance électrochimique (S.I.E.) sont réunies dans le tableau 7.

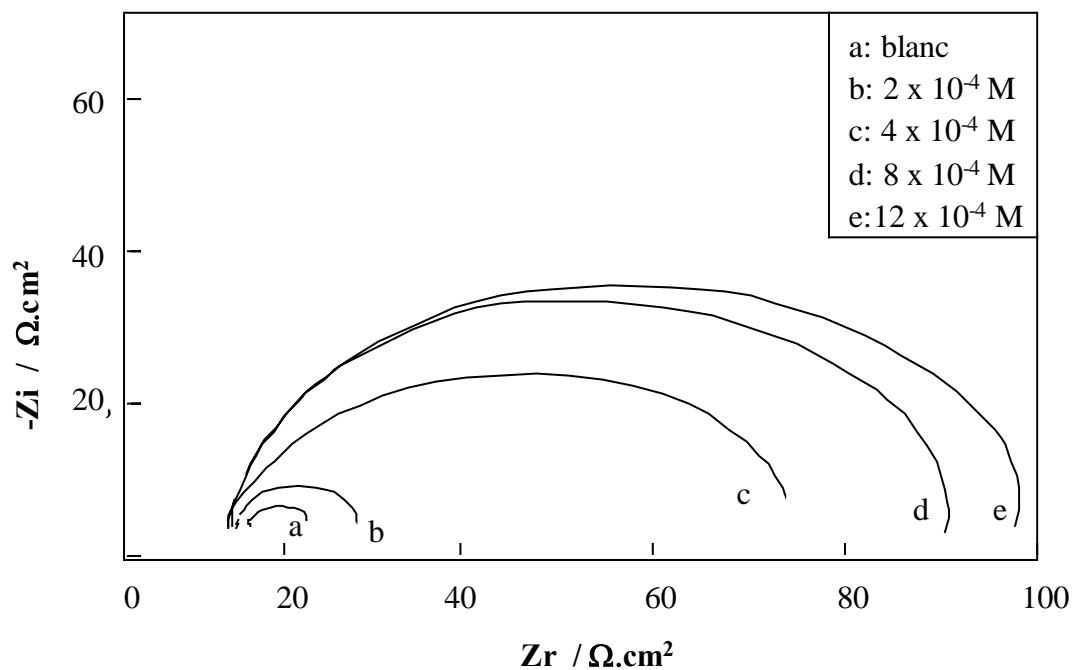


Fig. 17. Diagrammes de Nyquist de l'acier dans  $H_2SO_4$  0,5M contenant différentes concentrations de 2-PTH.

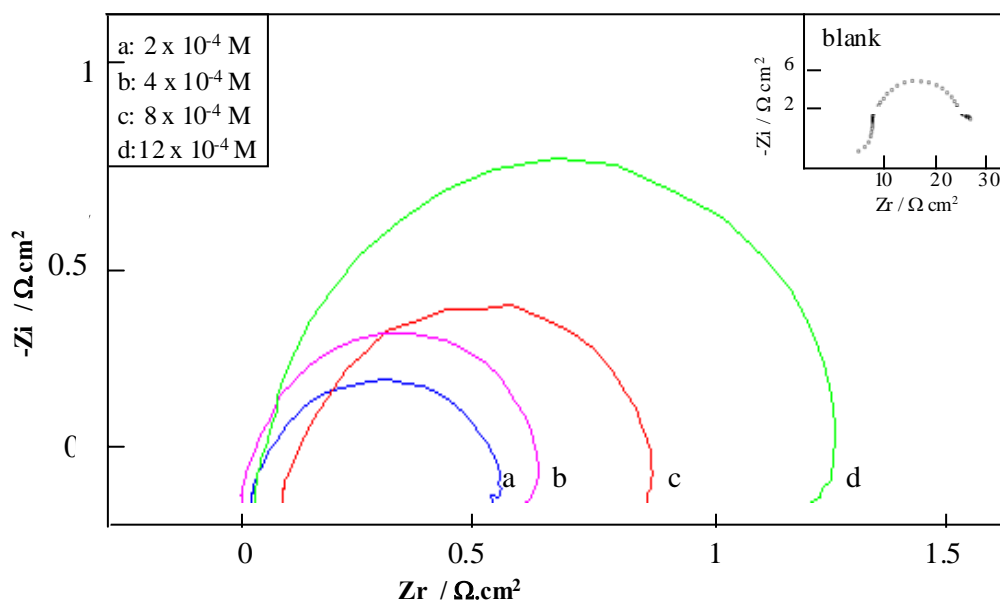


Fig. 18. Diagrammes de Nyquist de l'acier dans  $H_2SO_4$  0,5M contenant différentes concentrations de 3-PTH.



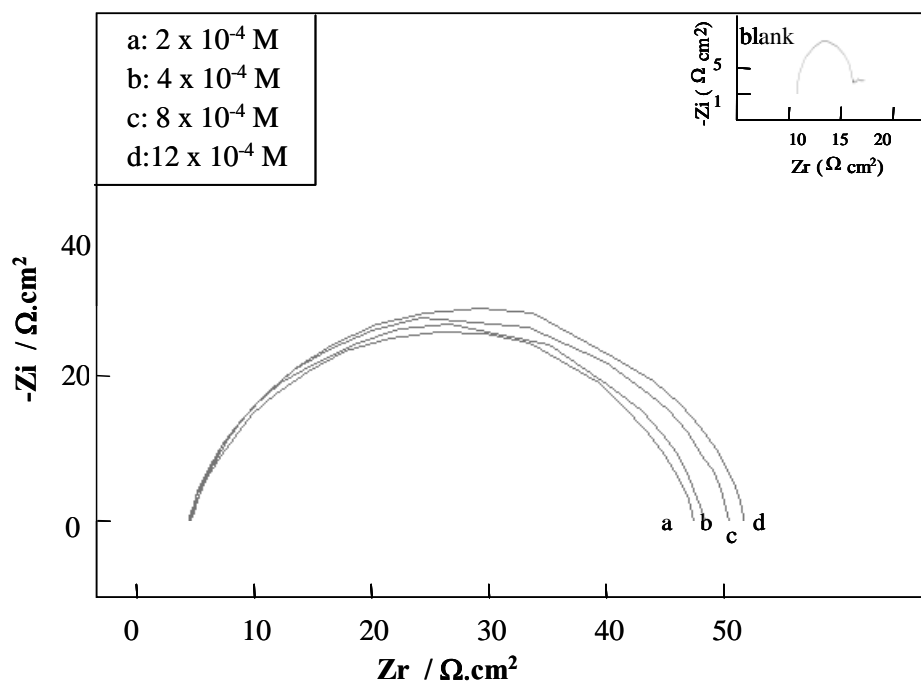


Fig. 19. Diagrammes de Nyquist de l'acier dans  $H_2SO_4$  0,5M contenant différentes concentrations de 4-PTH.

L'analyse de ces résultats révèle que:

- les valeurs de la résistance de transfert de charges ( $R_t$ ) deviennent plus importantes avec l'augmentation de la concentration des n-PTH,
- avec l'addition des n-PTH, la capacité de la double couche ( $C_{dl}$ ) diminue. Cette diminution peut être attribuée à l'adsorption des molécules organiques à la surface de l'acier [3].
- l'efficacité inhibitrice  $\eta(\%)$ , déterminée par mesures d'impédance à partir de la résistance de transfert de charges ( $R_t$ ) augmente avec l'accroissement de la concentration en inhibiteur et atteint une valeur de 96,7% pour la concentration de  $12 \times 10^{-4} \text{ M}$  dans le cas du 3-PTH.

On comparant ces résultats avec celles obtenus par gravimétrie, nous constatons qu'il y a un bon accord entre les valeurs de l'efficacité inhibitrice déterminées par gravimétrie et par spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE).

**Tableau 7. Paramètres électrochimiques et efficacités inhibitrices calculées à partir de  $R_t$  pour différentes concentrations des n-PTH pour la corrosion de l'acier dans  $H_2SO_4$  0,5 M obtenus par spectroscopie d'impédance électrochimique**

Inhibiteur	Concentration ( $10^{-4}M$ )	$R_t$ ( $\Omega\text{ cm}^2$ )	$C_{dl}$ ( $\mu F\text{ cm}^{-2}$ )	$E_{corr}$ vsSCE (mV)	$\eta$ (%)
<b>Blanc</b>	0	9	1775	-470	—
	2	19	109	-546	52,6
	4	72	183	-519	87,5
<b>2-PTH</b>	8	81	62	-508	88,8
	12	90	55	-509	90,0
	2	52	104	-488	82,6
<b>3-PTH</b>	4	78	96	-489	88,4
	8	121	64	-486	92,5
	12	281	52	-482	96,7
<b>4-PTH</b>	2	42	198	-464	78,6
	4	45	184	-476	80,0
	8	49	120	-472	81,7
	12	52	104	-468	82,6

#### IV.2.A.4. Isotherme d'adsorption

Les valeurs du taux de recouvrement de surface ( $\theta$ ) sont présentées graphiquement selon l'isotherme d'adsorption de Langmuir. La courbe  $C_{inh} / \theta$  en fonction de la concentration en inhibiteur est linéaire, cela montre que l'adsorption du 2-TTH, du 3-TTH et du 4-TTH sur la surface de l'acier en milieu  $H_2SO_4$  obéit à l'isotherme d'adsorption de Langmuir (Fig. 20).

Les valeurs du coefficient d'adsorption ( $b$ ) de l'acier en présence des n-PTH sont égales à:  $23,41 \times 10^{-4} M^{-1}$ ,  $27,52 \times 10^{-4} M^{-1}$  et  $21,27 \times 10^{-4} M^{-1}$  pour 2-PTH, 3-PTH et 4-PTH, respectivement. Cela est en bon accord avec les valeurs de l'efficacité inhibitrice obtenues par les mesures d'impédance électrochimique. Il peut être conclu que l'efficacité inhibitrice augmente avec l'accroissement du coefficient d'adsorption. Donc plus l'adsorption de la molécule est importante, plus son pouvoir inhibiteur augmente.

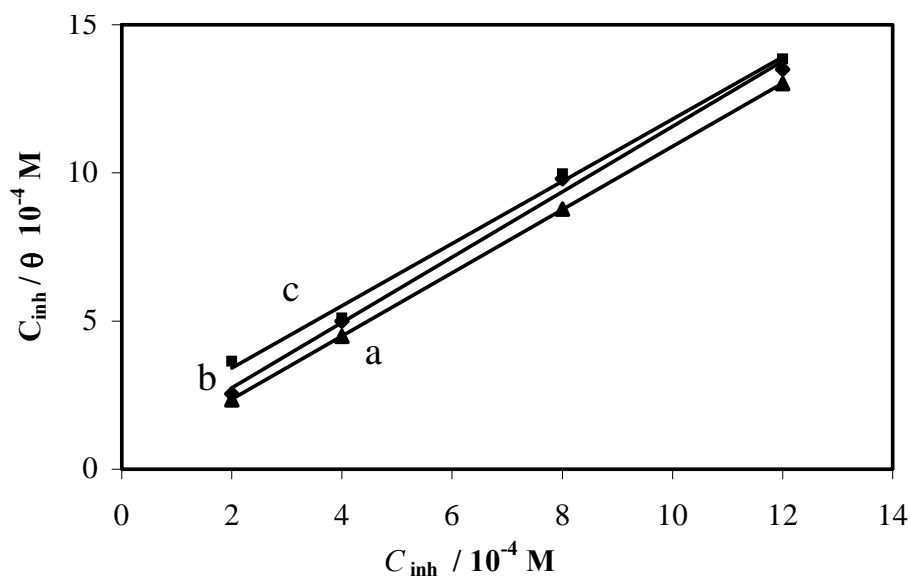


Fig. 20. Isotherme d'adsorption de Langmuir de l'acier dans  $H_2SO_4$  0,5M contenant différentes concentrations de (a) 3-PTH, (b) 2-PTH et (c) 4-PTH.

#### IV.2.B. Etude du pouvoir inhibiteur du 2,5-bis(n-pyridyl)-1,3,4-thiadiazoles de la corrosion de l'acier en milieu $HClO_4$ 1 M

Afin d'étendre le champ d'étude des inhibiteurs examinés précédemment à d'autres acides, nous nous sommes proposés d'évaluer la vitesse de corrosion de l'acier dans une solution d'acide perchlorique. Notre choix est justifié par le fait que cet acide est le plus stable des composés oxygénés du chlore, connu par son pouvoir oxydant et motivé par le peu de travaux consacrés à l'inhibition de la corrosion de l'acier dans ce milieu.

L'étude l'inhibition de la corrosion de l'acier en milieu perchlorique en absence et en présence des différents isomères n-PTH est réalisée par mesures gravimétriques et électrochimiques.

##### IV.2.B.1 Etude gravimétrique

Afin d'évaluer l'action inhibitrice des différents isomères, nous avons calculé les vitesses de corrosion de l'acier en leur présence en milieu  $HClO_4$  1M et évalué les efficacités inhibitrices associées. L'ensemble des résultats est rapporté dans le tableau 8.

Il ressort des résultats obtenus que l'addition des pyridylthiadiazoles aux solutions perchloriques s'accompagne soit d'une diminution de la vitesse de corrosion de l'acier, soit d'une augmentation de celle-ci. Donc, il est nécessaire de répartir ces composés en deux classes.

- La classe 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%.
- La classe 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, lorsque la concentration en 2-PTH et en 4-PTH augmente, on remarque qu'il y a un changement de comportement. Les efficacités retrouvent des valeurs positives, relativement faibles, à partir des concentrations de  $8 \times 10^{-4}$  M.

L'effet accélérateur des hétérocycles 2-PTH et 4-PTH s'accompagne d'un dépôt noir qui se dépose au fond des flacons utilisés.

**Tableau 8. Vitesses de corrosion et efficacités inhibitrices pour différentes concentrations des n-PTH pour la corrosion de l'acier dans  $HClO_4$  1 M à 30°C**

Inhibiteur	Concentration ( $10^{-4}$ M)	Vitesse de corrosion ( $mg\ cm^{-2}\ h^{-1}$ )	$\eta$ (%)
<b>Blanc</b>	0	3,23	—
	2	4,01	-24,1
<b>2-PTH</b>	4	3,28	-1,5
	8	2,62	18,9
	12	1,80	44,3
<b>3-PTH</b>	2	0,43	86,7
	4	0,36	88,9
	8	0,32	90,1
	12	0,28	91,3
<b>4-PTH</b>	2	3,44	-6,7
	4	3,39	-5,0
	8	2,44	24,4
	12	1,60	50,4

#### IV.2.B.2. Les courbes de polarisation

Les figures 21, 22 et 23 rassemblent les courbes de polarisation cathodiques et anodiques de l'acier dans  $HClO_4$  1M sans et avec addition des n-PTH à des concentrations variant de  $2 \times 10^{-4}$  M à  $12 \times 10^{-4}$  M. Le tableau 9 regroupe les valeurs du densité de courant de

corrosion ( $I_{\text{corr}}$ ), potentiel de corrosion ( $E_{\text{corr}}$ ) et l'efficacité d'inhibition  $\eta(\%)$  pour différentes concentrations des n-PTH dans  $\text{HClO}_4$  1M.

D'après les résultats obtenus, on remarque que les isomères 2-PTH et 4-PTH agissent en tant que stimulateurs de la corrosion. Le tableau 9 révèle que l'accélération de la corrosion de l'acier est plus importante aux basses concentrations. Ces résultats indiquent que les isomères 2-PTH et 4-PTH, dans  $\text{HClO}_4$  1M, ont un effet catalytique sur la réaction de réduction de l'hydrogène, cet effet est très important dans le cas du 4-PTH. Cependant, l'addition de 3-PTH diminue les densités de courant de corrosion ( $I_{\text{corr}}$ ) au fur et à mesure que la concentration en 3-PTH croît et il en est de même pour l'efficacité inhibitrice. L'ajout de 3-PTH se traduit par une modification de la pente des droites de Tafel anodiques, de plus,  $E_{\text{corr}}$  augmente avec l'augmentation de la concentration aux valeurs positives, ceci indique que le 3-PTH est un inhibiteur anodique.

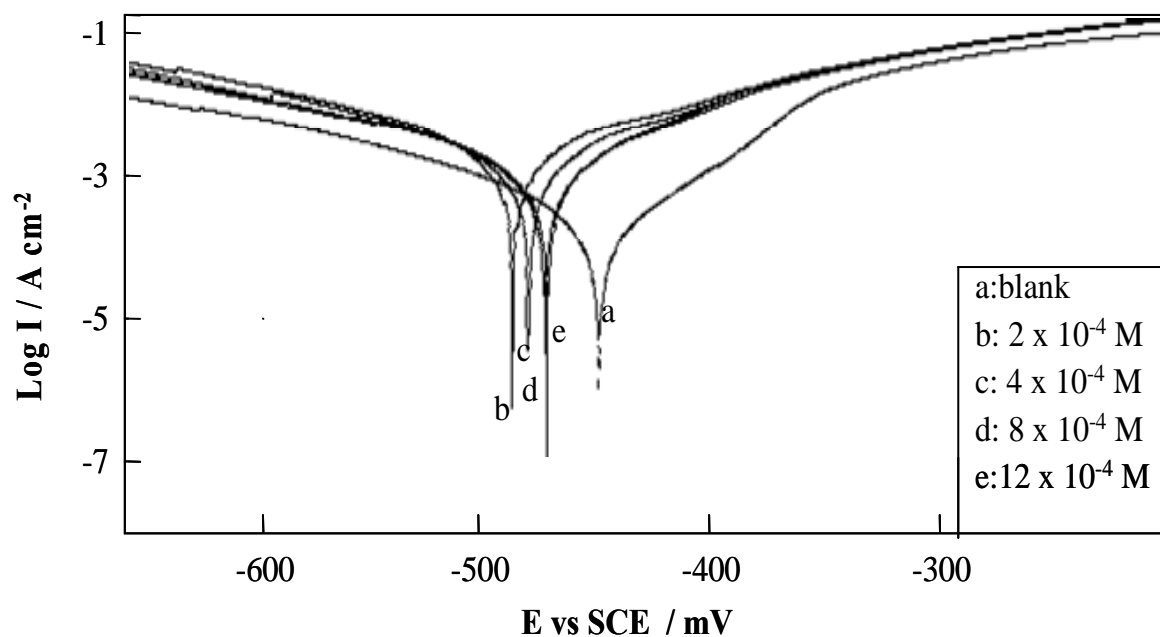


Fig. 21. Courbes de polarisation de l'acier dans  $\text{HClO}_4$  1M contenant différentes concentrations de 2-PTH.

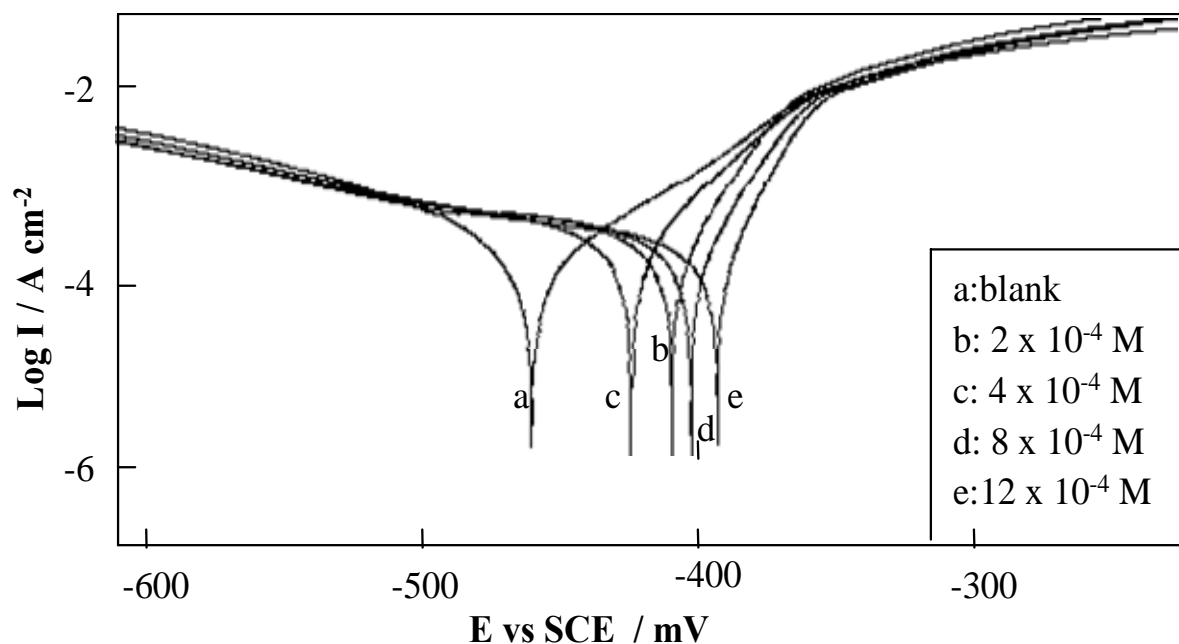


Fig. 22. Courbes de polarisation de l'acier dans  $HClO_4$  1M contenant différentes concentrations de 3-PTH.

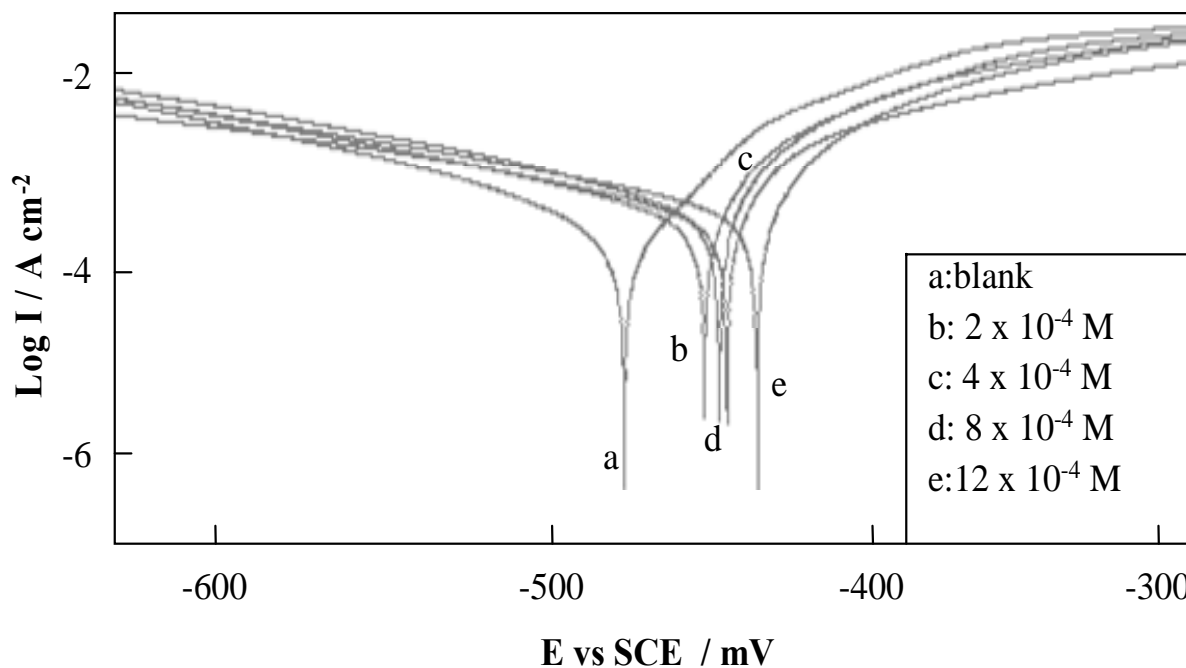


Fig. 23. Courbes de polarisation de l'acier dans  $HClO_4$  1M contenant différentes concentrations de 4-PTH.

**Tableau 9. Les paramètres électrochimiques et l'efficacité inhibitrice pour différentes concentrations des n-PTH pour la corrosion de l'acier dans HClO<sub>4</sub> 1M obtenus par courbes de polarisation**

Inhibiteur	Concentration (10 <sup>-4</sup> M)	E <sub>corr</sub> vsSCE (mV)	I <sub>corr</sub> (μA cm <sup>-2</sup> )	η (%)
<b>Blanc</b>	0	-455	786	—
	2	-494	1306	-67,9
	4	-486	1142	-45,3
	8	-479	1008	-28,2
<b>2-PTH</b>	12	-478	978	-24,4
	2	-408	173	78,1
	4	-422	168	78,6
	8	-401	106	86,5
<b>3-PTH</b>	12	-392	91	88,4
	2	-450	932	-18,5
	4	-448	897	-14,1
	8	-442	697	11,3
<b>4-PTH</b>	12	-427	483	38,5

#### IV.2.B.3. La spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE)

Les diagrammes d'impédance (Figs. 24, 25 et 26), de l'acier en milieu acide perchlorique en absence et en présence de différentes concentrations des n-PTH sont tracés dans les mêmes conditions que précédemment. Les résultats issus de cette étude sont rassemblés dans le tableau 10.

Nous constatons que la résistance de transfert de charges ( $R_t$ ) augmente avec l'addition de 3-PTH dans le milieu corrosif et la capacité de double couche ( $C_{dl}$ ) diminue avec l'augmentation de la concentration. Cette diminution de la capacité est associée à l'adsorption du 3-PTH sur la surface de l'acier [3]. L'efficacité inhibitrice, calculée à partir de ces paramètres, évolue de la même façon que la résistance de transfert de charges ( $R_t$ ) et atteint la valeur de 88,4%. Cependant, en présence du 2-PTH et du 4-PTH, les résistances de transfert de charges ( $R_t$ ) de l'acier dans les solutions perchlorique, sont inférieures à celles obtenus en leur absence, en particulier lorsque les concentrations sont inférieures à  $4 \times 10^{-4}$  M. Ceci met

en évidence et d'une façon claire, l'effet accélérateur de la corrosion de l'acier en accord avec les mesures gravimétriques et potentiostatiques.

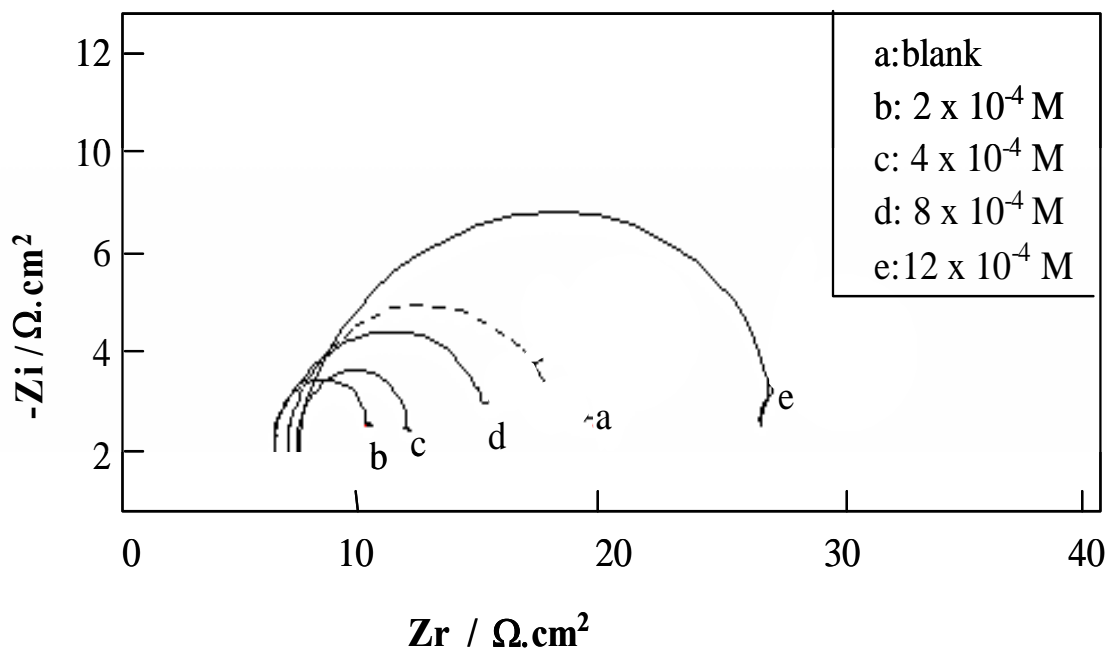


Fig. 24. Diagrammes de Nyquist de l'acier dans  $HClO_4$  1M contenant différentes concentrations de 2-PTH.

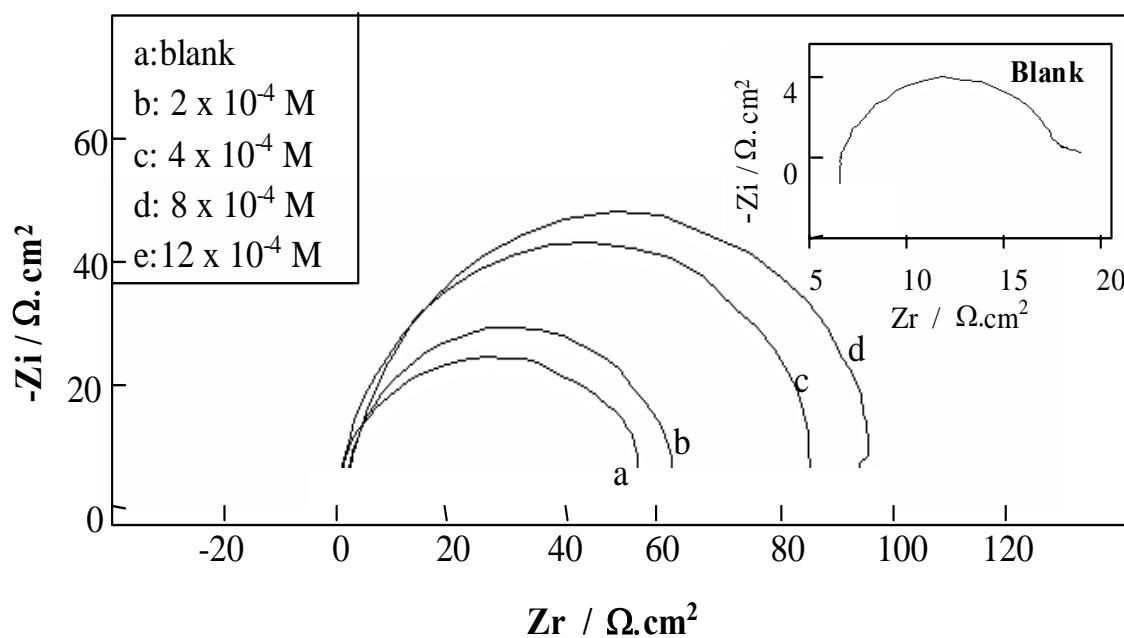


Fig. 25. Diagrammes de Nyquist de l'acier dans  $HClO_4$  1M contenant différentes concentrations de 3-PTH.



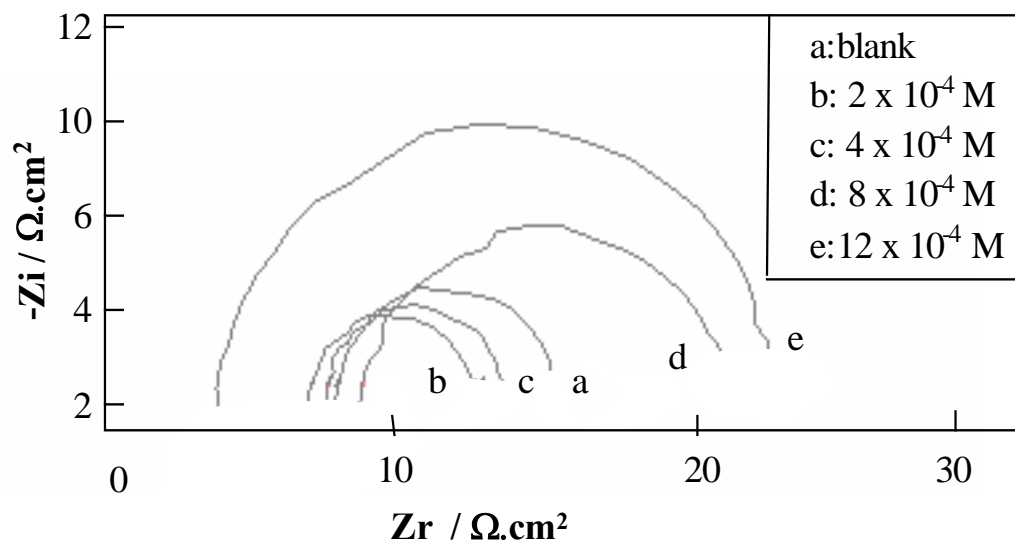


Fig. 26. Diagrammes de Nyquist de l'acier dans  $HClO_4$  1M contenant différentes concentrations de 4-PTH.

Tableau 10. Paramètres électrochimiques et efficacité inhibitrice calculée à partir de  $R_t$  pour différentes concentrations des n-PTH pour la corrosion de l'acier dans  $HClO_4$  1M obtenus par spectroscopie d'impédance électrochimique

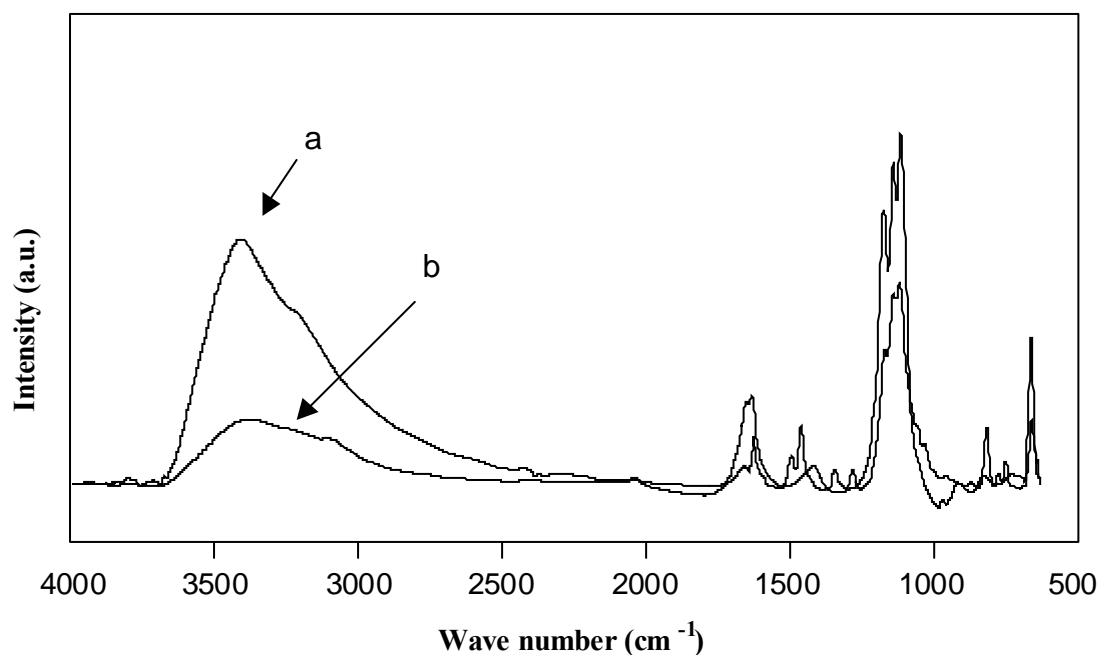
Inhibiteur	Concentration ( $10^{-4}M$ )	$R_t$ ( $\Omega\text{ cm}^2$ )	$C_{dl}$ ( $\mu F\text{ cm}^{-2}$ )	$E_{corr}$ vsSCE (mV)	$\eta$ (%)
<b>Blanc</b>	0	11	1432	-442	—
	2	4	1676	-495	-175
	4	5	1772	-503	-120
<b>2-PTH</b>	8	9	1505	-519	-22,2
	12	20	257	-490	+45
	2	37	136	-473	70,3
<b>3-PTH</b>	4	57	106	-476	80,7
	8	84	94	-464	86,9
	12	93	87	-428	88,2
<b>4-PTH</b>	2	8,7	1511	-441	-26,4
	4	9,2	867	-438	-19,6
	8	12,7	792	-436	13,4
	12	19,3	261	-443	43,0

#### IV.2.B.4. Identification du résidu

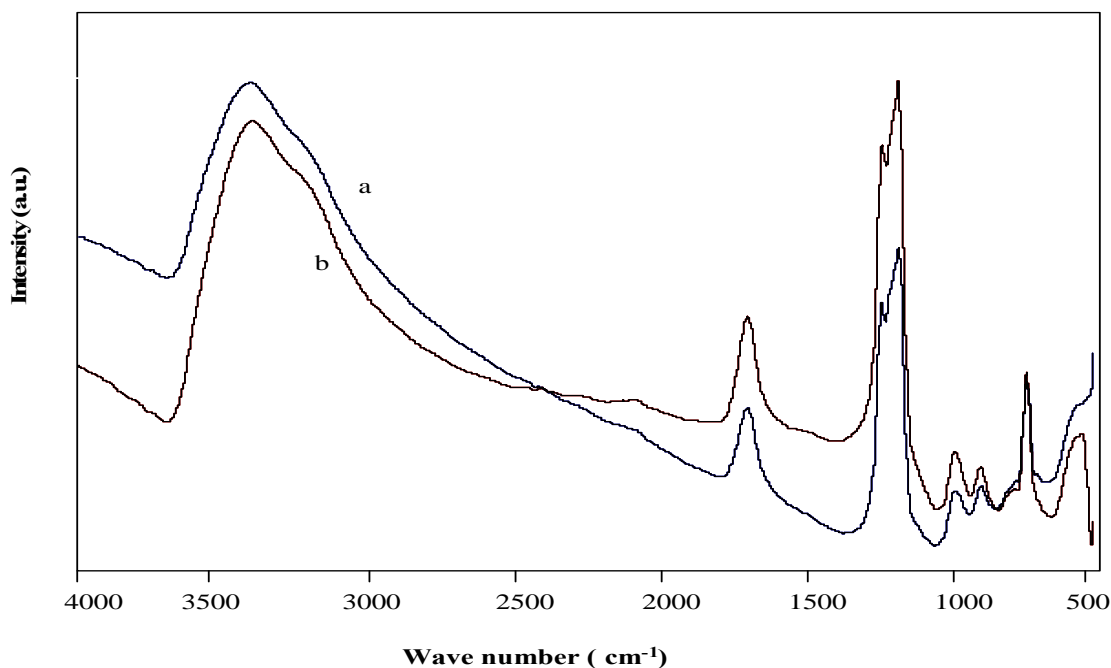
L'effet accélérateur des hétérocycles 2-PTH et 4-PTH s'accompagne, comme nous l'avons signalé auparavant, d'un dépôt noir qui se dépose au fond des flacons utilisés pour les mesures gravimétrique après 24 heures du temps d'immersion. Nous avons supposé que ce dépôt est le résultats d'un départ du film formé à la surface de l'acier. Afin de vérifier cette hypothèse, nous nous sommes proposés d'analyser ces dépôts par spectroscopie infrarouge puis les comparer à ceux obtenus pour les complexes préparés [FeII, 2-PTH] et [FeII, 4-PTH].

Le complexe est obtenu 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 dissoute, à chaud, dans l'éthanol. Les cristaux formés après 24 heures sont séparés de la solution puis séchés à l'étuve. Le complexe [FeII, 4-PTH] est préparé de la même façon.

Les spectres infrarouges obtenus comme le montre les figures 27 et 28 sont superposables. Ce résultats prouve bien qu'il y a formation d'un complexe à la surface de l'acier et qui, sous l'effet d'hydrogène, se décolle en laissant la surface du métal nue.



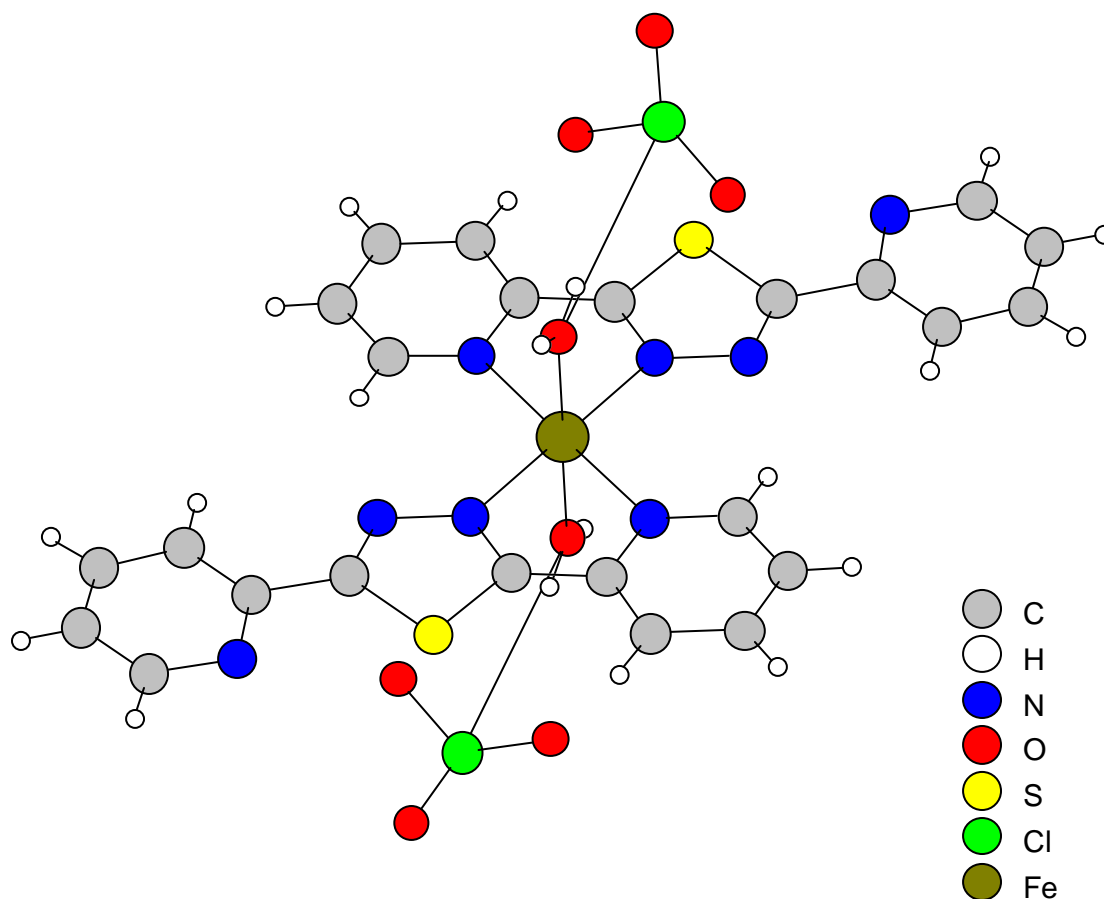
*Fig. 27. Spectre Infrarouge de : (a) dépôt formé après 24 heures d'immersion en  $\text{HClO}_4$  1M en présence du 2-PTH et (b) le complexe préparé  $[\text{Fe}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]/2\text{-PTH}$ .*



**Fig. 28. Spectre Infrarouge de : (a) dépôt formé après 24 heures d'immersion en  $HClO_4$  1M en présence du 4-PTH et (b) le complexe préparé  $[Fe(ClO_4)_2, 6H_2O]/4-PTH$ .**

L'action accélératrice de la corrosion de l'acier en milieu perchlorique; s'est avérée être favorisée par la présence des isomères 2-PTH et 4-PTH; le même comportement est observé avec le fer en présence de certains ions de type  $HS^-$ ,  $SCN^-$  [7]. L'action accélératrice de la corrosion des isomères 2-PTH et 4-PTH obtenue en milieu perchlorique, est le résultats d'une dégradation de ces molécules en conduisant à la formation de nouvelles espèces de type sulfures; et la présence de  $S^{2-}$ . Ces ions connus par leur effet accélérateur de la réaction anodique [8] peuvent réagir en milieu acide pour donner des ions  $HS^-$  en accord avec les résultats obtenus par Armaki et al. [7]. 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 les complexes préparés, les spectres sont identiques. Ceci prouve qu'il a formation d'un complexe non adhérent sur la surface du métal qui s'est désorbé. Il y a éventuellement adsorption d'espèces sur la surface qui n'apparaissent qu'à fortes concentrations.

Des travaux menés sur le complexe préparé à partir du perchlorate ferreux et le 2-PTH ont montré qu'en plus de la coordination des molécules organiques les ions perchlorates se positionnent en dessus du plan formé par l'inhibiteur et les ions ferreux (Fig. 29). 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 du réduction d'hydrogène.



*Fig. 29. Vue perspective du complexe [FeII, 2-PTH].*

#### IV.2.C. Conclusion

Les pyridylthiadiazoles sont d'excellents inhibiteurs pour l'acier en milieu acide, même à faibles concentrations. Les n-PTH sont plus performants en milieu HCl 1M qu'en milieu H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,5M, cela est dû probablement au fait que les ions SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> s'adsorbent plus que les ions Cl<sup>-</sup> sur la surface métallique, donc occupent plus de sites actifs sur la surface et laissent moins de sites aux molécules organiques. D'autre part, l'anion Cl<sup>-</sup> facilite l'adsorption des cations d'inhibiteur [9]. Ceci explique la plus forte efficacité inhibitrice des n-PTH en milieu HCl comparée à celle obtenue en milieu H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Le 3-PTH est plus performant que le 2-PTH et le 4-PTH en milieu HCl 1M et en milieu H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,5M. En effet des efficacités supérieures à 96% ont été trouvées pour la concentration  $12 \times 10^{-4}$  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. Les n-PTH agissent par adsorption à la surface de l'acier selon l'isotherme de Langmuir en milieu HCl et en milieu H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. En

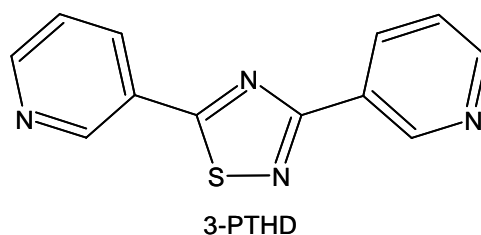
utilisant le QSAR basé sur l'approche semi-empirique, nous avons mis en évidence l'existence d'une corrélation entre la structure moléculaire des inhibiteurs étudiés et leur pouvoir inhibiteur en milieu chlorhydrique. En milieu perchlorique, l'efficacité inhibitrice du 3-PTH est d'autant plus importante que la concentration augmente et il agit comme inhibiteur anodique, alors que les isomères 2-PTH et 4-PTH sont accélérateurs de la corrosion de l'acier, en particulier, lorsque leur concentration est faible. L'identification du résidu obtenu, après immersion de l'acier dans la solution acide en présence du 2-PTH et du 4-PTH prouve qu'il a formation d'un complexe sur la surface du métal qui s'est décollé par la suite. Il y a éventuellement une partie qui demeure sur la surface mais qui n'apparaissent qu'à fortes concentrations.

### IV.3. ETUDE DU POUVOIR INHIBITEUR DU 3,5-BIS(3-PYRIDYL)-1,2,4-THIADIAZOLE DE LA CORROSION DE L'ACIER EN MILIEU HCl 1M ET H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,5M

Le but de cette étude est de comparer le pouvoir inhibiteur des deux isomères du thiadiazoles afin de trouver un lien entre l'efficacité inhibitrice et la position de l'atome de soufre dans le cycle thiadiazole. Pour ce faire, nous allons étudier le pouvoir inhibiteur du 2,5-bis(3-pyridyl)-1,2,4-thiadiazole (3-PTHD) en milieu HCl 1M et H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,5M, en utilisant la gravimétrie, les courbes de polarisation et la spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) dans les mêmes conditions que précédemment. Et le comparer avec le pouvoir inhibiteur du 2,5-bis(3-pyridyl)-1,3,4-thiadiazole (3-PTH).

#### IV.3.1. Inhibiteur

La synthèse de l'inhibiteur étudié est faite selon la procédure décrite [10]. La figure 30 montre la structure moléculaire du 3,5-bis(3-pyridyl)-1,2,4-thiadiazole (3-PTHD).



**Fig. 30. Structure moléculaire du 3,5-bis(3-pyridyl)-1,2,4-thiadiazole (3-PTHD).**

### IV.3.2. Etude gravimétrique

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 h. Le tableau 11 regroupe les valeurs du pourcentage de l'efficacité inhibitrice calculées par mesure de perte de poids pour différentes concentrations de 3,5-bis(3-pyridyl)-1,2,4-thiadiazole (3-PTHD) en milieu HCl 1M et H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,5M.

Nous remarquons que dans les deux acides, la vitesse de corrosion diminue tandis que l'efficacité inhibitrice croît avec la concentration en inhibiteur et atteint une valeur maximale de 98,3 % dans HCl 1M et de 97,1 % dans H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,5 M en présence de  $12 \times 10^{-4}$  M de 3-PTHD. Le 3-PTHD est plus efficace en milieu HCl 1M qu'en milieu H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,5 M.

**Tableau 11. Vitesses de corrosion et efficacités inhibitrices pour différentes concentrations de 3-PTHD pour la corrosion de l'acier dans HCl 1M et dans H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,5 M à 30°C**

Milieu corrosif	Concentration (10 <sup>-4</sup> M)	Vitesse de corrosion (mg cm <sup>-2</sup> h <sup>-1</sup> )	$\eta$ (%)
HCl	0	5,38	—
	2	0,20	96,2
	4	0,18	96,6
	8	0,15	97,2
	12	0,09	98,3
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0	6,94	—
	2	0,52	92,5
	4	0,48	93,0
	8	0,28	95,9
	12	0,22	97,1

### IV.3.3. Les courbes de polarisation

Les figures 31 et 32 rassemblent les courbes de polarisation cathodiques et anodiques de l'acier dans HCl 1M et H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,5M sans et avec addition du 3-PTHD à des concentrations variant de  $2 \times 10^{-4}$  M à  $12 \times 10^{-4}$  M. La température des essais est de 30°C. Les résultats issus de cette étude sont rassemblés dans le tableau 12.

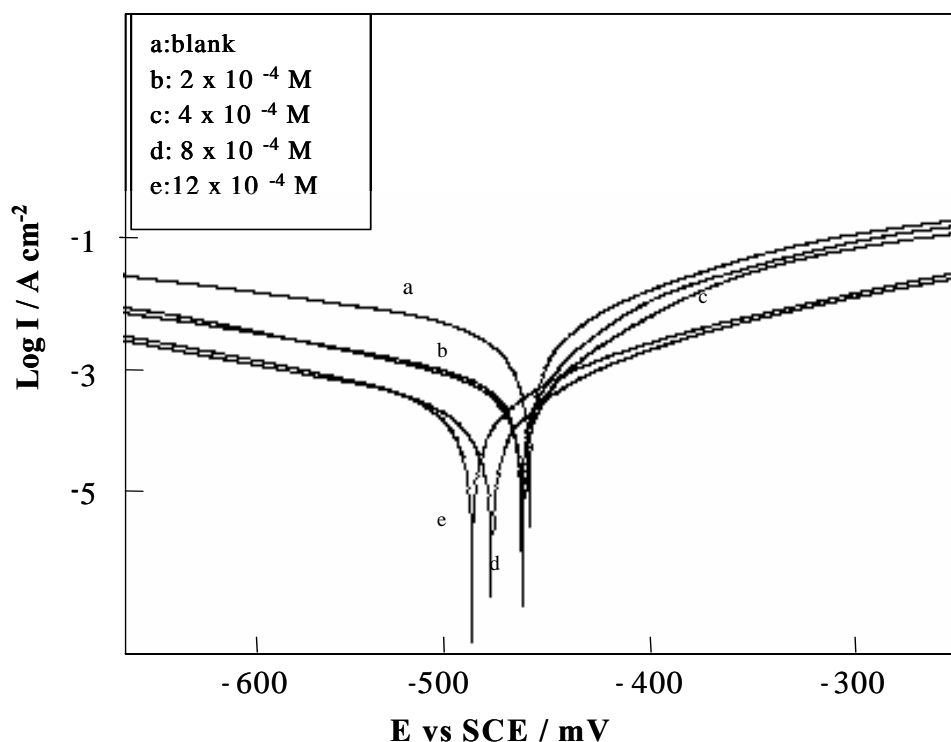
D'après ces résultats, nous pouvons conclure que :

- la densité de courant de corrosion ( $I_{\text{corr}}$ ) diminue lorsque la concentration en inhibiteur augmente pour les deux acides,

- l'addition de 3-PTHD modifie les pentes de Tafel cathodiques et anodiques en milieu HCl 1M, cette modification est légère en milieu H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,5M, Donc, le 3-PTHD peut être classé comme un inhibiteur mixte en milieu chlorhydrique et sulfurique,

- l'efficacité inhibitrice  $\eta(\%)$  augmente avec l'accroissement de la concentration en inhibiteur dans les deux milieux acides.

- Les performances du 3-PTHD sont meilleures en milieu HCl 1M qu'en milieu H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,5 M.



*Fig. 31. Courbes de polarisation de l'acier dans HCl 1M contenant différentes concentrations de 3-PTHD.*

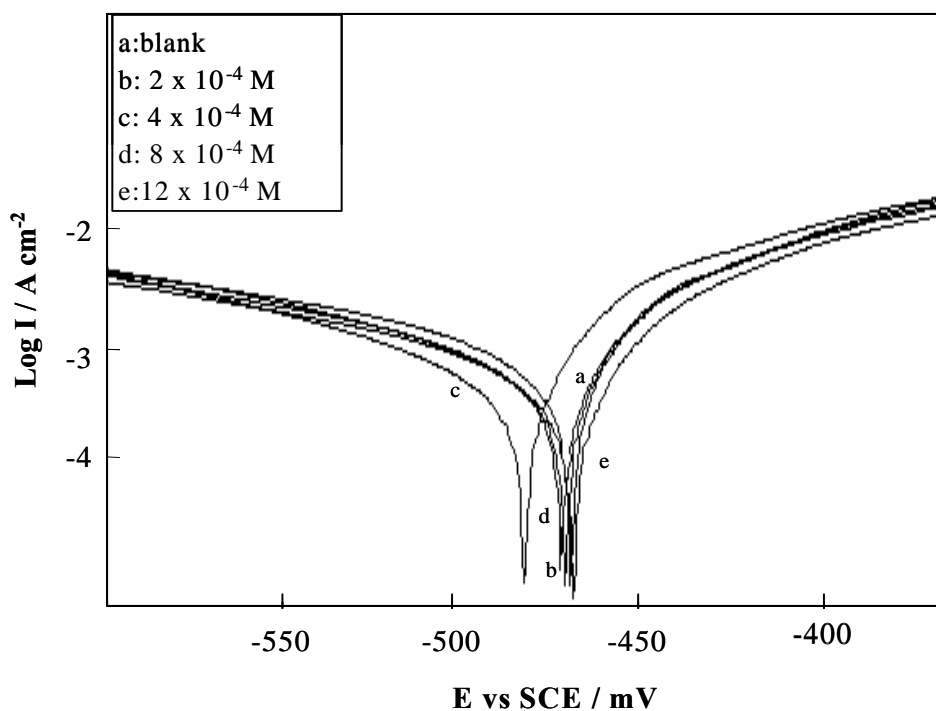


Fig. 32. Courbes de polarisation de l'acier dans  $H_2SO_4$  0,5M contenant différentes concentrations de 3-PTHD.

Tableau 12. Les paramètres électrochimiques et l'efficacité inhibitrice pour différentes concentrations de 3-PTHD pour la corrosion de l'acier dans HCl 1M et dans  $H_2SO_4$  0,5M obtenus par courbes de polarisation

Inhibiteur	Concentration ( $10^{-4}M$ )	$E_{corr}$ vs SCE (mV)	$I_{corr}$ ( $\mu A\ cm^{-2}$ )	$\eta$ (%)
HCl	0	-475	570	—
	2	-481	55	90,3
	4 <sup>4</sup>	-490	52	90,8
	8	-485	39	93,1
	12	-487	37	93,5
$H_2SO_4$	0	-482	1938	—
	2	-471	1009	47,9
	4	-469	704	63,7
	8	-472	622	67,9
	12	-468	465	76,0



#### IV.3.4. La spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE)

Les diagrammes d'impédance (Figs. 33 et 34), de l'acier en milieux acides chlorhydrique et sulfurique en absence et en présence de différentes concentrations de 3-PTHD sont tracés dans les mêmes conditions que précédemment. Les résultats issus de cette étude sont rassemblés dans le tableau 13.

Les diagrammes d'impédance sont constitués d'une seule boucle correspondant à la résistance de transfert de charges. Nous constatons que cette résistance de transfert de charges ( $R_t$ ) augmente avec l'addition de 3-PTHD dans le milieu corrosif (Figs. 33 et 34). La capacité de double couche ( $C_{dl}$ ) diminue avec la concentration (Tableau 13). Cette diminution de la capacité ( $C_{dl}$ ) est associée à l'adsorption des molécules organiques sur la surface de l'acier [3]. En effet, plus l'inhibiteur s'adsorbe, plus l'épaisseur du dépôt organique augmente et plus la capacité de la double couche diminue.

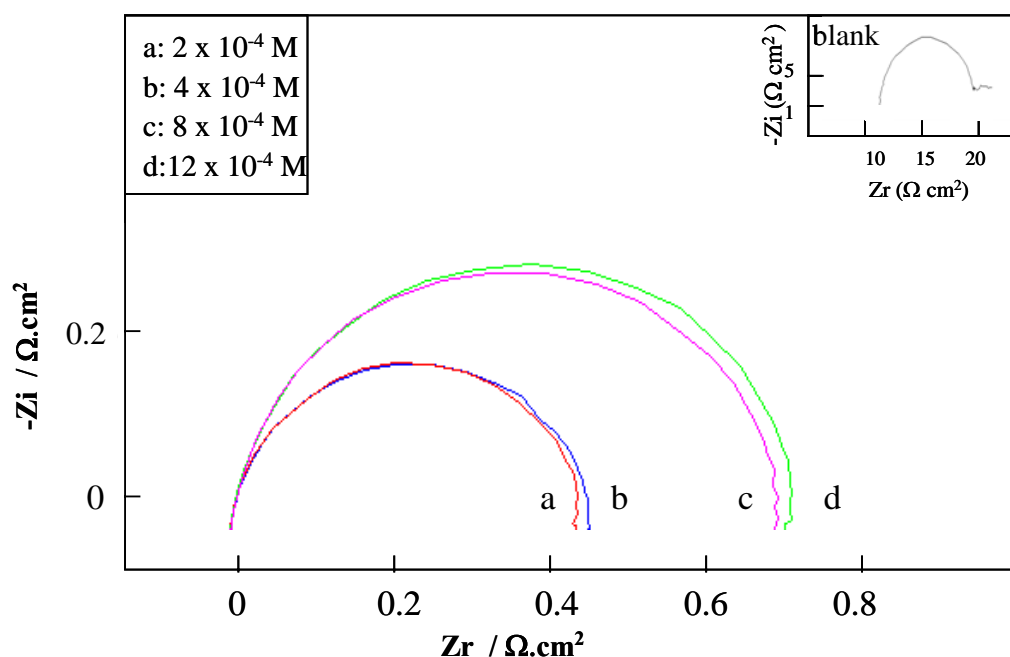


Fig. 33. Diagrammes de Nyquist de l'acier dans HCl 1M contenant différentes concentrations de 3-PTHD.

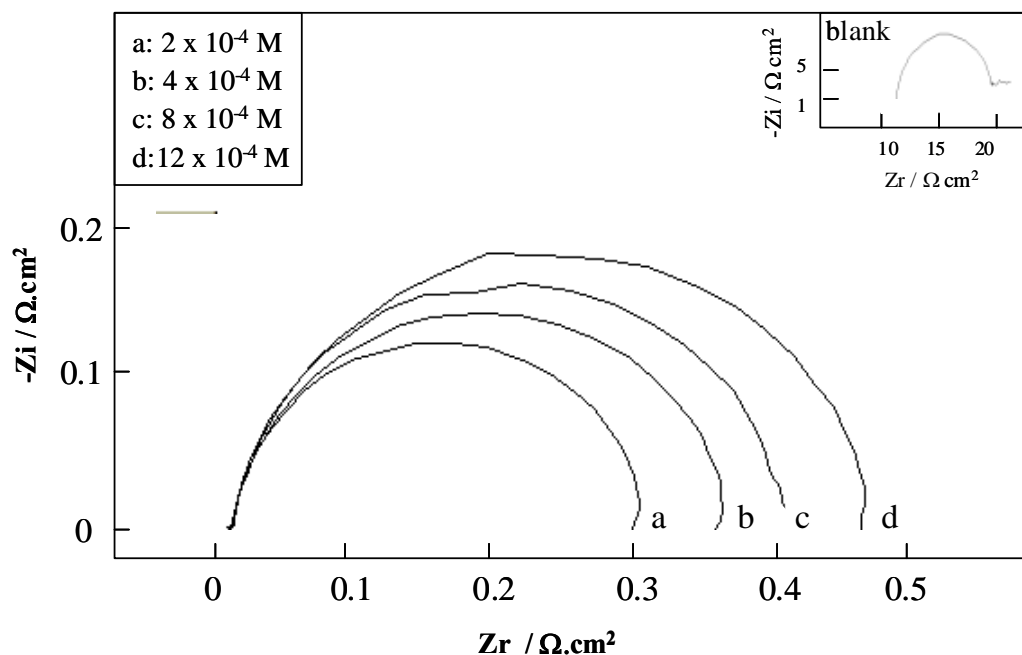


Fig. 34. Diagrammes de Nyquist de l'acier dans H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,5 M contenant différentes concentrations de 3-PTHD.

Tableau 13. Paramètres électrochimiques et efficacité inhibitrice calculée à partir de  $R_t$  pour différentes concentrations de 3-PTHD pour la corrosion de l'acier dans HCl 1 M et H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,5 M obtenus par spectroscopie d'impédance électrochimique

Inhibiteur	Concentration (10 <sup>-4</sup> M)	$R_t$ (Ω cm <sup>2</sup> )	$E_{\text{corr}}$ vsSCE (mV)	$C_{dl}$ (μF cm <sup>-2</sup> )	$\eta$ (%)
HCl	0	16	-510	517	—
	2	471	-485	84	96,6
	4	480	-481	82	96,7
	8	735	-478	65	97,8
	12	763	-479	51	98,0
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0	9	-470	1775	—
	2	119	-475	166	92,4
	4	120	-491	143	92,5
	8	238	-492	133	96,2
	12	277	-490	129	96,7

L'efficacité inhibitrice  $\eta$ (%), déterminée par mesures d'impédance à partir de la résistance de transfert de charges ( $R_t$ ) augmente avec l'accroissement de la concentration en inhibiteur

dans les deux milieux acides. Le 3-PTHD est plus performant en milieu HCl 1M qu'en milieu H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,5M, cela est dû probablement au fait que les ions SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> s'adsorbent plus que les ions Cl<sup>-</sup> sur la surface métallique, donc occupent plus de sites actifs sur la surface et laissent moins de sites aux molécules organiques. D'autre part, l'anion Cl<sup>-</sup> facilite l'adsorption des cations d'inhibiteur. Ceci explique la plus forte efficacité inhibitrice, de 3-PTHD, de la corrosion de l'acier en milieu HCl comparée à celle obtenue en milieu H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> [9].

#### IV.3.5. Isotherme d'adsorption

Les valeurs du taux de recouvrement de surface ( $\theta$ ) sont présentées graphiquement selon l'isotherme d'adsorption de Langmuir. La courbe  $C_{inh}/\theta$  en fonction de la concentration en inhibiteur est linéaire, cela montre que l'adsorption du 3-PTHD sur la surface de l'acier en milieu HCl et H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> suit l'isotherme d'adsorption de Langmuir (Fig. 35).

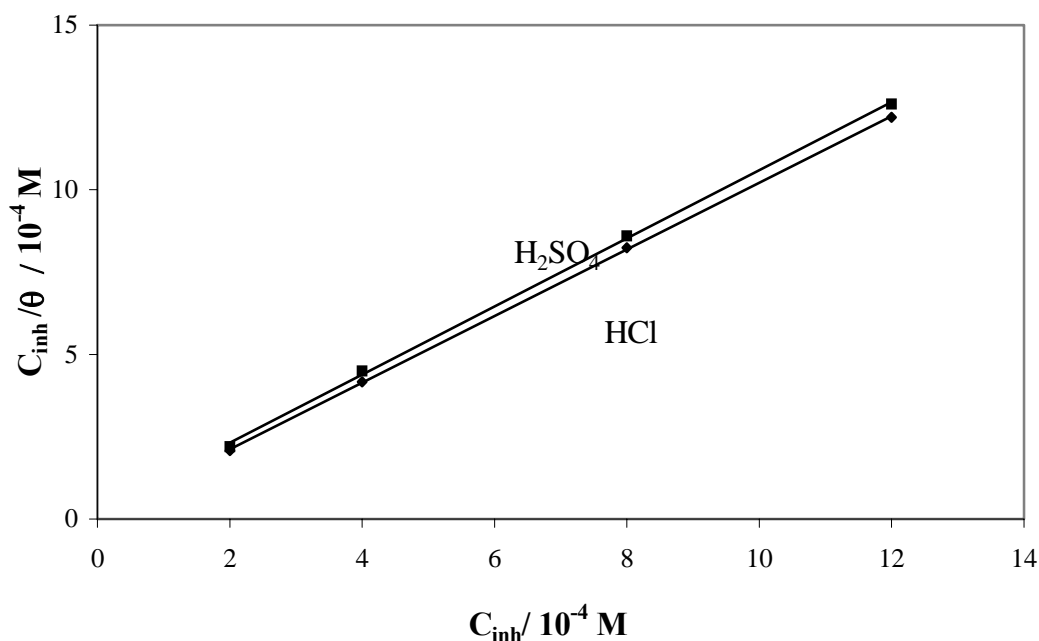


Fig. 35. Isotherme d'adsorption de Langmuir de l'acier dans HCl 1M et H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,5M contenant différentes concentrations de 3-PTHD.

#### IV.3.6. Etude comparative entre les isomères 2,5-bis(3-pyridyl)-1,3,4-thiadiazole et 3,5-bis(3-pyridyl)-1,2,4-thiadiazole inhibiteur de la corrosion de l'acier en milieu HCl 1M et H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,5M

Vitesses de corrosion, efficacités inhibitrices et paramètres électrochimiques obtenues par gravimétrie, courbes de polarisation et spectroscopie d'impédance électrochimique pour

différentes concentrations de 3-PTH et de 3-PTHD pour la corrosion de l'acier en milieu HCl 1M et en milieu H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,5M sont rassemblés dans les tableaux 14 et 15.

**Tableau 14. Paramètres de corrosion obtenus à partir de la perte de poids et des mesures électrochimiques en HCl 1 M contenant différentes concentrations de 3-PTH et de 3-PTHD à 30°C**

Concentration (10 <sup>-4</sup> M)	gravimétrie		Courbes de polarisation		SIE	
	CR (mg cm <sup>-2</sup> h <sup>-1</sup> )	$\eta$ (%)	$I_{corr}$ ( $\mu$ A cm <sup>-2</sup> )	$\eta$ (%)	$R_{tt}$ ( $\Omega$ cm <sup>2</sup> )	$\eta$ (%)
0	<b>HCl</b>					
	5,38	—	570	—	16	—
	<b>3-PTH</b>					
2	0,29	94,6	71	87,5	295	94,5
4	0,26	95,1	62	89,1	353	95,4
8	0,19	96,4	51	91,1	395	96,0
12	0,14	97,3	43	92,4	459	96,5
	<b>3-PTHD</b>					
2	0,20	96,2	55	90,3	471	96,6
4	0,18	96,6	52	90,8	480	96,7
8	0,15	97,2	39	93,1	735	97,8
12	0,09	98,3	37	93,5	763	98,0

**Tableau 15. Paramètres de corrosion obtenus à partir de la perte de poids et des mesures électrochimiques en H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,5 M contenant différentes concentrations de 3-PTH et de 3-PTHD à 30°C**

Concentration (10 <sup>-4</sup> M)	gravimétrie		Courbes de polarisation		SIE	
	Vitesse de Corr. (mg cm <sup>-2</sup> h <sup>-1</sup> )	$\eta$ (%)	$I_{\text{corr}}$ ( $\mu\text{A cm}^{-2}$ )	$\eta$ (%)	$R_{\text{tt}}$ ( $\Omega \text{ cm}^2$ )	$\eta$ (%)
0	<b>H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub></b>					
	6,94	—	1938	—	9	—
	<b>3-PTH</b>					
2	1,13	83,7	585	69,8	52	82,6
4	0,81	88,3	476	75,4	78	88,4
8	0,60	91,3	385	80,1	121	92,5
12	0,22	96,8	343	82,3	281	96,7
	<b>3-PTHD</b>					
2	0,52	92,5	1009	47,9	119	92,4
4	0,48 <sup>3</sup>	93,0	704	63,7	120	92,5
8	0,28	95,9	622	67,9	238	96,2
12	0,22	97,1	465	76,0	277	96,7

L'efficacité inhibitrice  $\eta(\%)$  augmente avec l'accroissement de la concentration en inhibiteur dans les deux milieux acides. Le 3-PTH et 3-PTHD sont plus performants en milieu HCl 1M qu'en milieu H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,5M. cela est dû probablement au fait que les ions SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> s'adsorbent plus que les ions Cl<sup>-</sup> sur la surface métallique, donc occupent plus de sites actifs sur la surface et laissent moins de sites aux molécules organiques. D'autre part, l'anion Cl<sup>-</sup> facilite l'adsorption des cations d'inhibiteur [9]. Ceci explique la plus forte efficacité inhibitrice de la corrosion de l'acier de 3-PTH et de 3-PTHD en milieu HCl comparée à celle obtenue en milieu H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Le 3-PTHD est plus efficace que le 3-PTH dans les deux acides,

l'aptitude de la molécule organique à s'adsorber sur la surface de l'acier dépend donc de la concentration et de la position de l'atome de soufre dans le cycle thiadiazole [11].

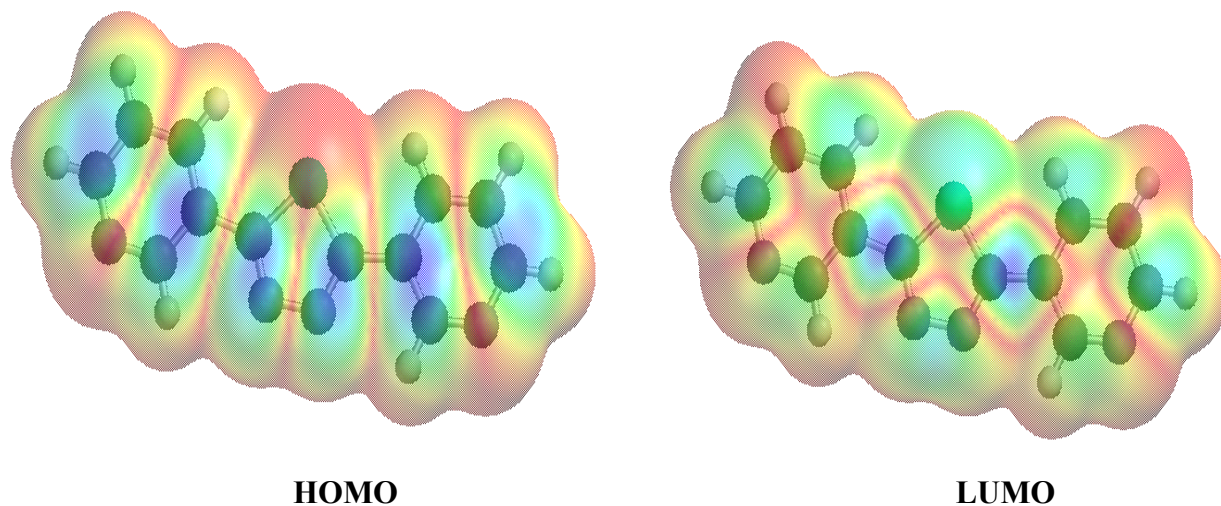
#### IV.3.7. Calculs théoriques

Pour confirmer ces résultats, des calculs quantiques ont été réalisés pour les deux molécules, afin de trouver un lien entre l'efficacité inhibitrice et la position de l'atome de soufre dans le cycle thiadiazole. Les indices chimiques quantiques,  $E_{LUMO}$ ,  $E_{HOMO}$  et le moment dipolaire ( $\mu$ ) de 3-PTH et 3-PTHHD sont reportés dans le tableau 16.

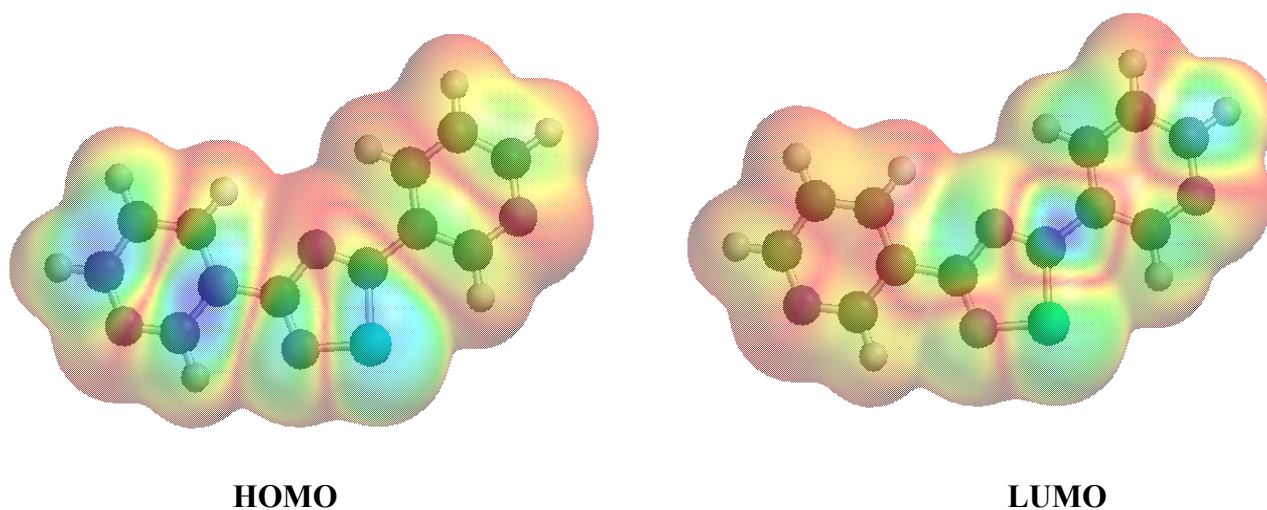
Les valeurs d'énergies  $E_{LUMO}$ ,  $E_{HOMO}$  calculées pour les deux molécules (3-PTH et 3-PTHHD) ne montrent aucune différence importante en valeurs calculées, La différence principale entre ces deux molécules est la répartition de la densité HOMO qui est localisée sur l'atome de soufre du cycle thiadiazole dans le cas de la molécule 3-PTH, tandis que pour le 3-PTHHD elle est distribuée tout au long du cycle thiadiazole et sur les carbones du pyridyl, cette distribution assure une forte adsorption sur la surface métallique (Fig. 36 et 37).

**Tableau 16. Les indices chimiques quantiques calculés pour les n-pyridylthiadiazoles**

	$E_{HOMO}$ (eV)	$E_{LUMO}$ (eV)	$\mu$ (debye)	$\Delta E$ (eV)
<b>3-PTH</b>	-8,7	1,44	6,46	-10,14
<b>3-PTHHD</b>	-8,82	1,45	4,68	-10,27



*Fig. 36. Répartition de la densité HOMO et LUMO du 3-PTH.*



*Fig. 37. Répartition de la densité HOMO et LUMO du 3-PTH.*

#### IV.3.8. Conclusion

Le 2,5-bis(3-pyridyl)-1,3,4-thiadiazole et le 3,5-bis(3-pyridyl)-1,2,4-thiadiazole sont d'excellents inhibiteurs pour l'acier en milieu acide, même à très basses concentrations. Ils sont plus efficaces en milieu HCl qu' en milieu H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. En effet des efficacités supérieures à 96% ont été trouvées pour la concentration  $12 \times 10^{-4}$  M en milieu acide chlorhydrique. L'action inhibitrice de ces inhibiteurs dépend de la concentration et de la position de l'atome de soufre dans le cycle thiadiazole. L'évaluation du pouvoir inhibiteur a révélé que le 3-PTH est l'inhibiteur le plus efficace dans les conditions décrites précédemment. Ce résultat peut être attribué à 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 le 3-PTHD elle est distribuée tout au long du cycle thiadiazole et sur les carbones du pyridyl. Ces thiadiazoles agissent par adsorption à la surface de l'acier selon l'isotherme de Langmuir.

## Bibliographie

---

- [1] G. Mazzone, G. Puglisi et F. Bonina, *J. Heterocyclic Chem.*, **20**, 1399 (1983).
- [2] M. Lebrini, F. Bentiss et M. Lagrenée, *J. Heterocyclic Chem.*, **42(5)**, 991(2005).
- [3] S. Muralidharan, K.L.N. Phani, S. Pitchumani, S. Ravichandran et S. V. K. Iyer, *J. Electrochem. Soc.*, 142, 1478 (1995).
- [4] N. Hackerman et A.C. Makrids. *J. Phys. Chem.*, **59**, 707 (1955).
- [5] F. Bentiss, M. Traisnel, H. Vezin et M. Lagrenée, *Corros. Sci.*, **45**, 371(2003).
- [6] G.W. Snedecor, et W.G. Cochran, *Statistical Methods*, Ames, IA: Iowa State University Press, 117 (1972).
- [7] K. Aramaki, M. Hagiwara et H. Nishihara, *J. Electrochem. Soc.*, **135**, 1364 (1988).
- [8] J.N. Wanklyn et C.J.P. Spruit, *Nature*, **169**, 928 (1952).
- [9] I.L. Rosenfeld, *Corrosions Inhibitors*, McGrawHill, New York. (1981).
- [10] L. Forlani, A. Lugli, C. Boga, A.B. Bonamartini Corradi et P. Sgarabotto, *J. Heterocyclic Chem.*, **37**, 63 (2000).
- [11] F. Bentiss, M. Lebrini, H. Vezin et M. Lagrenée, *Mat. Chem. Phys.*, **87(1)**, 18 (2004).



**CINQUIEME CHAPITRE**

**ETUDE DE L'EFFET DES HALOGENURES SUR  
L'INHIBITION DE LA CORROSION DE L'ACIER EN  
PRESENCE DU 2,5-BIS(4-METHOXYPHENYL)-1,3,4-  
THIADIAZOLE EN MILIEU SULFURIQUE**

## V. ETUDE DE L'EFFET DES HALOGENURES SUR L'INHIBITION DE LA CORROSION DE L'ACIER EN PRESENCE DU 2,5-BIS(-MEHOXYPHENYL)-1,3,4-THIADIAZOLE EN MILIEU SULFURIQUE

Cette étude est consacrée à l'évaluation de l'efficacité inhibitrice du 2,5-bis(4-methoxyphenyl)-1,3,4-thiadiazole (4-MTH) dans le milieu corrosif  $H_2SO_4$  0,5M en présence d'halogénures  $I^-$ ,  $Br^-$ ,  $Cl^-$ . Les mêmes techniques expérimentales seront utilisées dans cette partie où nous étudierons comment la présence des halogénures modifie certains paramètres électrochimiques et perturbe le système acier/4-MTH/ $H_2SO_4$  0,5M.

### V.1. RAPPELS BIBLIOGRAPHIQUES

Les solutions acides sont largement utilisées dans l'industrie. Leurs grandes applications sont les bains de décapages des métaux et le nettoyage des installations industrielles [1], mais à cause de leur agressivité, l'utilisation des inhibiteurs est nécessaire afin de réduire la vitesse de corrosion.

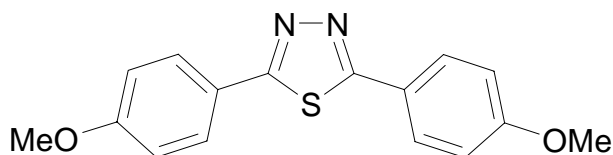
La sélection des inhibiteurs dépend du type d'acide, de sa concentration, de la température et du type du matériel métallique exposé à l'action de la solution acide.

Les inhibiteurs contenant du soufre tels que les sulfoxides [2-4], et les thiourées [5], sont efficaces dans l'acide sulfurique, alors que les composés contenant l'azote, tels que les alkylamines [6], les arylamines [7], les hétérocycles azotés [8], les produits de condensations des amines (anilines, toluidine...etc) avec les aldéhydes [9-17] et les cétones [17] et les oxalates d'amines [18] sont efficaces en milieu chlorhydrique.

L'inhibition de la corrosion peut être améliorée par la présence de plusieurs inhibiteurs dans le milieu corrosif. Cet effet est nommé effet de synergie. L'utilisation des halogènes a été reconnue pour la première fois par Walpert [19] en 1930, qui montre que l'addition de HCl diminue la vitesse de corrosion de l'acier dans  $H_2SO_4$ . De nombreux auteurs ont ensuite étudié ce phénomène tels que Putilova [20], Hackerman [21-26], Conway [27], Frumkin [28], Kolotyркиn [28], Schmidt [29].

## V.2. INHIBITEUR

La figure 1 montre la structure moléculaire de composés étudiés. La synthèse est effectuée selon la procédure décrite au deuxième chapitre [30, 31].



*Fig. 1. Structure moléculaire de 2,5-bis(4-méthoxyphényl)-1,3,4-thiadiazole.*

## V.3. ETUDE GRAVIMETRIQUE

L'étude de l'action inhibitrice du 2,5-bis(4-méthoxyphényl)-1,3,4-thiadiazole, en absence et en présence de différentes concentration, sur la corrosion de l'acier en milieu acide chlorhydrique 1M et sulfurique 0,5 M est effectuée à 30°C, par gravimétrie pour une durée d'immersion de 24h. Le tableau 1 regroupe les valeurs exprimées en pourcentage, de l'efficacité inhibitrice calculée par des mesures de perte de poids pour différentes concentrations de 4-MTH en milieu HCl 1M et H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,5M.

*Tableau 1. Vitesses de corrosion et efficacités inhibitrices pour différentes concentrations de 4-MTH pour la corrosion de l'acier dans HCl 1M et H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,5M à 30°C*

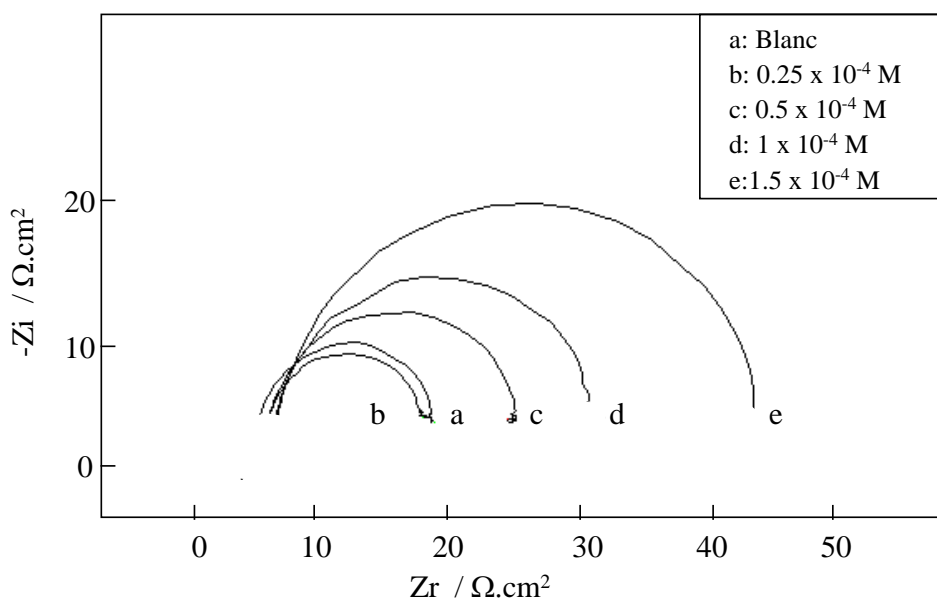
Inhibiteur	Concentration (10 <sup>-4</sup> M)	Vitesse de corrosion (mg cm <sup>-2</sup> h <sup>-1</sup> )	$\eta$ (%)
HCl	0	5,38	—
	0,25	0,35	93,4
	0,5	0,32	94,0
	1	0,25	95,3
	1,5	0,11	97,9
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0	6,94	—
	0,25	3,76	30,0
	0,5	2,03	62,2
	1	1,75	67,4
	1,5	1,70	68,3

L'efficacité inhibitrice  $\eta(\%)$  augmente avec l'accroissement de la concentration en inhibiteur dans les deux milieux acides. Le 4-MTH est plus efficace en milieu HCl 1M qu'en milieu  $H_2SO_4$  0,5M. Afin d'améliorer l'inhibition de la corrosion en milieu acide sulfurique, une étude de l'action inhibitrice du 2,5-bis(4-methoxyphenyl)-1,3,4-thiadiazole en présence de différents halogénures de potassium tels que KBr, KCl et KI sera effectuée

#### V.4. LA SPECTROSCOPIE D'IMPEDANCE ELECTROCHIMIQUE (SIE)

##### V.4.1. Influence du 2,5-bis(4-methoxyphenyl)-1,3,4-thiadiazole

La figure 2, illustre les digrammes d'impédance de l'interface acier/solution en milieu  $H_2SO_4$  0,5M contenant différentes concentrations du 2,5-bis(4-methoxyphenyl)-1,3,4-thiadiazole (4-MTH). Les mesures sont effectuées après 24 h d'immersion à 30°C.



**Fig. 2. Diagrammes de Nyquist de l'acier dans  $H_2SO_4$  0,5M contenant différentes concentrations de 4-MTH.**

Les paramètres impédancemétriques issus de cette étude et l'efficacité inhibitrice de différentes concentrations du 4-MTH sont donnés dans le tableau 2. Nous constatons que la résistance de transfert de charges ( $R_t$ ) augmente avec l'addition de 4-MTH dans le milieu corrosif. La capacité diminue avec l'augmentation de la concentration (Tableau 2). Nous constatons aussi qu'il y a un bon accord entre les valeurs de l'efficacité inhibitrice déterminées par gravimétrie et celles issues des mesures d'impédance.

**Tableau 2. Paramètres électrochimiques et efficacité inhibitrice calculée à partir de  $R_t$  pour différentes concentrations de 4-MTH pour la corrosion de l'acier dans  $H_2SO_4$  0,5 M obtenus par spectroscopie d'impédance électrochimique**

Inhibiteur conc. ( $10^{-4}M$ )	$R_t$ ( $\Omega\text{ cm}^2$ )	$E_{\text{corr}}$ vsSCE (mV)	$C_{\text{dl}}$ ( $\mu\text{F cm}^{-2}$ )	$\eta$ (%)
Blanc	10	-475	1701	—
0.25	14	-468	834	28,0
0.5	22	-471	506	54,5
1	28	-465	480	64,3
1.5	40	-473	352	75,0

#### V.4.2. Influence des halogénures

L'étude de l'action inhibitrice du 2,5-bis(4-methoxyphenyl)-1,3,4-thiadiazole, en présence de différents halogénures de potassium tels que KBr, KCl et KI, sur la corrosion de l'acier en milieu acide sulfurique 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 (Fig. 3). D'après ces résultats, nous pouvons constater que :

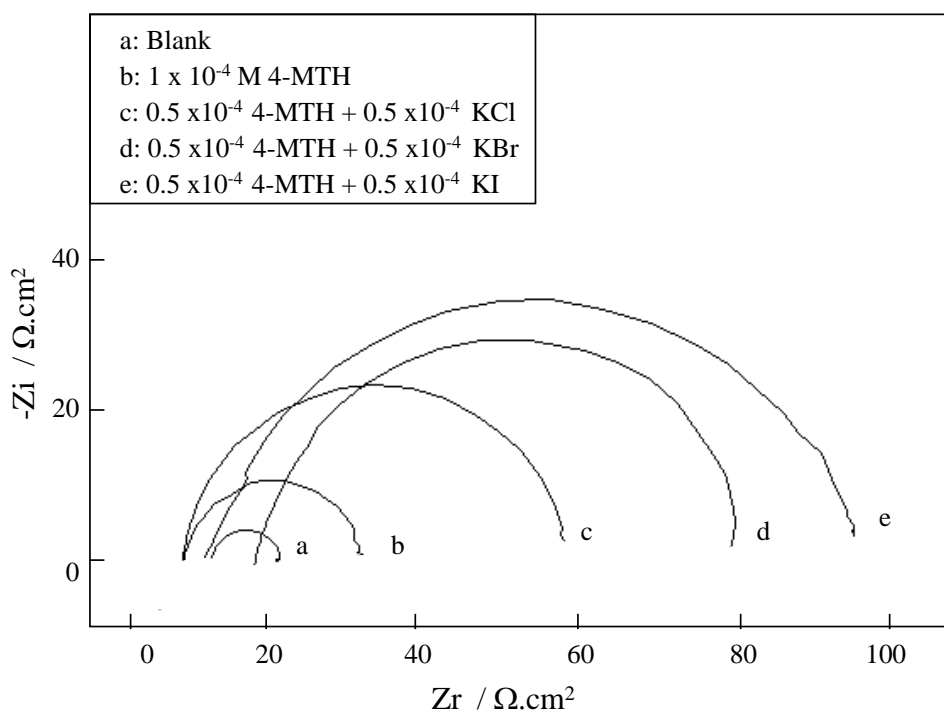
En présence du 4-MTH seul, la résistance de transfert de charges ( $R_t$ ) est de 28  $\Omega\cdot\text{cm}^2$  et la capacité de double couche ( $C_{\text{dl}}$ ) est environ 480  $\text{mF}/\text{cm}^2$  pour une concentration de  $1 \times 10^{-4}$  M. En présence des halogénures, la valeur de  $R_t$  croit et la capacité de double couche ( $C_{\text{dl}}$ ) diminue avec la concentration de chacun d'entre eux et atteint une valeur de :

- $R_t = 53 \Omega\cdot\text{cm}^2$  et  $C_{\text{dl}} = 480 \text{ mF}/\text{cm}^2$  en présence de KCl,
- $R_t = 64 \Omega\cdot\text{cm}^2$  et  $C_{\text{dl}} = 106 \text{ mF}/\text{cm}^2$  en présence de KBr,
- $R_t = 90 \Omega\cdot\text{cm}^2$  et  $C_{\text{dl}} = 73 \text{ mF}/\text{cm}^2$  en présence de KI.

L'efficacité inhibitrice augmente en présence des halogénures testés et évolue dans l'ordre suivant :



Ceci est lié au phénomène d'adsorption des anions à la surface de l'acier. Hackerman et Feng ont trouvés les mêmes résultats [24,31],  $I^-$  est donc le meilleur halogénure à utiliser en combinaison avec le 2,5-bis(4-methoxyphenyl)-1,3,4-thiadiazole afin d'améliorer la l'inhibition de la corrosion. Nous avons utilisé les techniques électrochimiques en régime de diffusion stationnaires (courbes de polarisation), afin d'améliorer la compréhension des mécanismes d'inhibition de la corrosion en présence de cet halogénure,.



**Fig. 3. Diagrammes de Nyquist de l'acier dans  $H_2SO_4$  0,5M (a) : blanc, (b) :  $1 \times 10^{-4}$  M 4-MTH, (c) :  $0,5 \times 10^{-4}$  M 4-MTH +  $0,5 \times 10^{-4}$  M KCl, (d) :  $0,5 \times 10^{-4}$  M 4-MTH +  $0,5 \times 10^{-4}$  M KBr et (e) :  $0,5 \times 10^{-4}$  M 4-MTH +  $0,5 \times 10^{-4}$  M KI.**

## V.5. ETUDE EN REGIME STATIONNAIRE : COURBES DE POLARISATION

### V.5.1. 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 par courbes de polarisation en mode potentiostatique est effectuée à la même température que la gravimétrie et la spectroscopie d'impédance électrochimique.

La figure 4 illustre les courbes de polarisation anodiques et cathodiques de l'acier en milieu  $H_2SO_4$  0,5M, sans et avec addition du 4-MTH, à différentes concentrations allant de  $0,25 \times 10^{-4}$  M à  $1,5 \times 10^{-4}$  M. Les paramètres électrochimiques et l'efficacité inhibitrice sont donnés dans le tableau 3.

D'après les résultats obtenus dans le tableau 3, nous pouvons conclure que:

- la densité de courant de corrosion ( $I_{corr}$ ) diminue lorsque la concentration en inhibiteur augmente,
- l'ajout de 4-MTH au milieu corrosif se traduit par une légère modification de pentes droites de Tafel anodiques et cathodiques,

- l'efficacité inhibitrice  $\eta(\%)$  augmente avec l'accroissement de la concentration en inhibiteur.

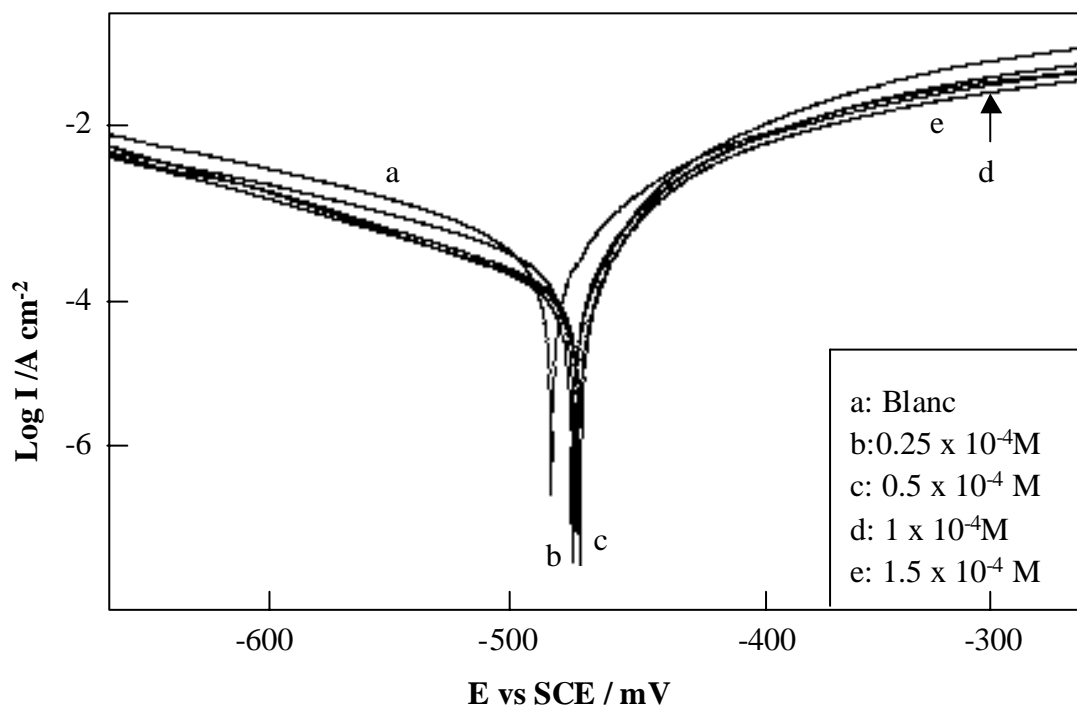


Fig. 4. Courbes de polarisation de l'acier dans  $H_2SO_4$  0,5 M contenant différentes concentrations de 4-MTH.

Tableau 3. Paramètres électrochimiques pour différentes concentrations de 4-MTH pour la corrosion de l'acier dans  $H_2SO_4$  0,5 M obtenus par courbes de polarisation

Inhibiteur	$E_{\text{corr}}$ vsSCE	$I_{\text{corr}}$	$b_a$	$b_c$	$\eta$
conc. (M)	(mV)	( $\mu A \text{ cm}^{-2}$ )	( $\text{mV dec}^{-1}$ )	( $\text{mV dec}^{-1}$ )	(%)
Blanc	-482	1150	100	182	—
$0,25 \times 10^{-4}$	-475	881	98	186	23,4
$0,5 \times 10^{-4}$	-471	663	101	184	42,3
$1 \times 10^{-4}$	-471	480	104	180	58,0
$1,5 \times 10^{-4}$	-470	364	103	183	68,3

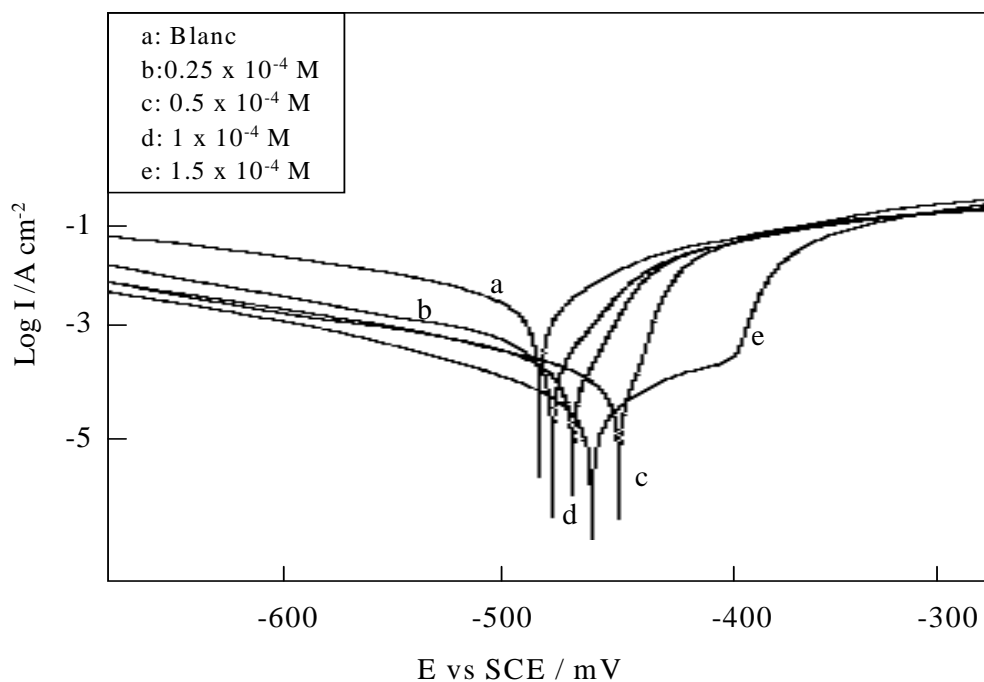
### V.5.2. Influence de la concentration en KI

La figure 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; la température des essais est de  $30^\circ C$ . Les valeurs des densités de courant de corrosion ( $I_{corr}$ ), du potentiel de corrosion ( $E_{corr}$ ), les pentes de Tafel ( $b_c$ ,  $b_a$ ) et l'efficacité d'inhibition  $\eta$  (%) pour différentes concentrations en KI dans  $H_2SO_4$  0,5M sont rassemblés dans le tableau 4.

D'après ces résultats, nous pouvons remarquer que :

- l'addition de KI diminue la vitesse de réduction des protons  $H^+$  et la dissolution de l'acier,
- le déplacement du potentiel de corrosion vers les valeurs positives alors que  $E_u$  (potentiel de désorption) est presque constante,  $E_u = -350$  mV,

La diminution de la vitesse de corrosion et le déplacement du potentiel de corrosion vers les valeurs positives avec l'augmentation de la concentration en KI peuvent être attribués à la forte adsorption des ions  $I^-$  à la surface de l'acier [33].



**Fig. 5. Courbes de polarisation de l'acier dans  $H_2SO_4$  0,5M contenant différentes concentrations en KI.**



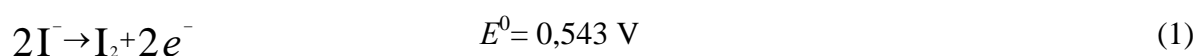
**Tableau 4. Les paramètres électrochimiques et l'efficacité inhibitrice dans  $H_2SO_4$  0,5M contenant différentes concentrations en KI obtenus par courbes de polarisation**

Inhibiteur conc. (M)	$E_{\text{corr}}$ vsSCE (mV)	$I_{\text{corr}}$ ( $\mu\text{A cm}^{-2}$ )	$b_a$ (mV dec <sup>-1</sup> )	$b_c$ (mV dec <sup>-1</sup> )	$\eta$ (%)
Blanc	-482	1150	100	182	—
$0,25 \times 10^{-4}$	-475	644	97	207	44,0
$0,5 \times 10^{-4}$	-447	536	94	218	53,4
$1 \times 10^{-4}$	-465	412	95	236	64,0
$1,5 \times 10^{-4}$	-455	335	92	242	70,8

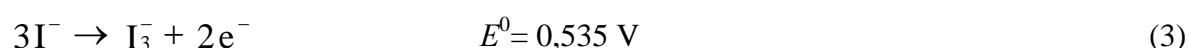
### V.5.3. Stabilité des ions iodures en solution acide

En présence de l'air, les ions iodures en solution acides tendent d'être oxydé par l'oxygène dissous pour donner le tri-iodure [34, 35].

La réaction d'oxydation des ions iodures par l'oxygène dissous s'écrit:

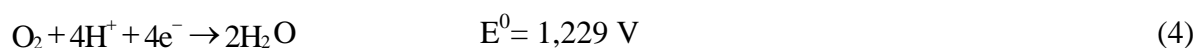


et



La molécule de di-iodure ( $\text{I}_2$ ) formée lors de la réaction (1) se combine rapidement avec les ions iodure ( $\text{I}^-$ ) (équation 2) pour donner Les ions ( $\text{I}_3^-$ ).

L'existence des réactions d'oxydation (équation (1) et (3)) est causée par la réduction de l'oxygène dissout dans la solution.



La possibilité thermodynamique des réactions d'oxydo-réduction (équations (3) et (4)) peut être vérifiée par utilisation des potentiels standards d'équilibre à 30°C et 1 atm.

Les potentiels réversibles des réactions (3) et (4) peuvent être calculés en utilisant les équations (5) et (6) :

$$E_{I_3^-/I^-} = 0,535 + 0,03 \log \left( \frac{(I_3^-)}{(I^-)^3} \right), V_{EHS} \quad (5)$$

$$E_{O_2/H_2O} = 1,229 + 0,015 \log P_{O_2} + 0,06 \log (H^+), V_{EHS} \quad (6)$$

$P_{O_2}$  étant la pression partielle de l'oxygène dans l'air.

En supposant que  $[I_3^-] = 1 \times 10^{-6}$  M avec  $P_{O_2} = 0,2$  atm et  $(H^+) = 1$  M (0,5M  $H_2SO_4$ ) à 30°C. La valeur calculée à partir de l'équation (6) du potentiel réversible de la dissolution de l'oxygène est égal à (0,976  $V_{ECS}$ ) qui est supérieur au potentiel d'oxydation de  $(I^-)$  (0,525 – 0,455 /  $V_{ECS}$ ), de ce fait les réactions (3) et (4) sont thermodynamiquement faisables.

#### V.5.4. L'effet de synergie du 2,5-bis(4-methoxyphenyl)-1,3,4-thiadiazole et KI

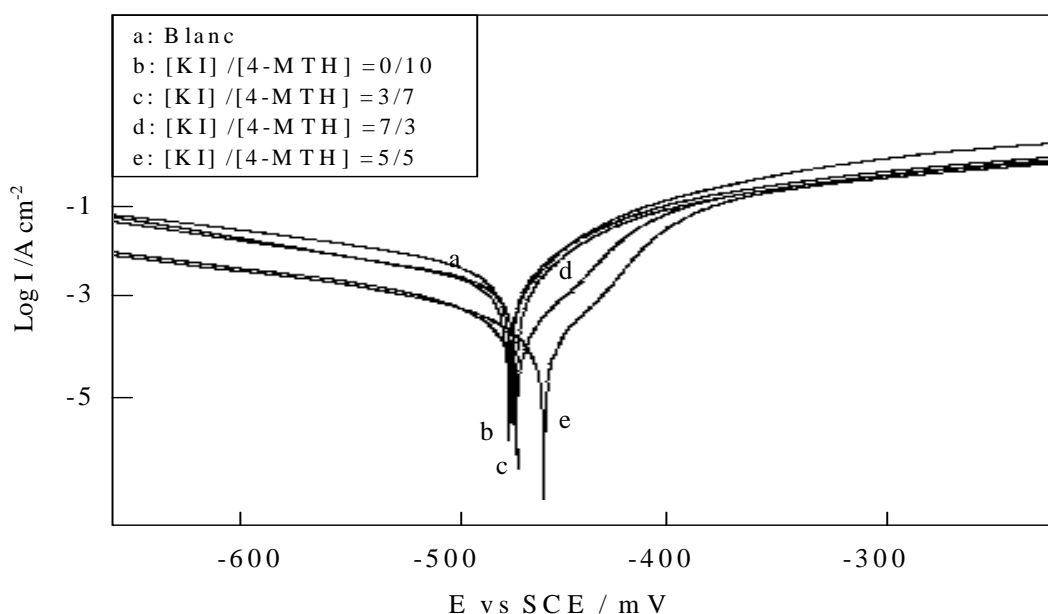
Les courbes de polarisation en présence de  $1 \times 10^{-4}$  M de 2,5-bis(4-methoxyphenyl)-1,3,4-thiadiazole et KI à différents rapports, en milieu  $H_2SO_4$  0,5M à 30°C, sont reportées sur la figure 6. Les valeurs de densité de courant de corrosion ( $I_{corr}$ ), le potentiel de corrosion ( $E_{corr}$ ), les pentes de Tafel ( $b_c$ ,  $b_a$ ) et l'efficacité d'inhibition  $\eta$  (%) pour  $1 \times 10^{-4}$  M de 2,5-bis(4-methoxyphenyl)-1,3,4-thiadiazole et KI à différents rapports dans  $H_2SO_4$  0,5M sont données dans le tableau 5.

Au vu des résultats obtenus, nous pouvons remarquer que :

- les densités de courant  $I_{corr}$  diminuent avec la concentration en KI à différents rapports :  $I_{corr}$  est de l'ordre de 480  $\mu A/cm^2$  en présence de  $1 \times 10^{-4}$  M de 4-MTH seul (  $[KI] / [4-MTH] = 0/10$ ), après addition de KI par exemple pour le rapport  $[KI] / [4-MTH] = 7/3$ ,  $I_{corr}$  atteint une valeur de 207  $\mu A.cm^{-2}$ ,
- pour les différents rapports,  $I_{corr}$  atteint une valeur maximale de 142  $\mu A.cm^{-2}$  pour le rapport  $[KI] / [4-MTH] = 5/5$ , qui sera étudié pour la suite,
- $E_{corr}$  se déplace vers les valeurs positives en fonction de l'augmentation de la concentration en KI.

Ceci, montre l'existence d'un phénomène de synergie entre le 4-MTH et KI. Le déplacement du potentiel de corrosion vers les valeurs positives est dû à l'adsorption des ions  $\Gamma$  à la surface de l'acier [33] et par suite, l'adsorption du 4-MTH est favorisée aux faibles potentiel.

L'effet de synergie entre le 4-MTH et KI peut être expliqué par le fait que l'addition de KI stabilise l'adsorption du 4-MTH à la surface de l'acier. Cette stabilisation est expliquée par les interactions entre le 4-MTH et les anions  $\Gamma$ .



**Fig. 6. Courbes de polarisation de l'acier dans  $H_2SO_4$  0,5M contenant différents rapports de 4-MTH et de KI.**

**Tableau 5. Les paramètres électrochimiques et l'efficacité inhibitrice dans  $H_2SO_4$  0,5M contenant différents rapports de 4-MTH et de KI obtenus par courbes de polarisation**

Inhibiteur conc. (M)	$E_{corr}$ vsSCE (mV)	$I_{corr}$ ( $\mu A\ cm^{-2}$ )	$b_a$ (mV dec <sup>-1</sup> )	$b_c$ (mV dec <sup>-1</sup> )	$\eta$ (%)
Blanc	-482	1150	100	182	—
[KI] / [4-MTH] = 0/10	-471	480	104	180	58,0
[KI] / [4-MTH] = 3/7	-468	408	103	184	64,5
[KI] / [4-MTH] = 5/5	-472	142	98	208	87,6
[KI] / [4-MTH] = 7/3	-470	207	97	221	82,0

paramètres électrochimiques, déterminées à partir de ces courbes de polarisation et les efficacités inhibitrices sont données dans le tableau 6.

Au vu des résultats obtenus, nous pouvons remarquer que :

- les densités de courant  $I_{\text{corr}}$  diminuent en augmentant la concentration de l'ensemble (4-MTH+ KI):  $I_{\text{corr}}$  est de l'ordre de  $256 \mu\text{A}/\text{cm}^2$  en présence de  $0,5 \times 10^{-4}\text{M}$  de (4-MTH+ KI), après addition de  $3 \times 10^{-4}\text{M}$  de (4-MTH+ KI),  $I_{\text{corr}}$  atteint une valeur de  $91 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ ,
- $E_{\text{corr}}$  se déplace vers les valeurs positives avec l'augmentation de la concentration en (4-MTH+ KI),
- l'efficacité est maximale pour une concentration de  $3 \times 10^{-4}\text{M}$  de (4-MTH+ KI).

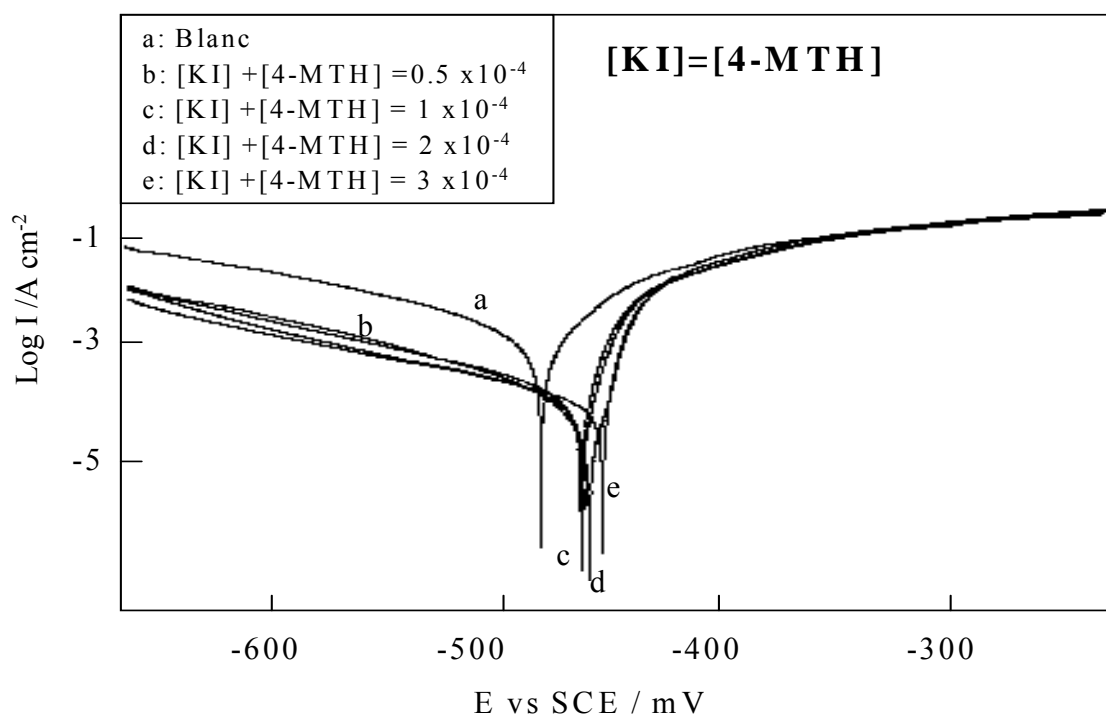


Fig. 7. Courbes de polarisation de l'acier dans  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,5M contenant différentes concentrations du rapport  $[\text{KI}] / [\text{4-MTH}] = 5/5$ .

**Tableau 6. Les paramètres électrochimiques et l'efficacité inhibitrice pour différentes concentrations du rapport  $[KI] / [4\text{-MTH}] = 5/5$  pour la corrosion de l'acier dans  $H_2SO_4$  0,5M obtenus par courbes de polarisation**

$[KI]=[4\text{-MTH}]$ conc.(M)	$E_{\text{corr}}$ vsSCE (mV)	$I_{\text{corr}}$ ( $\mu\text{A cm}^{-2}$ )	$b_a$ (mV dec <sup>-1</sup> )	$b_c$ (mV dec <sup>-1</sup> )	$\eta$ (%)
Blanc	-482	1150	100	182	—
$0,5 \times 10^{-4}$	-468	256	94	212	777
$1 \times 10^{-4}$	-472	142	98	208	87,6
$2 \times 10^{-4}$	-462	127	105	221	88,9
$3 \times 10^{-4}$	-450	91	104	235	92,1

## V.6. ETUDE DE L'EFFET DU TEMPS D'IMMERSION

Le tableau 7 regroupe Les paramètres électrochimiques et l'efficacité inhibitrice issus des courbes de polarisations de l'acier en milieu  $H_2SO_4$  0,5M en présence de  $1 \times 10^{-4}$  M de 4-MTH,  $1 \times 10^{-4}$  M de KI et  $1 \times 10^{-4}$  (4-MTH + KI) en fonction du temps d'immersion. Au vu de ces résultats nous remarquons que :

En présence du 4-MTH

- les courants cathodiques augmentent légèrement avec le temps d'immersion et les courants anodiques ne présentent pas de variation significative, ceci peut être expliqué par la désorption du 4-MTH,
- déplacement de  $E_{\text{corr}}$  vers les valeurs anodiques, il y a adsorption alors des  $I_3^-$  sur les anodes.

En présence du KI

- le temps d'immersion affecte légèrement les courants cathodiques et anodiques et cela, montre que l'adsorption des ions  $I^-$  est immédiate et reste inchangé avec le temps d'immersion,

En présence du 4-MTH + KI

- les densités de courants de corrosion diminuent avec le temps,
- $E_{\text{corr}}$  se déplace vers les valeurs positives, ceci montre l'adsorption des ions  $I^-$ ,

Donc on peut supposer que l'inhibition du 4-MTH+KI est du à l'effet anodique des ions  $I^-$  qui stabilise l'adsorption du 4-MTH sur les sites anodiques et de l'effet cathodique du 4-MTH.

**Tableau 7. Les paramètres électrochimiques et l'efficacité inhibitrice pour  $1 \times 10^{-4}$  M 4-MTH,  $1 \times 10^{-4}$  M KI et  $[0,5 \times 10^{-4}$  M KI +  $0,5 \times 10^{-4}$  M 4-MTH] à différent temps d'immersions obtenus par courbes de polarisation**

Temps d'immersion (heure)	$E_{\text{corr}}$ vsSCE (mV)	$I_{\text{corr}}$ ( $\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ )	$b_c$ (mV.dec <sup>-1</sup> )	$b_a$ (mV.dec <sup>-1</sup> )
<b>4-MTH</b>				
1	-478	472	180	104
2	-473	456	187	103
4	-468	431	184	104
6	-466	405	175	102
<b>KI</b>				
1	-465	418	233	93
2	-462	402	230	91
4	-457	386	227	92
6	-455	364	225	87
<b>4-MTH+ KI</b>				
1	-482	137	210	90
2	-475	125	206	88
4	-472	109	205	86
6	-470	92	201	82

## V.7. ISOTHERME D'ADSORPTION

Les résultats de Courbes de polarisation peuvent être analysés en termes d'adsorption du 4-MTH, du KI et de l'ensemble (4-MTH + KI). Pour cela il faut envisager l'isotherme d'adsorption convenable.

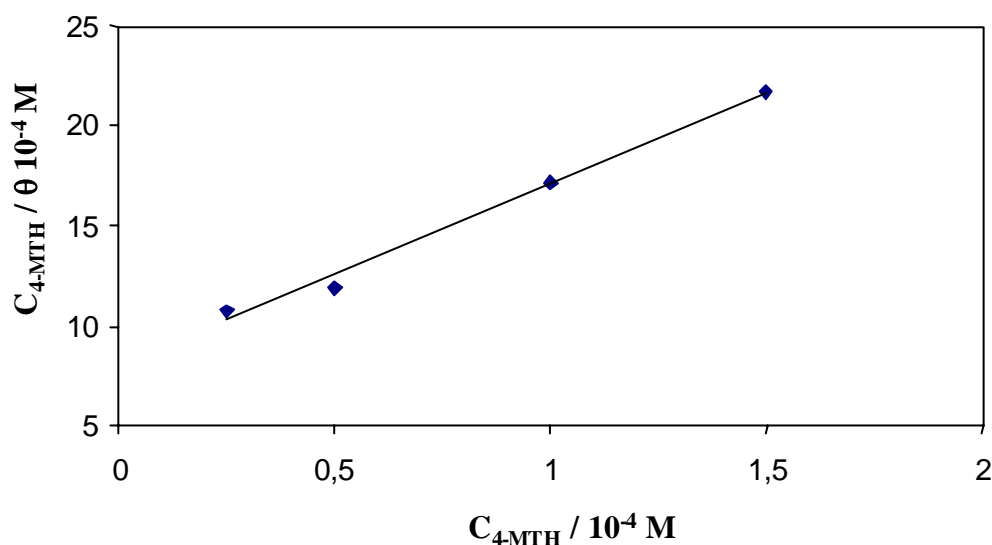
Les figures 11, 12 et 13 représentent la variation de  $C_{\text{inh}}/\theta$  en fonction de la concentration du 4-MTH, du KI et de l'ensemble (4-MTH + KI). Le taux de recouvrement  $\theta$  qui est déterminé selon l'équation suivante :

$$\theta = 1 - \frac{I_{corr(inh)}}{I_{corr}} \quad (7)$$

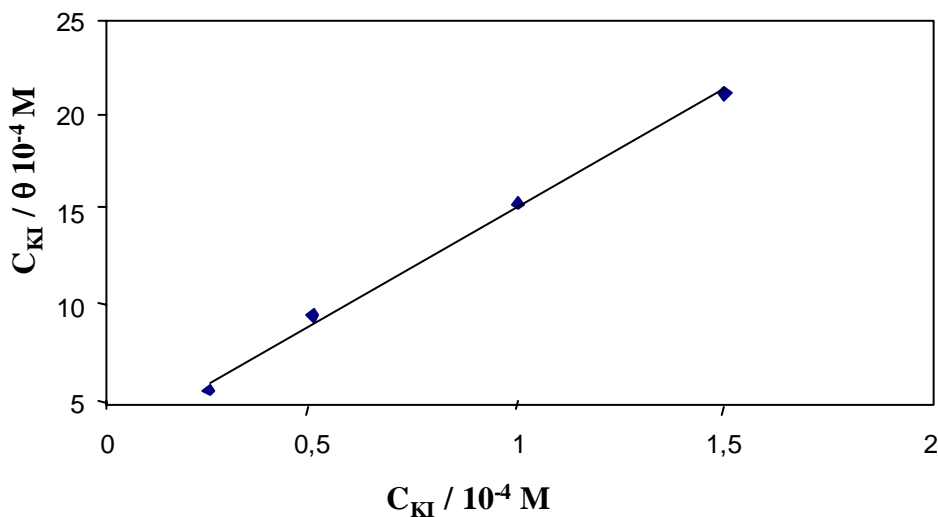
où  $I_{corr}$  et  $I_{corr(inh)}$  sont les valeurs de densité du courant de corrosion de l'acier déterminées par extrapolation des droites de Tafel, après immersion en milieu acide respectivement sans et avec addition de l'inhibiteur [36-38].

La variation  $C_{inh}/\theta$  en fonction de la concentration du 4-MTH, du KI et de l'ensemble (4-MTH + KI) est linéaire, ce qui confirme que l'adsorption du 4-MTH, du KI et du 4-MTH en combinaison avec KI, suit l'isotherme de Langmuir.

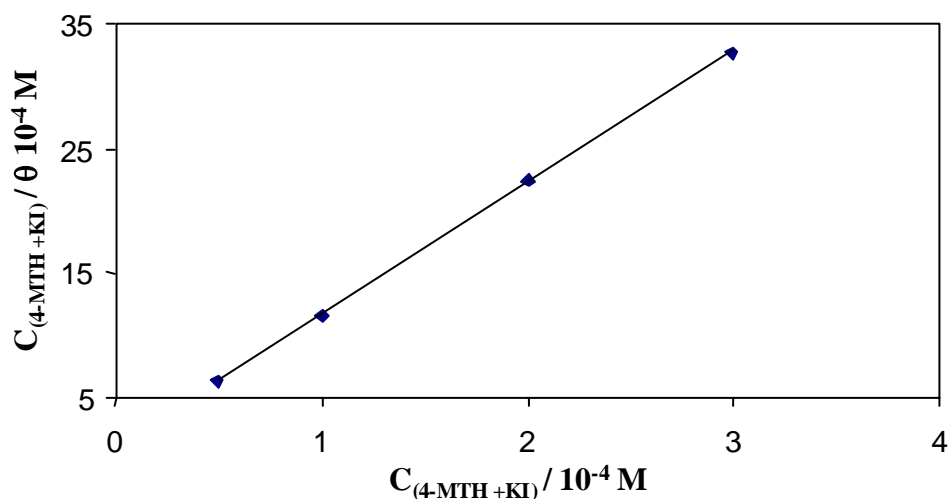
Heusler et Cartledge reportent que l'adsorption des ions iodures à la surface du fer en milieu  $H_2SO_4$  0,5M suit l'isotherme de Langmuir [33], ceci est en accord avec nos résultats expérimentaux.



**Fig. 11. Isotherme d'adsorption de Langmuir de l'acier dans  $H_2SO_4$  0,5M en présence de 4-MTH.**



*Fig. 12. Isotherme d'adsorption de Langmuir de l'acier dans  $H_2SO_4$  0,5M en présence de KI.*



*Fig. 13. Isotherme d'adsorption de Langmuir de l'acier dans  $H_2SO_4$  0,5M en présence de l'ensemble (4-MTH + KI).*

#### V.8. DETERMINATION DU PARAMETRE DE LA SYNERGIE

Le paramètre de synergie  $S_0$  pour différentes concentrations de l'inhibiteur en milieu acide est déterminé selon l'équation suivante [39]:



$$S_0 = \frac{1 - \theta_{1+2}}{1 - \theta'_{1+2}} \quad (8)$$

avec

$$\theta_{1+2} = (\theta_1 + \theta_2) - (\theta_1 \theta_2) \quad (9)$$

où  $\theta_1$  est le taux de recouvrement par les anions,  $\theta_2$  est le taux de recouvrement par les cations et  $\theta'_{1+2}$  est le taux de recouvrement par les anions et cations.

Les valeurs de  $S_0$  sont données dans le tableau 9. Toutes les valeurs de  $S_0$  sont supérieures à l'unité, cela montre bien que l'inhibition de la corrosion de l'acier par combinaison du 4-MTH et KI est due à l'effet de synergie.

**Tableau 9. Paramètres de synergie pour différentes concentrations de 4-MTH**

Concentration ( $10^{-4}\text{M}$ )	$S_0$
0,25	2,0
0,5	2,07
1	1,36
1,5	1,12

## V.9. CONCLUSION

Le 2,5-bis(4-methoxyphenyl)-1,3,4-thiadiazole 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 du 2,5-bis(4-methoxyphenyl)-1,3,4-thiadiazole 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 2,5-bis(4-methoxyphenyl)-1,3,4-thiadiazole. L'efficacité inhibitrice  $\eta$  (%) augmente en présence de KI avec un rapport  $[\text{KI}] / [\text{4-MTH}] = 5/5$ . L'addition de KI stabilise l'adsorption du 4-MTH à la surface de l'acier. L'adsorption du 4-MTH, du KI et du 4-MTH en combinaison avec KI, suit l'isotherme de Langmuir.

## **Bibliographie**

- [1] G. Schmidt, Br. Corros. J., **19**, 165 (1984).
- [2] G. Reihard et U. Rammelt, 7<sup>th</sup> European Symposium on Corrosion Inhibitors, Ann. Univ. Ferrara, Italy, 873 (1990).
- [3] A. Frignani et M. Tasinari, 7<sup>th</sup> European Symposium on Corrosion Inhibitors, Ann. Univ. Ferrara, Italy, 895 (1990).
- [4] A. Frignani, M. Tasinari et G. Trabanelli, 1<sup>st</sup> International Symposium on E.I.S., Bombannes, CS, 12, (1989).
- [5] A. Frignani, C. Monticelli, G. Brunoro, M. Zucchni et I. Hashi Omar, Br. Corros. J., **22**, 103 (1987).
- [6] A. F. Schram et L. R. Brurns, J. Electrochem. Soc., **105(3)**, 243 (1958).
- [7] G. Banerjee et S. N. Malhotra, Corrosion, **48**, 10 (1992).
- [8] J. D. Talati et D. K. Gandhi, Corros. Sci., **23**, 1315 (1983).
- [9] E. G. Turbina et N. G. Klychnikov, Uch. Zap, Mosk. Gos. Pedagog. Inst. **50**, 303 (1965) [Chem. Abs., **77**, 52712t (1972)].
- [10] N. G. Klyuchnikov et E. G. Turbina, Uch. Zap, Mosk. Gos. Pedagog. Inst. 340, 60 (1971) [Chem. Abs., **77**, 65239u (1972)].
- [11] G. L. Nemchaninova et N. G. Klyuchnikov, Inhibitory Korroz., Met, 56 (1974) [Chem. Abs., **86**, 175092j (1977) ].
- [12] V. I. Komarov et S. A. Balezin, USSR Patent 141048. Septembre 20<sup>th</sup> 1961, [Chem. Abs., **56**, 9829g (1962)].
- [13] V. I. Komarov et S. A. Balezin, USSR Patent 141049. Septembre 20<sup>th</sup> 1961, [Chem. Abs., **56**, 9830c (1962)].
- [14] N. G. Klyuchnikov et G. L. Nemchaninova, Uch. Zap, Mosk. Gos. Pedagog. Inst., **67**, 340, (1971) [Chem. Abs., **77**, 28103z (1972)].
- [15] G. L. Nemchaninova et N. G. Klyuchnikov, Inhibitory Korroz. Met, 117 (1972) [Chem. Abs., **84**, 48408a (1976)].
- [16] G. L. Nemchaninova et N. G. Klyuchnikov, Izv. Vyssh. Ucheb. Zaved., Khim. Tekhnol., **13**, 1747 (1970) [Chem. Abs., **75**, 8972 (1971)].
- [17] R. H. Scott et H. B. Lockhart (Celanese corp., USA), U. S. Patent 3, 770, 377. Novembre 6<sup>th</sup> 1973, [Chem. Abs., **80**, 99352 (1974)].
- [18] E. A. Bried et H. M. Winn, Corrosion, **7**, 180 (1951).
- [19] G. Walpert, Z. Phys. Chem., **151**, 219 (1930).

- [20] I. N. Putilova, S. A. Balezin et V. P. Barannick, *Mettalic Corrosion Inhibitors*. Pergamon Press, New york (1960).
- [21] N. Hackerman et Takao Murakawa, *Corros. Sci.*, **4**, 387 (1964).
- [22] N. Hackerman et G. M. schmid, *J. Electrochem. Soc.*, **109**, 243 (1962).
- [23] N. Hackerman, R. M. Hurd et R. R. Annand, *Corrosion*, **18**, 37 (1962).
- [24] N. Hackerman, E. S. Snavely et J. S. Payen, *J. Electrochem. Soc.*, **113**, 677 (1966).
- [25] N. Hackerman et H. Kaesche, *J. Electrochem. Soc.*, **105**, 191 (1958).
- [26] N. Hackerman, R. M. Hurd et R. R. Annand, *J. Electrochem. Soc.*, **112**, 138 (1965).
- [27] B. E. Conway, *Transactions of the symposium on Electrode Process*. John Wiley, New York (1961).
- [28] J. M. Kolotyrkin, *J. Electrochem. Soc.*, **108**, 209 (1961).
- [29] M. Schmid et N. Hackerman, *J. Electrochem. Soc.*, **109**, 243 (1962).
- [30] G. Mazzone, G. Puglisi et F. Bonina, *J. Heterocyclic Chem.*, **20**, 1399 (1983).
- [31] M. Lebrini, F. Bentiss et M. Lagrenée, *J. Heterocyclic Chem.*, **42(5)**, 991(2005).
- [32] Y. Feng, K.S. Siow, W.K. Teo et A.K. Hsieh, *Corros. Sci.*, **41**, 829 (1999).
- [33] K. E. Heusler et G. H. Carledge, *J. Electrochem. Soc.*, **108**, 732 (1961).
- [34] G. Jones, *J. Phys.*, **34**, 673 (1930).
- [35] T. Moeller, *Inorganic Chemistry, An Advanced Text Book*, Wiley Intl (Ed), John Wiley & Sons Inc., New York, 453, (1952).
- [36] A. Spinelli et R.S.Goncalves, *Corros. Sci.*, **30**, 1235 (1990).
- [37] B.B. Pati, P. Chatterjee, T.B. Singh et D.D.N. Singh, *Corrosion*, **46**, 354 (1990).
- [38] S.S. Azim, N.S. Muralidhara et S.V.K. Iyer, *J. Appl. Electrochem.*, **25**, 495 (1995).
- [39] K. Aramaki et M. Hackerman, *J. Electrochem.Soc.*, **116**, 568 (1969).

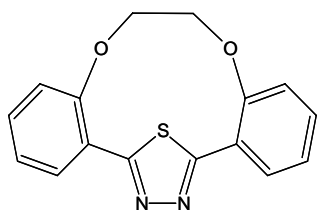
**SIXIEME CHAPITRE**  
***ETUDE DE L'INHIBITION DE LA CORROSION DE  
L'ACIER EN MILIEU ACIDE PAR DES MACROCYCLES  
CONTENANT L'ENTITE 1,3,4-THIADIAZOLE***

## VI. ETUDE DE L'INHIBITION DE LA CORROSION DE L'ACIER EN MILIEU ACIDE PAR DES MACROCYCLES CONTENANT L'ENTITE 1,3,4-THIADIAZOLE

Dans ce chapitre, nous avons étudié le pouvoir inhibiteur de cinq polyéthers macrocycliques sur la corrosion de l'acier en milieu chlorhydrique 1M afin de trouver un lien entre l'efficacité inhibitrice de ces polyéthers macrocycliques et le nombre d'atomes d'oxygène dans la partie polyéther du macrocycle. L'étude du pouvoir inhibiteur sera envisagée comme précédemment par utilisation des méthodes pondérales et électrochimiques. Nous avons comparé ces résultats avec les résultats obtenus avec les thiadiazoles précédemment étudiés.

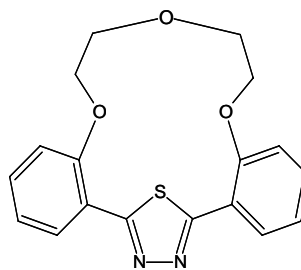
### VI.1. INHIBITEURS

La figure 1 montre la structure moléculaire de composés étudiés. La synthèse est effectuée selon la procédure décrite au deuxième chapitre [1,2].



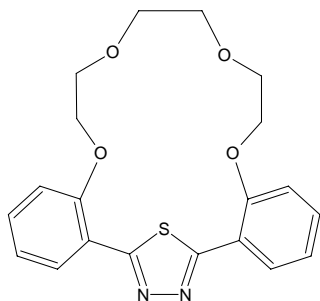
*2,3,8,9-Dibenzo-4,7-dioxa-13-thia-11,12-diazabicyclo[8.2.1]trideca-10,12-diene*

**1-MCTH**



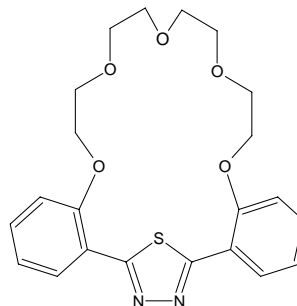
*2,3,11,12-Dibenzo-4,7,10-trioxa-16-thia-14,15-diazabicyclo[11.2.1]hexadeca-13,15-diene*

**2-MCTH**



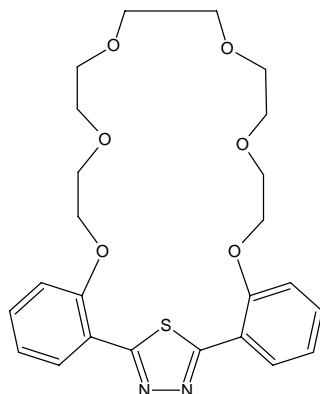
*2,3,14,15-Dibenzo-4,7,10,13-tetraoxa-19-thia-17,18-diazabicyclo[14.2.1]nona deca-16,18-diene*

**3-MCTH**



*2,3,17,18-Dibenzo-4,7,10,13,16-pentaoxa-22-thia-20,21-diazabicyclo[17.2.1]docosa-19,21-diene*

**4-MCTH**



*2,3,20,21-Dibenzo-4,7,10,13,16,19-hexaoxa-25-thia-23,24  
-diazabicyclo[20.2.1]pentacoza-21,24-diene*

**5-MCTH**

**Fig. 1. Structure moléculaire de macrocycles contenant 1,3,4-thiadiazole.**

## VI.2. ETUDE GRAVIMETRIQUE

La perte de poids des échantillons d'acier dans HCl 1M, sans et avec addition de différentes concentrations des polyéthers macrocycliques, est déterminée après 24 h d'immersion, à une température de 30°C. Les valeurs du pourcentage de l'efficacité inhibitrice de l'acier, obtenues pour différentes concentrations des n-MCTH (n= 1, 2, 3, 4, 5) dans HCl 1M, sont données dans le tableau 1.

Nous remarquons que tous les polyéthers macrocycliques inhibent la corrosion de l'acier en milieu acide, même à très basses concentrations et que l'efficacité inhibitrice augmente avec l'accroissement de la concentration de l'inhibiteur dans le milieu corrosif. Elle est supérieure à 90% à très basse concentration ( $1 \times 10^{-5}$  M) et atteint une valeur maximale de 99.5 % à  $1 \times 10^{-4}$  M pour le 5-MCTH (Tableau 1). Ces résultats montrent que ces polyéthers macrocycliques sont des excellents inhibiteurs pour la corrosion de l'acier en milieu acide. Le 5-MCTH est le meilleur inhibiteur.

**Tableau 1. Vitesses de corrosion et efficacités inhibitrices pour différentes concentrations de n-MCTH pour la corrosion de l'acier dans HCl 1M obtenues par perte de masse**

Inhibiteur	Concentration (M)	Vitesse de corrosion (mg cm <sup>-2</sup> h <sup>-1</sup> )	$\eta$ (%)
<b>Blanc</b>	0	5,38	—
	1 x 10 <sup>-6</sup>	2,15	60,0
<b>1-MCTH</b>	1 x 10 <sup>-5</sup>	0,47	91,2
	5 x 10 <sup>-5</sup>	0,25	95,2
	1 x 10 <sup>-4</sup>	0,12	97,7
<b>2-MCTH</b>	1 x 10 <sup>-6</sup>	1,59	70,3
	1 x 10 <sup>-5</sup>	0,40	92,5
	5 x 10 <sup>-5</sup>	0,14	97,4
	1 x 10 <sup>-4</sup>	0,053	99,0
<b>3-MCTH</b>	1 x 10 <sup>-6</sup>	1,45	73,0
	1 x 10 <sup>-5</sup>	0,32	94,0
	5 x 10 <sup>-5</sup>	0,096	98,2
	1 x 10 <sup>-4</sup>	0,053	99,0
<b>4-MCTH</b>	1 x 10 <sup>-6</sup>	1,22	77,2
	1 x 10 <sup>-5</sup>	0,17	96,7
	5 x 10 <sup>-5</sup>	0,048	99,1
	1 x 10 <sup>-4</sup>	0,043	99,2
<b>5-MCTH</b>	1 x 10 <sup>-6</sup>	1,07	80,0
	1 x 10 <sup>-5</sup>	0,048	99,1
	5 x 10 <sup>-5</sup>	0,032	99,4
	1 x 10 <sup>-4</sup>	0,026	99,5

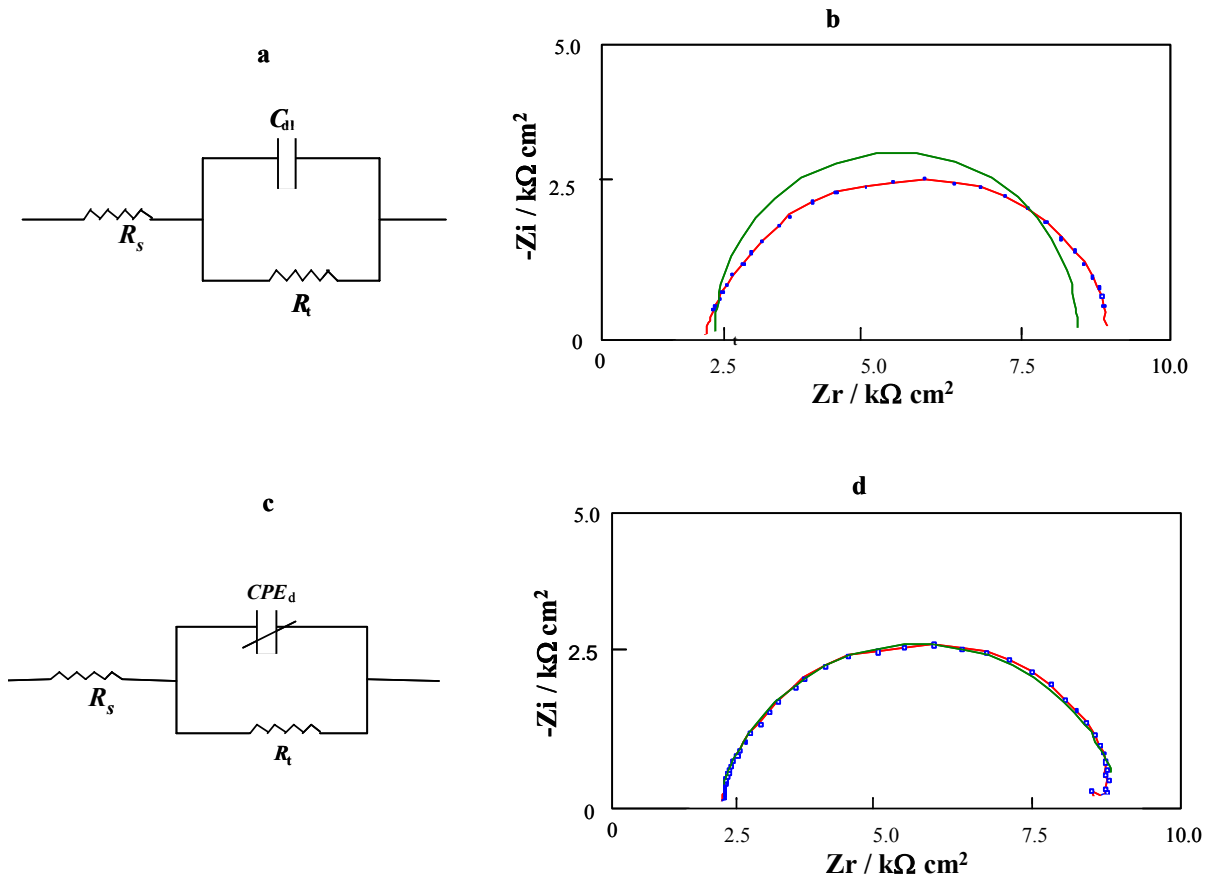
### IV.3. LA SPECTROSCOPIE D'IMPEDANCE ELECTROCHIMIQUE (SIE)

L'inhibition de la corrosion de l'acier en milieu acide chlorhydrique molaire en présence des n-MCTH est étudiée également par la spectroscopie d'impédance électrochimique. Les mesures sont effectuées après 24 h d'immersion à 30°C.

La boucle capacitive du diagramme de Nyquist obtenu (Fig. 2b) n'est pas centrée sur l'axe des réels à cause de la dispersion en fréquence qui peut être reliée à une hétérogénéité de surface qui engendre une distribution de la fréquence. Cette hétérogénéité résulte de la rugosité, des impuretés, des dislocations, de l'adsorption de l'inhibiteur et de la formation des couches poreuses [3,4]. L'approche la plus simple exige que  $Z(\omega)$  soit représenté par un circuit dont, la capacité de la double couche ( $C_{dl}$ ), et la résistance de transfert de charges ( $R_t$ ) sont introduites en parallèle et la résistance de la solution électrolytique ( $R_s$ ) est introduit en série dans le circuit (Fig. 2a).

$$Z(\omega) = R_s + \frac{1}{1/R_t + i\omega C} \quad (1)$$

Cette approche classique du modèle convient aux systèmes homogènes, ne peut pas être appliqué aux systèmes hétérogènes.



**Fig. 2.** Circuit équivalent à l'interface électrochimique Acier / HCl +  $1 \times 10^{-4}$  M 2-MCTH (a et c) et diagrammes de Nyquist correspondant (b et d).



La plupart des résultats expérimentaux, montrent une dispersion de la fréquence, qui nécessite la présence d'un élément modulant cette dispersion, c'est la constante de phase (CPE). L'impédance  $Z$ , en appliquant la CPE, est déterminée à partir de la relation suivante [5-14]

$$Z_{CPE} = A^{-1} (i\omega)^{-n} \quad (2)$$

$A$  est un facteur proportionnel,  $n$  est le déphasage (CPE).

Le système électrochimique (acier / HCl + n-MCTH) est caractérisé par la capacité  $C_{CPE}$ , ceci est vérifié par le diagramme de Nyquist (Fig. 2d) dont le centre du demi-cercle est sur l'axe réel. Le modèle correspondant est montré dans la figure 2c.

Les paramètres impédancemétriques issus de cette étude, en appliquant le modèle proposé avec la CPE et l'efficacité inhibitrice de différents macrocycles, à différentes concentrations sont donnés dans le tableau 2.

Par analyse des résultats (Tableau 2), nous constatons que:

- les valeurs de la résistance de transfert ( $R_t$ ) deviennent plus importantes avec l'augmentation de la concentration des n-MCTH. L'efficacité inhibitrice de ces macrocycles, calculée à partir de ces paramètres, évolue de la même façon que la résistance de transfert de charges ( $R_t$ ) et atteint la valeur de 99,35% dans le cas de 5-MCTH,
- avec l'addition des n-MCTH, la capacité  $C_{CPE}$  diminue avec l'augmentation de la concentration. Cette diminution peut être attribuée à l'adsorption des molécules organiques sur la surface métallique,
- l'efficacité inhibitrice des n-MCTH augmente avec l'augmentation du nombre d'atomes d'oxygène dans la partie polyéther du macrocycle.
- ces macrocycles sont très efficaces à des faibles concentrations en milieu HCl 1M. Le 5-MCTH est plus performant que les autres macrocycles. Nous constatons qu'il y a un bon accord entre les valeurs de l'efficacité inhibitrice déterminées par gravimétrie et celles issues des mesures d'impédance.

**Tableau 2. Paramètres électrochimiques et efficacité inhibitrice calculée à partir de  $R_t$  pour différentes concentrations des *n*-MCTH pour la corrosion de l'acier dans HCl 1M obtenus par spectroscopie d'impédance électrochimique**

Inhibiteur	Conc. (M)	$R_t$ ( $\Omega \text{ cm}^2$ )	$E_{\text{corr}}$ vs SCE (mV)	$C_{\text{CPE}}$ ( $\mu\text{F cm}^{-2}$ )	CPE	$\eta$ (%)
<b>Blanc</b>	0	10	-510	2760	0,90	—
	$1 \times 10^{-6}$	29	-494	737	0,92	65,5
<b>1-MCTH</b>	$1 \times 10^{-5}$	162	-489	153	0,90	93,8
	$5 \times 10^{-5}$	253	-490	180	0,93	96,0
	$1 \times 10^{-4}$	819	-488	60	0,86	98,7
	$1 \times 10^{-6}$	39	-488	619	0,91	74,3
<b>2-MCTH</b>	$1 \times 10^{-5}$	178	-490	20	0,86	93,3
	$5 \times 10^{-5}$	401	-491	55	0,86	97,5
	$1 \times 10^{-4}$	1029	-495	49	0,82	99,0
	$1 \times 10^{-6}$	47	-480	560	0,90	78,7
<b>3-MCTH</b>	$1 \times 10^{-5}$	235	-478	165	0,91	95,7
	$5 \times 10^{-5}$	747	-485	70	0,89	98,6
	$1 \times 10^{-4}$	1209	-491	43	0,83	99,1
	$1 \times 10^{-6}$	52	-487	227	0,82	80,7
<b>4-MCTH</b>	$1 \times 10^{-5}$	450	-489	83	0,81	97,7
	$5 \times 10^{-5}$	1028	-492	58	0,89	99,0
	$1 \times 10^{-4}$	1264	-491	41	0,84	99,2
	$1 \times 10^{-6}$	62	-488	141	0,90	83,8
<b>5-MCTH</b>	$1 \times 10^{-5}$	550	-478	60	0,86	98,1
	$5 \times 10^{-5}$	1443	-487	25	0,86	99,3
	$1 \times 10^{-4}$	1549	-490	24	0,87	99,35

La détermination de l'efficacité inhibitrice de ces polyéthers macrocycliques par gravimétrie et spectroscopie d'impédance a permis de montrer que le 5-MCTH est l'inhibiteur le plus efficace. Donc, l'aptitude de la molécule organique à se chimisorber sur la surface de l'acier

dépend donc de la concentration et du nombre d'atomes d'oxygène dans la partie polyéther du macrocycle.

#### VI.4. ISOTHERME D'ADSORPTION

Si on suppose que l'adsorption des inhibiteurs (n-MCTH) suit l'isotherme d'adsorption de Langmuir en milieu HCl 1M, le taux de recouvrement de la surface métallique ( $\theta$ ) est donné par l'équation suivante [5]:

$$\theta = \frac{K.C_{inh}}{1 + K.C_{inh}} \quad (3)$$

où  $\theta$  est le taux de recouvrement,  $K$  est la constante d'adsorption et  $C_{inh}$  est la concentration en inhibiteur.

Les valeurs du taux de recouvrement de surface ( $\theta$ ) sont présentées graphiquement selon l'isotherme d'adsorption de Langmuir. La courbe  $C_{inh} / \theta$  en fonction de la concentration de 1-MCTH est linéaire, cela montre que l'adsorption du 1-MCTH sur la surface de l'acier en milieu HCl 1M obéit à l'isotherme d'adsorption de Langmuir (Fig. 3). Des résultats semblables ont été obtenus dans le cas des autres composés macrocycliques.

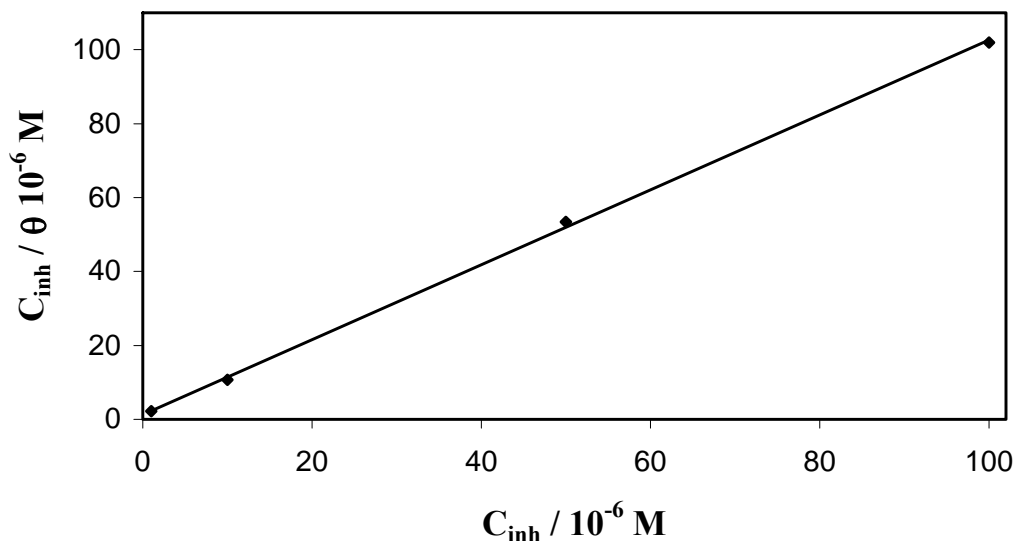
La constante d'adsorption,  $K$ , est liée à l'énergie libre standard d'adsorption ( $\Delta G^0_{ads}$ ) par l'équation suivante :

$$K = \frac{1}{55,5} \exp\left(\frac{-\Delta G^0_{ads}}{RT}\right) \quad (4)$$

La valeur 55,5 est la concentration de l'eau en solution (mole l<sup>-1</sup>) [6]. L'énergie libre standard d'adsorption ( $\Delta G^0_{ads}$ ) peut donc être calculée (Tableau 3).

Généralement, Les valeurs de  $\Delta G^0_{ads}$  voisines de -20 kJ /mol ou inférieures sont liées à des interactions électrostatiques entre les molécules chargées et le métal chargé (adsorption physique); alors que celles proches de -40 kJ mol<sup>-1</sup> ou supérieures impliquent un transfert de charges entre les molécules organiques et la surface métallique (chimisorption) [7,8]. Les valeurs

de  $\Delta G^0_{ads}$  calculées sont supérieures à  $-40 \text{ kJ mol}^{-1}$  (Tableau 3), indiquant que ces composés macrocycliques sont chimisorbés sur la surface métallique (Tableau 3). La plus forte valeur négative de  $\Delta G^0_{ads}$  dans le cas de 5-MCTH indique que ce composé est plus fortement chimisorbé sur la surface métallique [9].



*Fig. .3. Isotherme d'adsorption de Langmuir de l'acier dans HCl 1M contenant différentes concentrations de 1-MCTH.*

*Tableau 3. Les valeurs de  $\Delta G^0_{ads}$  des n-MCTH en HCl 1 M*

Inhibiteur	$K$ ( $\text{M}^{-1}$ )	$\Delta G^0_{ads}$ ( $\text{kJ mol}^{-1}$ )
1-MCHT	$7,880 \times 10^5$	-44,35
2-MCHT	$1,025 \times 10^6$	-45,01
3-MCHT	$1,263 \times 10^6$	-45,54
4-MCHT	$3,245 \times 10^6$	-47,92
5-MCHT	$4,753 \times 10^6$	-48,88

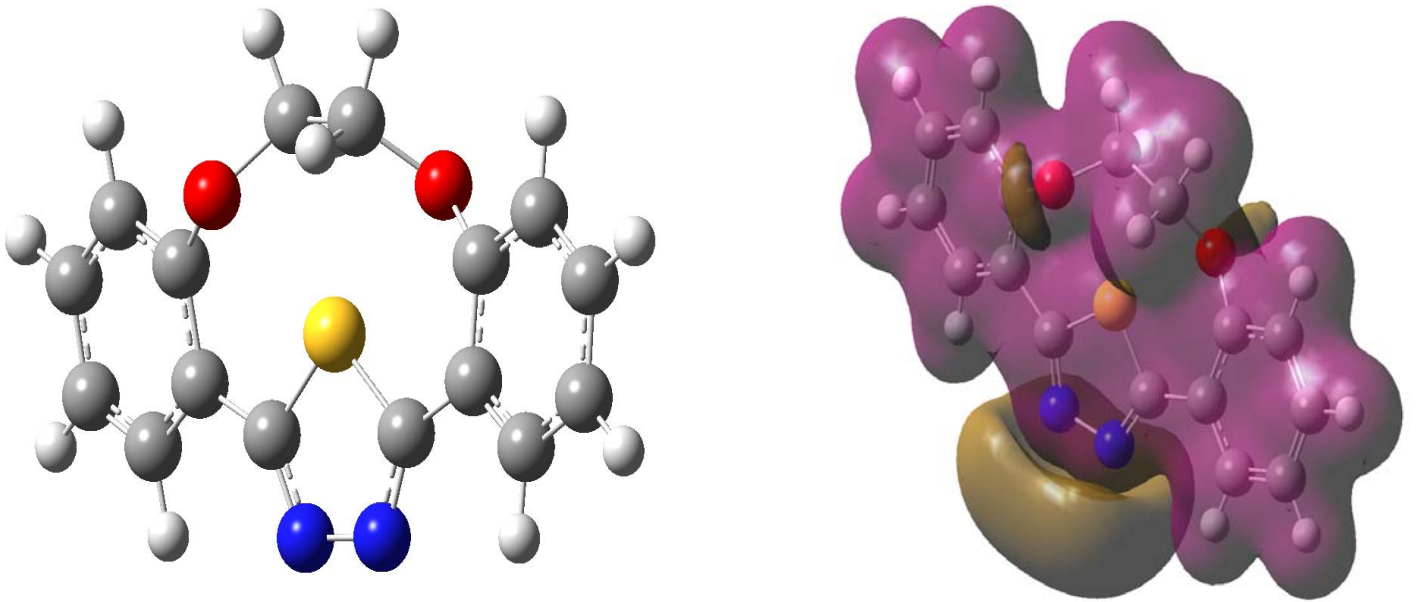
## VI.5. CALCULS THEORIQUES

Afin de confirmer les résultats obtenus, des calculs quantiques [10] ont été effectués pour les composés macrocycliques, pour trouver un lien entre l'efficacité inhibitrice et la structure moléculaire. Les indices chimiques quantiques,  $E_{LUMO}$ ,  $E_{HOMO}$  et l'angle dièdre (C-C-C-S) des n-MCTH sont reportés dans le tableau 4. Les structures et les potentiels électrostatiques pour les n-MCTH sont présentés sur les figures 4 - 8.

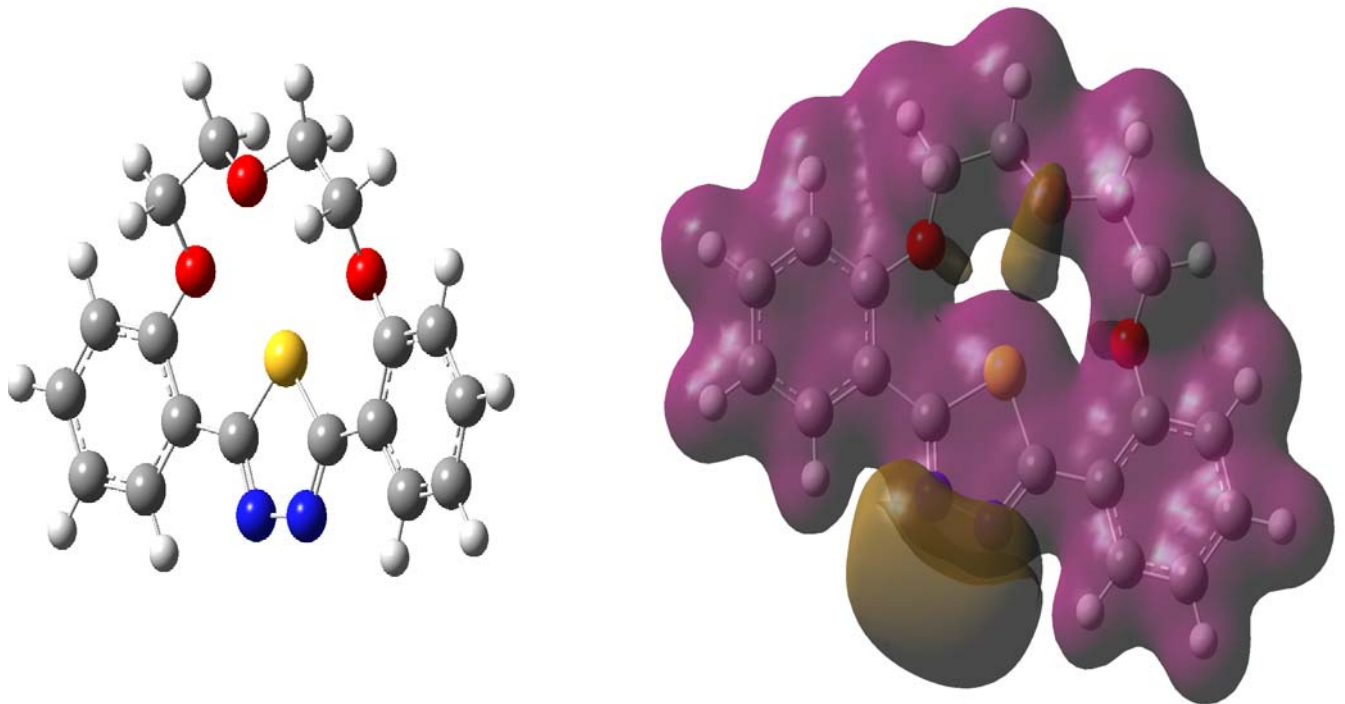
**Tableau 4. Les indices chimiques quantiques calculés pour les n-MCTH**

Inhibiteur	$E_{HOMO}$ (eV)	$E_{LUMO}$ (eV)	Angle dièdre C-C-C-S (degré)
1-MCTH	-6,04	-1,57	-10,28
2-MCTH	-5,60	-1,36	-2,87
3-MCTH	-5,61	-1,52	3,67
4-MCTH	-5,55	-1,44	9,05
5-MCTH	-5,66	-1,52	19,665

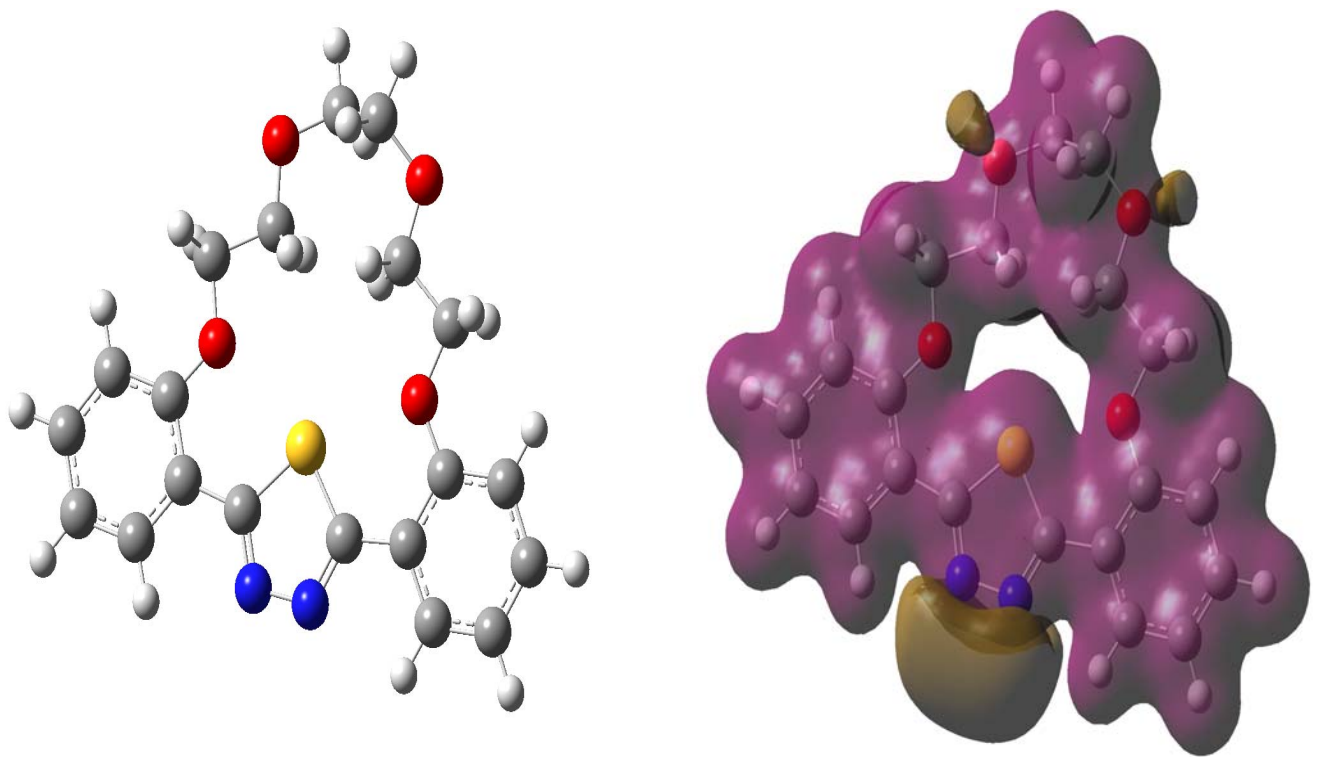
La différence principale entre la structure moléculaire de ces composés est due aux modifications des angles dièdres entre le cycle aromatique et la partie de thiadiazole (C-C-C-S). Alors que, les valeurs des énergies  $E_{LUMO}$ ,  $E_{HOMO}$  calculées pour les n-MCTH ne montrent aucune différence importante. 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. 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 « $\pi$ » 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 molécules (n-MCTH). Le potentiel électrostatique est principalement distribué sur l'atome d'azote et quelques atomes d'oxygène (Figs. 4 - 8).



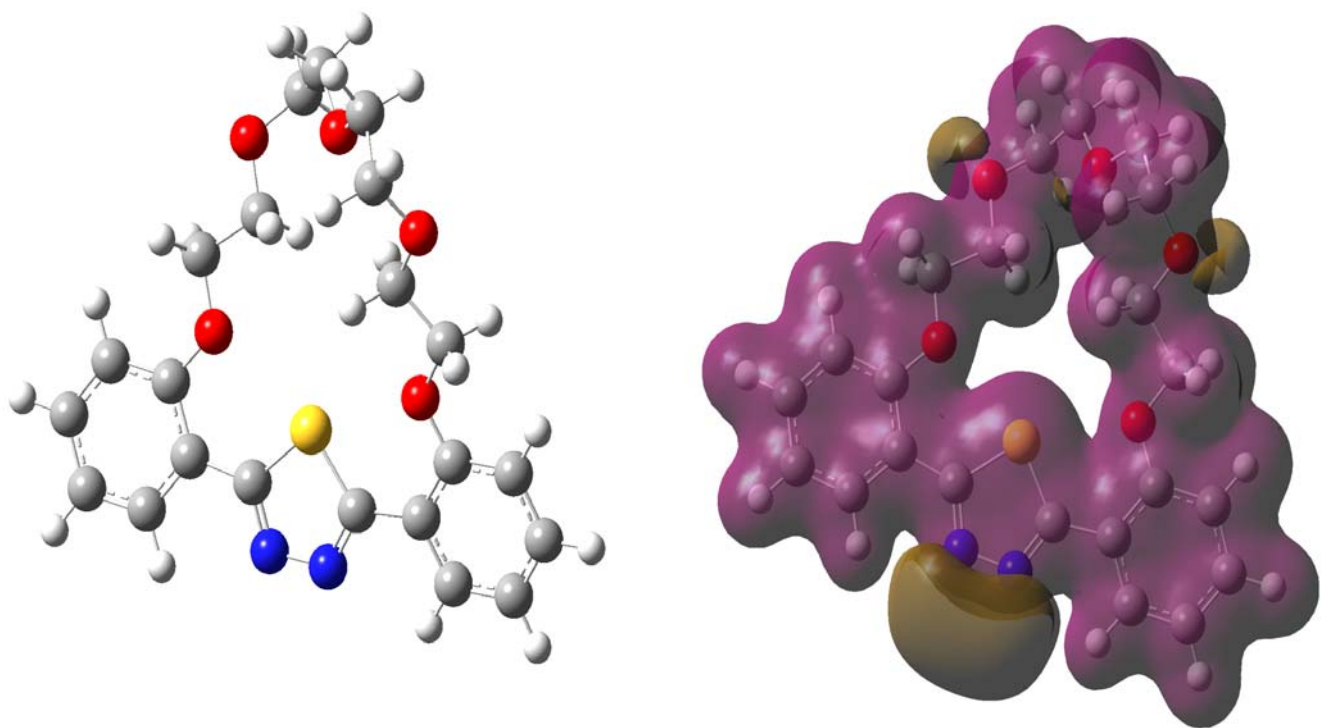
*Fig. 4. Structure et potentiel électrostatique du 1-MCTH.*



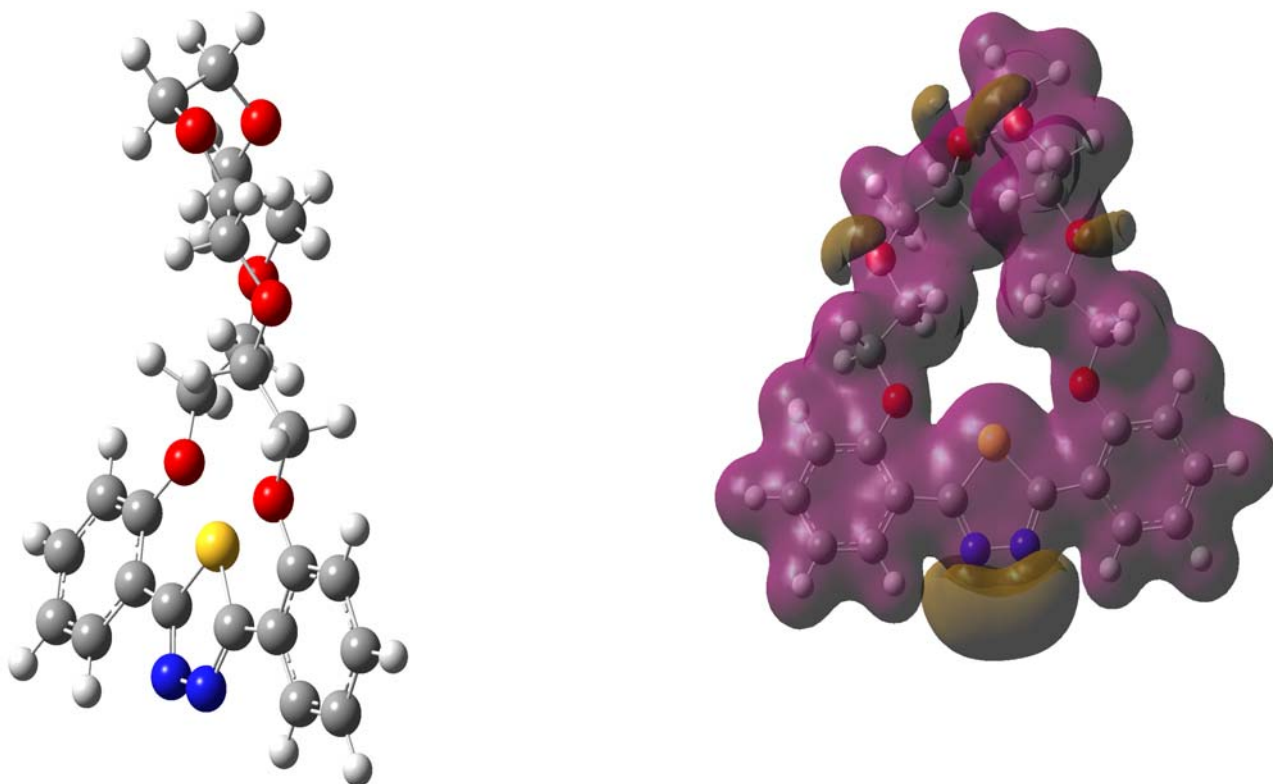
*Fig. 5. Structure et potentiel électrostatique du 2-MCTH.*



*Fig. 6. Structure et potentiel électrostatique du 3-MCTH.*



*Fig. 7. Structure et potentiel électrostatique du 4-MCTH.*



*Fig. 8. Structure et potentiel électrostatique du 5-MCTH.*

## VI.6. ETUDE COMPARATIVE ENTRE LES POLYETHERS MACROCYCLIQUES ET LES THIADIAZOLES PRECEDEMMENT ETUDIES EN MILIEU HCL 1M

Vitesses de corrosion, efficacités inhibitrices et paramètres électrochimiques obtenus par spectroscopie d'impédance électrochimique pour les polyéthers macrocycliques et les thiadiazoles précédemment étudiés en milieu HCl 1M sont rassemblés dans le tableau 5.

L'évaluation du pouvoir inhibiteur déterminé par gravimétrie et par spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE), dans les conditions décrites précédemment, a révélé que Le polyéther macrocyclique (5-MCTH) est l'inhibiteur le plus efficace. Nous constatons d'après le tableau que l'efficacité inhibitrice du 5-MCTH atteint une valeur de 99,5% pour la concentration  $1 \times 10^{-4}M$ , cette efficacité est supérieure à celle des thienylthiadiazoles (2-TTH et 3-TTH) et à celle des pyridylthiadiazoles (2-PTH, 3-PTH et 4-PTH) même à une concentration de  $2 \times 10^{-4}M$ . Ce résultat peut être expliquée par le nombre d'atomes d'oxygène dans la partie polyéther du



macrocycle qui permet d'avoir de nombreux sites de complèxation en forme de cation, qui engendre la possibilité de complexer les  $Fe^{2+}$  produits par l'attaque acide du métal (5-MCTH).

**Tableau 5. Paramètres de corrosion obtenus à partir de la perte de poids et des mesures électrochimiques en HCl 1 M**

Inhibiteur	Concentration (M)	Vitesse de corrosion ( $mg\ cm^{-2}\ h^{-1}$ )	Gravimétrie $\eta$ (%)	$R_t$ ( $\Omega\ cm^2$ )	S.I.E $\eta$ (%)
<b>2-TTH</b>	$1 \times 10^{-4}$	0,39	92,7	201	92,0
<b>3-TTH</b>	$1 \times 10^{-4}$	0,25	95,3	320	95,0
<b>2-PTH</b>	$2 \times 10^{-4}$	0,89	83,4	155	89,6
<b>3-PTH</b>	$2 \times 10^{-4}$	0,29	94,6	295	94,5
<b>4-PTH</b>	$2 \times 10^{-4}$	0,47	91,2	36	55,5
<b>5-MCTH</b>	$1 \times 10^{-4}$	0,026	99,5	1549	99,35

## VI.7. CONCLUSION

Les n-MCTH sont d'excellents inhibiteurs pour l'acier en milieu acide, même à très faibles concentrations. En effet des efficacités supérieures à 90% ont été obtenues à basse concentration, le 5-MCTH étant le meilleur inhibiteur. Les polyéthers macrocycliques agissent par adsorption sur la surface métallique, cette adsorption suit l'isotherme de Langmuir. Les valeurs de  $\Delta G^0_{ads}$  calculées, indiquent que ces composés macrocycliques sont chimisorbés sur la surface métallique. L'action inhibitrice des n-MCTH dépend de leurs concentrations et également du nombre d'atomes d'oxygène dans la partie polyéther du macrocycle.

## Bibliographie

---

- [1] F. Bentiss, M. Lebrini et M. Lagrenée, *J. Heterocyclic Chem.*, **41**, 419 (2004).
- [2] M. Lebrini, F. Bentiss, et M. Lagrenée, *Heterocycles*, (2005) sous presse.
- [3] S. Veleva, A. Popova, S. Raicheva, 7<sup>th</sup> European Symposium on Corrosion Inhibitors, *Ann. Univ. Ferrara, Italy*, 149 (1990).
- [4] W.J. Lorenz In: *Dechema monographs* 101, VerlagChemie, Weinheim 185 (1986).
- [5] T. Szauer et A. Brandt, *Electrochim. Acta.*, **26**, 1209 (1981).
- [6] Z.B. Stoynov, B.M. Grafov, B. Savova-Stoynova et V.V. Elkin, *Electrochemical Impedance.*, Nauka, Moscow (1991).
- [7] F.B. Growcock et J.H. Jasinski, *J. Electrochem. Soc.*, **136**, 2310 (1989).
- [8] Z. Stoinov *Electrochim. Acta.*, **35**, 1493 (1990).
- [9] W.H. Mulder et J.H. Sluyters, *Electrochim. Acta*, **33**, 303 (1988).
- [10] M. Lagrenée, M. Lebrini, F. Bentiss, H. Vezin, 10<sup>th</sup> European Symposium on Corrosion Inhibitors, *Ann. Univ. Ferrara, Italy*, 117 (2005).
- [11] Z. Lukacs, *J. Electroanal. Chem.*, **464**, 68 (1999).
- [12] W. Xizun, Z. Wenzhi et Y. Hou, *J. Electroanal. Chem.*, **398**, 1 (1995).
- [13] G. Long et K.E. Heusler, *J. Electroanal. Chem.*, **457**, 257 (1998).
- [14] J.R. McDonald, *J. Electroanal. Chem.*, **223**, 25 (1987).
- [15] R. Agrawal, T.K.G. Namboodhiri, *Corros. Sci.*, **30**, 37 (1990).
- [16] J. Flis et T. Zakroczymski, *J. Electrochem. Soc.*, **143**, 2458 (1996).
- [17] F.M. Donahue et K. Nobe, *J. Electrochem. Soc.*, **112**, 886 (1965).
- [18] E. Kamis, F. Bellucci, R.M. Latanision et E.S.H. El-Ashry, *Corrosion*, **47**, 677 (1991).
- [19] J.D. Talati et D.K. Gandhi, *Corros. Sci.*, **23**, 1315 (1983).
- [20] B3LYP functional Density Theory formalism avec 6-31G (d,p), ensemble de base par Gaussian 03 code.



***CONCLUSION GENERALE***

## CONCLUSION GENERALE

L'ensemble des travaux présentés dans ce mémoire s'articule autour de deux étapes consécutives. La première étape décrit la synthèse des 2,5-diaryl-1,3,4-thiadiazoles. Nous avons mis au point une méthode de synthèse rapide assistée par micro-ondes qui permet d'obtenir des produits de grande pureté avec des rendements supérieurs à ceux reportés dans la littérature et des temps de réaction plus courts.

La deuxième étape consiste à déterminer l'efficacité de ces nouveaux inhibiteurs organiques sur la tenue à la corrosion de l'acier en milieu acide par des méthodes gravimétriques et électrochimiques à la fois stationnaires (courbes de polarisation potentiostatique) et transitoires (mesures de l'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). Enfin, une étude visant à corréliser les résultats issus de la spectroscopie d'impédance électrochimique à la structure moléculaire a été effectuée en utilisant le modèle LR.

L'efficacité inhibitrice des thienylthiadiazoles augmente avec la concentration en inhibiteur. Ces inhibiteurs sont plus efficaces en milieu chlorhydrique qu'en milieu sulfurique, cela est dû probablement au fait que les ions  $\text{SO}_4^{2-}$  s'adsorbent plus que les ions  $\text{Cl}^-$  sur la surface métallique, laissant moins de sites actifs aux molécules organiques. D'autre part, l'anion  $\text{Cl}^-$  facilite l'adsorption des cations d'inhibiteur. Le pouvoir inhibiteur des thienylthiadiazoles dépend de la température dans la gamme étudiée  $30^\circ\text{C} - 60^\circ\text{C}$ . L'observation de la surface de l'acier a montré que l'inhibition est due à la formation d'un dépôt adhérent et stable qui limite la corrosion. L'analyse par XPS montre que l'inhibiteur est globalement réduit, que l'acier a été oxydé et que les molécules sont chimisorbées sur la surface de l'acier. L'adsorption de ces inhibiteurs sur la surface de l'acier en milieu acide suit l'isotherme de Langmuir, les données thermodynamiques du processus d'adsorption ( $\Delta G$ ,  $\Delta H$  et  $\Delta S$ ) ont été calculées à partir des isothermes d'adsorption. L'étude du taux de mortalité des cellules L132 en présence de ces inhibiteurs a montré que ce sont des substances non toxiques. 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 avec un facteur de régression de 0,93.

Les pyridylthiadiazoles sont d'excellents inhibiteurs pour l'acier en milieu acide, même à très basses concentrations. Ils sont plus efficaces en milieu HCl qu'en milieu H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. L'action inhibitrice de ces inhibiteurs dépend de leur concentration et de la position de l'atome de l'azote sur le cycle pyridyl. L'évaluation du pouvoir inhibiteur a révélé que le 2,5-bis(3-pyridyl)-1,3,4-thiadiazole est l'inhibiteur le plus efficace. En utilisant le modèle LR, nous avons mis en évidence l'existence d'une corrélation entre la structure moléculaire et leur pouvoir inhibiteur avec un facteur de régression de 0.93. L'étude comparative entre les isomères 2,5-bis(3-pyridyl)-1,3,4-thiadiazole et 2,5-bis(3-pyridyl)-1,2,4-thiadiazole a révélé que l'activité inhibitrice dépend de leur concentration et de la position de l'atome de soufre dans le cycle thiadiazole. Ce résultat peut être attribué à 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 le 3-PTHD elle est distribuée tout au long du cycle thiadiazole et sur les carbones du pyridyl. Les pyridylthiadiazoles agissent par adsorption à la surface de l'acier selon l'isotherme de Langmuir.

L'étude de l'inhibition du 4-MTH dans H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,5M montre que cette molécule est plus efficace en présence des halogénures tels que I<sup>-</sup>. Ceci peut être dû à la forte adsorption de I<sup>-</sup> qui renforce l'adsorption du 4-MTH sur la surface de l'acier. Il apparaît clairement que l'inhibition du système acier/4-MTH+ KI/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> passe par le blocage des sites cathodiques par adsorption des I<sup>-</sup> ce qui favorise l'adsorption de la molécule de 4-MTH. L'adsorption du 4-MTH, du KI et du 4-MTH en combinaison avec KI, suit l'isotherme de Langmuir.

Les n-MCTH sont d'excellents inhibiteurs pour l'acier en milieu acide, même à très faibles concentrations. En effet des efficacités supérieures à 90% ont été obtenus à basse concentration  $1 \times 10^{-5}$  M en milieu acide chlorhydrique, le 5-MCTH étant le meilleur inhibiteur. Les polyéthers macrocycliques agissent par adsorption à la surface de l'acier, cette adsorption suit l'isotherme de Langmuir. Les valeurs de  $\Delta G_{ads}^0$  calculées, indiquent que ces composés macrocycliques sont chimisorbés sur la surface métallique. L'action inhibitrice des n-MCTH dépend de leurs concentrations et également du nombre d'atomes d'oxygène dans la partie polyéther du macrocycle. On comparant les efficacités inhibitrices des n-MCTH avec celles des thiadiazoles précédemment étudiés en milieu HCl 1 M, nous constatons que les polyéthers macrocycliques sont plus efficaces.

Nous pouvons envisager quelques perspectives pour la poursuite de ce travail :

- la conception du design par QSAR de nouvelles molécules potentiellement inhibitrices de la corrosion,
- synthèses et études électrochimiques de nouveaux inhibiteurs organiques (pyrazoles, polyéthers macrocycliques contenant l'entité oxadiazole),
- étude de l'inhibition de la corrosion du cuivre et de l'aluminium.



***TRAVAUX SCIENTIFIQUES***

**PUBLICATIONS**

**1. EXPERIMENTAL AND THEORITICAL STUDY OF 3-PYRIDYL SUBSTITUTED 1,2,4-THIADIAZOLE AND 1,3,4-THIADIAZOLE AS CORROSION INHIBITORS OF MILD STEEL IN ACIDIC MEDIA**

F. Bentiss, **M. Lebrini**, H. Vezin et M. Lagrenée

*Materials Chemistry and Physics*, 87, 18, (2004)

**2. NEW ONE STEP SYNTHESIS OF CROWN COMPOUNDS CONTAINING A 1,3,4-THIADIAZOLE MOIETY**

F. Bentiss, **M. Lebrini** et M. Lagrenée

*Journal of Heterocyclic Chemistry*, 41, 419, (2004)

**3. ELECTROCHEMICAL AND QUANTUM CHEMICAL STUDIES OF NEW THIADIAZOLE DERIVATIVES ADSORPTION ON MILD STEEL IN NORMAL HYDROCHLORIC ACID MEDIUM**

**M. Lebrini**, M. Lagrenée, H. Vezin, L. Gengembre et F. Bentiss

*Corrosion Science*, 47, 485, (2005)

**4. INHIBITING EFFECTS OF SOME OXADIAZOLE DERIVATIVES ON THE CORROSION OF MILD STEEL IN PERCHLORIC ACID SOLUTION**

**M. Lebrini**, F. Bentiss, H. Vezin et M. Lagrenée

*Applied Surface Science*, 252 (4), 950, (2005)

**5. RAPID SYNTHESIS OF 2,5-DISUBSTITUTED 1,3,4-THIADIAZOLES UNDER MICROWAVE IRRADIATION**

**M. Lebrini**, F. Bentiss et M. Lagrenée

*JOURNAL OF HETEROCYCLIC CHEMISTRY*, 42(5), 991, (2005)

**6. THE INHIBITION OF MILD STEEL CORROSION IN ACID SOLUTIONS BY [2,5-BIS(4-PYRIDYL) 1,3,4-THIADIAZOLE]: STRUCTURE-ACTIVITY CORRELATION**

**M. Lebrini**, F. Bentiss, H. Vezin et M. Lagrenée

*Corrosion Science*, 2005, sous presse



**7. CROWN COMPOUNDS CONTAINING A 1,3,4-THIADIAZOLE MOIETY: MICROWAVE ASSISTED SYNTHESIS, CRYSTAL STRUCTURE AND QUANTUM CALCULATIONS**

**M. Lebrini**, F. Bentiss, H. Vezin, J. P. Wignacourt, P. Roussel et M. Lagrenée  
*Heterocycles*, 65, 2847 (2005)

**8. THERMODYNAMIC CHARACTERIZATION OF METAL DISSOLUTION AND INHIBITOR ADSORPTION PROCESSES IN MILD STEEL/2,5-BIS(N-THIENYL)-1,3,4-THIADIAZOLES /HYDROCHLORIC ACID SYSTEM**

F. Bentiss, **M. Lebrini** et M. Lagrenée  
*Corrosion Science*, 2005, 47, 2915, (2005)

**9. CORROSION AND ELECTROCHEMICAL BEHAVIOUR OF MILD STEEL IN PERCHLORIC ACID SOLUTION**

**M. Lebrini**, F. Bentiss, H. Vezin et M. Lagrenée  
*Journal of Applied Electrochemistry*, 2005, soumise

**ACTES DE CONGRES**

**1. LR MODEL OF THE INHIBITION MECHANISM OF STEEL IN HCL BY TRIAZOLE DERIVATIVES:STRUCTURE –ACTIVITY CORRELATIONS**

Hervé Vezin, Michel Lagrenée, Fouad Bentiss et **Mounim Lebrini**  
*10th European Symposium on Corrosion Inhibitors, Ann. Univ. Ferrara*, 89-97, 2005.

**2. INHIBITION OF MILD STEEL CORROSION BY SOME MACROCYCLIC COMPOUNDS IN HYDROCHLORIC ACID**

Michel Lagrenée, **Mounim Lebrini**, Fouad Bentiss et Hervé Vezin  
*10th European Symposium on Corrosion Inhibitors, Ann. Univ. Ferrara*, 117-132, 2005.

**3. INHIBITIVE EFFECT OF NEW SUBSTITUTED THIADIAZOLES ON THE CORROSION OF MILD STEEL IN ACID MEDIA**

**Mounim Lebrini**, Michel Lagrenée, Fouad Bentiss et Hervé Vezin  
*10th European Symposium on Corrosion Inhibitors, Ann. Univ. Ferrara*, 203-217, 2005.

**4. CORROSION INHIBITION OF MILD STEEL IN 0.5M SUPHURIC ACID SOLUTIONS BY THIADIAZOLES DERIVATIVES: SYNERGISTIC EFFECT OF IODIDE IONS**

Fouad Bentiss, Michel Lagrenée, **Mounim Lebrini**

*10th European Symposium on Corrosion Inhibitors, Ann. Univ. Ferrara, 219-231, 2005.*

**5. THIADIAZOLE MOLECULE AS CORROSION INHIBITOR FOR MILD STEEL IN ACID SOLUTIONS: CORRELATION BETWEEN INHIBITION EFFICIENCY AND CHEMICAL STRUCTURE**

Fouad Bentiss, Michel Lagrenée, **Mounim Lebrini** et Hervé Vezin

EUROCORR' 2005, THE EUROPEAN CORROSION CONGRESS, EVENT NO 273, "CORROSION AND SCALE INHIBITION", 10 PAGES, 4 – 8 SEPTEMBER, 2005: LISBON– PORTUGAL, N° 537.

**6. CORROSION INHIBITION OF MILD STEEL IN HYDROCHLORIC ACID SOLUTIONS BY THIADIAZOLIC INHIBITORS**

Michel Lagrenée, **Mounim Lebrini**, Fouad Bentiss et Hervé Vezin

EUROCORR' 2005, THE EUROPEAN CORROSION CONGRESS, EVENT NO 273, "CORROSION AND SCALE INHIBITION", 10 PAGES, 4 – 8 SEPTEMBER, 2005: LISBON– PORTUGAL, N° 536.

**7. ENHANCED CORROSION RESISTANCE OF MILD STEEL IN HYDROCHLORIC ACID SOLUTION BY NEW THIADIAZOLE DERIVATIVES: ELECTROCHEMICAL, THEORETICAL AND XPS STUDIES**

F. Bentiss, **M. Lebrini**, M. Lagrenée et H. Vezin

EUROCORR' 2004, The European Corrosion Congress, Event No 266, "Long-term forecast and Modelling of the Corrosion", 10 pages, 12 – 16 September, 2004: Nice– France, N° 477.

**8. SUBSTITUTED 1,3,4-THIADIAZOLES AS CORROSION INHIBITORS OF MILD STEEL IN ACIDIC SOLUTION: STRUCTURE-ACTIVITY CORRELATION**

M. Lagrenée, F. Bentiss, **M. Lebrini**, M. Traisnel et H. Vezin

EUROCORR' 2003, The European Corrosion Congress, Event No 261, "Solutions of Corrosion, Problems in Advanced Technologies", 10 pages, September 28 – October 4, 2003: Budapest – Hungary, N° 126.

**9. EXPERIMENTAL AND THEORITICAL STUDY OF 3-PYRIDYL SUBSTITUTED 1,2,4-THIADIAZOLE AND 1,3,4-THIADIAZOLE AS CORROSION INHIBITORS OF MILD STEEL IN ACIDIC MEDIA**

F. Bentiss, **M. Lebrini**, M. Lagrenée et H. Vezin

EUROCORR' 2003, The European Corrosion Congress, Event No 261, "Solutions of Corrosion, Problems in Advanced Technologies", 10 pages, September 28 – October 4, 2003: Budapest – Hungary, N° 143.

**COMMUNICATIONS ORALES ET PAR AFFICHES**

**1. INHIBITION DE LA CORROSION DE L'ACIER PAR LES 2,5-BIS(N-PYRIDYL) 1,3,4-OXADIAZOLES EN MILIEU ACIDE PERCHLORIQUE: CORRELATION ENTRE STRUCTURE MOLECULAIRE ET ACTIVITE ANTI-CORROSION**

**M. Lebrini**, F. Bentiss, M. Traisnel, H. Vezin, M. Lagrenée

Journées Nord-Européennes des Jeunes chercheurs, Société française de chimie, Lille (France), 24 – 25 /03, 2005.

**2. MICROWAVE-ASSISTED SYNTHESIS OF SYMMETRICALLY DISUBSTITUTED 2,5-DIARYL-1,3,4-THIADIAZOLES**

M. Lagrenée, **M. Lebrini**, F. Bentiss

Journées Nord-Européennes des Jeunes chercheurs, Société française de chimie, Lille (France), 24 – 25 /03, 2005.

**3. ACCELERATED SYNTHESIS OF 2,5-DISUBSTITUTED 1,3,4-THIADIAZOLES USING MICROWAVE HEATING**

**M. Lebrini**, F. Bentiss et M. Lagrenée 2<sup>nd</sup> International Microwaves in Chemistry

Conference, September 15 –16, 2004: Londres – Royaume Uni.

**4. ENHANCED CORROSION RESISTANCE OF MILD STEEL IN HYDROCHLORIC ACID SOLUTION BY NEW THIADIAZOLE DERIVATIVES: ELECTROCHEMICAL, THEORETICAL AND XPS STUDIES**

F. Bentiss, **M. Lebrini**, M. Lagrenée et H. Vezin

EUROCORR' 2003, The European Corrosion Congress, Event No 266, ‘‘Long-term forecast and Modelling of the Corrosion’’, 10 pages, 12 – 16 September, 2004: Nice– France, N° 477.

**5. ETUDE DE L’EFFICACITE INHIBITRICE DE LA CORROSION DE L’ACIER PAR LES THIENYL-1,3,4-THIADIAZOLES EN MILIEU ACIDE CHLORHYDRIQUE**

**M. Lebrini**, M. Lagrenée, M. Traisnel, H. Vezin, L. Gengembre et F. Bentiss

Journées Nord-Européennes des Jeunes chercheurs, Société française de chimie, 16 – 17 Mars, 2004 : Lille – France.

**6. ETUDE DU POUVOIR INHIBITEUR DE LA CORROSION DE L’ACIER PAR LE 3,5-DIPHENYL-4H-1,2,4-TRIAZOLE EN MILIEU ACIDE CHLORHYDRIQUE**

F. Bentiss, **M. Lebrini**, M.I Lagrenée, M.I Traisnel, H. Vezin et L. Gengembre

Journées Nord-Européennes des Jeunes chercheurs, Société française de chimie, 16 – 17 Mars, 2004 : Lille – France.

**7. SUBSTITUTED 1,3,4-THIADIAZOLES AS CORROSION INHIBITORS OF MILD STEEL IN ACIDIC SOLUTION: STRUCTURE-ACTIVITY CORRELATION**

M. Lagrenée, F. Bentiss, **M. Lebrini**, M. Traisnel et H. Vezin

EUROCORR' 2003, The European Corrosion Congress, Event No 261, ‘‘Solutions of Corrosion, Problems in Advanced Technologies’’, 10 pages, September 28 – October 4, 2003: Budapest – Hungary, N° 126.

**8. EXPERIMENTAL AND THEORITICAL STUDY OF 3-PYRIDYL SUBSTITUTED 1,2,4-THIADIAZOLE AND 1,3,4-THIADIAZOLE AS CORROSION INHIBITORS OF MILD STEEL IN ACIDIC MEDIA**

F. Bentiss, **M. Lebrini**, M. Lagrenée et H. Vezin

EUROCORR' 2003, The European Corrosion Congress, Event No 261, ‘‘Solutions of Corrosion, Problems in Advanced Technologies’’, 10 pages, September 28 – October4, 2003: Budapest – Hungary, N° 143.

**9. ETUDE COMPARATIVE DU POUVOIR INHIBITEUR DE LA CORROSION DE L’ACIER EN MILIEU ACIDE PAR DE NOUVEAUX THIADIAZOLES**

**M. Lebrini**, M. Lagrenée, F. Bentiss et M. Traisnel

Journées d’Electrochimie 2003, 3 – 6 Juin, 2003 : Poitiers - France.

**10. ETUDES DE L'ADSORPTION DES 2,5-BIS(N-PYRIDYL)-1,3,4-THIADIAZOLES SUR L'ACIER EN MILIEU ACIDE**

**M. Lebrini, M. Lagrenée, F. Bentiss, M. Traisnel et L. Gengembre**

7EME JOURNEE DES JEUNES CHERCHEURS, SOCIETE FRANÇAISE DE CHIMIE, 6 FEVRIER, 2003 :  
Lille – France.

L'emploi des inhibiteurs est une des méthodes les plus utilisées pour protéger les métaux contre la corrosion, en particulier en milieu acide. La plupart des inhibiteurs sont des composés organiques contenant des hétéroatomes comme l'azote, le soufre et l'oxygène. Ils agissent par adsorption sur la surface métallique. Les composés hétérocycliques tels que les thiadiazoles sont de bons candidats pour cet usage. Le but de ce travail a été la synthèse de nouveaux inhibiteurs de corrosion, possédant une partie centrale thiadiazole, en utilisant les méthodes thermiques et l'irradiation micro-ondes. Dans tous les cas, un taux de transformation correct est obtenu moins rapidement en utilisant le chauffage classique. De nouveaux polyéthers macrocycliques contenant l'entité thiadiazole ont été préparés en utilisant ces deux méthodes. L'effet de l'addition de ces composés sur la corrosion de l'acier en milieu acide a été étudié en utilisant les mesures de pertes de poids, l'impédance électrochimique et les courbes de polarisations. Les propriétés électroniques des molécules ont été corrélées avec les efficacités inhibitrices expérimentales.

The use of inhibitors is one of the most practical methods for the protection of metals against corrosion, especially in acidic media. Most of the well known inhibitors are organic compounds containing heteroatoms such as nitrogen, sulphur and oxygen. They act by adsorption on the metal surface. Heterocyclic compounds, such as thiadiazoles are expected to be useful for this purpose. The aim of this work is the synthesis of new corrosion inhibitors, possessing a thiadiazole core using conventional thermal reactions and microwave irradiation. In all cases, a good achievement of these syntheses has required long times using classical heating. New macrocyclic polyethers containing a thiadiazole moiety were prepared using these two methods. The effect of the addition of these compounds, on the corrosion of mild steel, in acidic media has been studied using weight loss measurements, electrochemical impedance spectroscopy and polarisation curves. The electronic properties of the molecules have been correlated with their experimental inhibition efficiencies.