

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENTS SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE DE SAÏDA - Dr MOULAY TAHAR



FACULTE DES SCIENCES
Département de Chimie

MEMOIRE

Présenté par :
RAHMOUNI Mohamed Yazid
BOUGHEDIR Nadia

En vue de l'obtention du

Diplôme de Master en Chimie

Spécialité : Chimie organique

Thème

Contribution à l'inhibition de la corrosion d'aciers en milieu acide par le 5-(N,N-diméthylaminophényl) 1H-tétrazole nouvellement synthétisé.

Soutenu le 20 /09/2020 devant le jury composé de :

Président	GUENDOUIZI Abdelkrim	MCA	Université de Saida
Examineur	BOUTALEB Miloud	MCA	Université de Saida
Encadrant	OUICI Houari Boumediene	MCA	Université de Saida

Dédicace

*Je tiens à dédier ce travail :
Aux êtres les plus chers au monde, Mes parents
qui m'ont toujours soutenu. Merci pour tous vos
sacrifices.*

A mon cher Père

A ma chère Mère

A ma fidèle : Mahammedi Maroua.

A Mes sœurs : Mabrouka, Adiba, Amira

A mes frères : Abdelkhalek, Abdelah.

RAMOUM Mohamed Yazid

Dédicace

Je dédie ce travail à :

Mon frère Ali

Mes sœurs Wzssila Soumia Zahira

Et surtout mon ange Iyad

Mes Cousins et mes Cousines

Toute ma famille,

A Tous mes amis

A Tous Ceux qui me sont chers,

Et m'ont toujours soutenu,

*Et enfin, mille mots ne seraient suffisants pour exprimer ma
gratitude envers mes chers Parents qui m'ont soutenu tout
au long de ma vie, pour leur aide, leur joie de vivre et leur
Amourmille Merci Papa et Mama.*

BOUQHEDIR Nadia

REMERCEMENT

Avant toute chose, nous remercions Dieu, le Tout Puissant, pour nous avoir donné la force et la patience.

Ce travail a été réalisé au laboratoire pédagogique du département de chimie de la faculté des sciences, université Dr MOULAY TAHAR SAIDA, sous la direction de du Mr Houari Boumediene OUCI, Maître de conférences A

Qu'il nous ait permis de le remercier très sincèrement et de lui exprimer notre profondes gratitudees pour l'aide précieuse, les orientations et les nombreux conseils qu'il nous a sans cesse prodigués.

Nous remercions Mr BOUTALAB Miloud et Mr GUENDOUZI Abdelkarim, Maîtres de conférences A au département de chimie, pour l'honneur qu'ils nous font en acceptant de faire partie de ce jury et d'examiner ce travail. Nous les remercions aussi pour leurs temps précieux qu'ils réserveront pour l'évaluation de notre mémoire de fin d'étude, son aide, et tous ses conseils scientifiques.

Un grand merci pour Monsieur SEHMI Abdelghani qui nous a aidés dans nos travaux.

Liste des tableaux

Chapitre III

Tableau.III.1 : Composition chimique de l'acier.....	54
Tableau.III.2 : Vitesses de corrosion et efficacités inhibitrices pour différentes concentrations de 4-DTA dans HCl 1M à 30°C.....	55
Tableau.III.3 : Vitesses de corrosion et efficacités inhibitrices pour différentes concentrations de 4-DTA dans HCl 1M à 40°C.....	57
Tableau.III.4 : Variation de perte de masse, la vitesse de corrosion le taux d'inhibition en fonction de temps d'immersion.....	59
Tableau.III.5 : Valeurs des paramètres d'adsorption de l'acier doux dans HCl 1M à T= 30, 40°C.....	62

Liste des Figures

Chapitre I

Figure .I. 1 : Adsorption d'inhibiteur organique en milieu aqueux.....	8
Figure .I. 2 : Formation des couches barrières anodiques interférant avec les réactions électrochimiques, dans le cas d'une étude en milieu acide.....	9
Figure .I. 3 : Formation des couches barrières cathodiques interférant avec les réactions électrochimiques, dans le cas d'une étude en milieu acide.....	10
Figure .I. 4 : Modes d'adsorption des inhibiteurs organiques sur une surface métallique : (1) Adsorption simple ; (2) Chélation de surface ; (3) Pontage de surface ; (4) Adsorption en multicouche.....	14

Chapitre II

Figure. II. 1 : Structure moléculaire de tétrazole.....	27
Figure. II. 2 : Types de tétrazole les plus envisagés.....	27
Figure. II. 3 : Utilisation du tétrazole en tant qu'isoptère.....	28
Figure. II. 4 : Exemple de tétrazoles utilisés comme isoptères acides carboxyliques.....	29
Figure. II. 5 : Composé bioactif contenant un dérivé tétrazole	30
Figure. II. 6 : Leptazol: Agent analeptique.....	30
Figure. II. 7 : Antiarythmiques.....	34
Figure. II. 8 : Agoniste Muscarinique.....	34
Figure. II. 9 : Antiallergie.....	34
Figure. II. 10 : Dérivés du tétrazole ayant une activité dans le Système Nerveux Central.....	34
Figure. II. 11 : Structure de deux tétrazoles antibactériens.....	35
Figure. II. 12 : Structure de tétrazole antifongique.....	36
Figure. II.13 : Structure des tétrazoles Anti-EV71 et anti-VIH.....	36
Figure. II. 14 : Structure de tétrazole anticancéreux.....	37

Figure. II. 15 : Quelques hétérocycles de tétrazoles inhibiteurs de corrosion.....	37
Figure. II. 16 : 5-(N, N-diméthylaminophényl)-1H-tétrazole 4-DTA sous forme d'un solide blanc.....	43
Figure. II. 17 : Spedtre RMN 1H de 5-(N,N-diméthylaminophényl) 1H-tétrazole 4-DTA.....	45
Figure. II. 18. : 4-DTA.....	45

Chapitre III

Figure. III. 1 : Structure moléculaire de 5-(N,N-diméthylaminophényl)-1H-tétrazole 4-DTA.....	54
Figure. III. 2 : Variation de la vitesse de corrosion et l'efficacité inhibitrice de l'acier XC38 dans HCl 1M sans et avec addition de 4-DTA à T= 30°C.....	56
Figure. III. 3 : Variation de la vitesse de corrosion et l'efficacité inhibitrice de l'acier XC38 dans HCl 1M sans et avec addition de 4-DTA à T= 40°C.....	57
Figure. III. 4 : Variation de l'efficacité inhibitrice de tétrazole 4-DTA à T= 30 °C et 40°C.....	58
Figure. III. 5 : Variation de vitesses de corrosion en fonction de temps d'immersion en absence et a présence de 4-DTA.....	59
Figure. III. 6 : Modèle de l'isotherme d'adsorption de Langmuir de l'acier dans HCl 1M à différentes concentrations en 4-DTA à T= 30°C.....	61
Figure. III. 7 : Modèle de l'isotherme d'adsorption de Langmuir de l'acier dans HCl 1M à différentes concentrations en 4-DTA à T= 40°C.....	62

Liste des schémas

Chapitre II

Schéma. II.1 : Structures de résonance des tétrazoles complètement conjugués.....	28
Schéma. II. 2 : Utilisation d'arylsulfonyltétrazoles dans la synthèse de déoxyribooligonucléotides.....	31
Schéma. II. 3 : Mécanisme de formation d'oligoribonucléotides qui utilise le 1H-tétrazole.....	31
Schéma. II. 4 : Exemple d'un sel de métal tetrazolate.....	32
Schéma.II.5 : Réaction avec les électrophiles.....	33
Schéma. II. 6 : Principaux types de formation de tétrazoles disubstitués.....	38
Schéma. II. 7 : Préparation de tétrazole à partir de nitrile.....	38
Schéma. II. 8 : Préparation de tétrazole par réaction multi composants.....	39
Schéma. II. 9 : Préparation de tétrazole à partir des oximes.....	39
Schéma. II. 10 : Préparation de tétrazole utilisant un catalyseur vert.....	39
Schéma. II. 11 : Préparation de tétrazole en présence de chlorure de zinc ($ZnCl_2$).....	40
Schéma. II. 12 :Préparation de tétrazoles par l'azoture de triméthylsilyle.....	41
Schéma. II. 13 :Synthèse de tétrazole sans catalyseur.....	41
Schéma. II. 14 : Synthèse de tétrazoles disubstitués par Micro onde.....	41
Schéma.II.15 : Synthèse de tétrazoles disubstitués par conversion des amides.....	41
Schéma.II.16 : Synthèse de tétrazoles disubstitués par Micro onde.....	42
Schéma. II. 17 : Synthèse des tétrazoles en présence de zéolite.....	42
Schéma. II. 18 : Plan générale de synthèse de tétrazole.....	43
Schéma. II. 19 :Synthèse de l'oxime	44
Schéma. II. 20 :Formation de tétrazol.....	44

Liste des abréviations

Abréviation	Signification
Cat	Catalyseur
4-DTA	5-(N,N-diméthylaminophényl)-1H-tétrazole
K_{ads}	Constante d'adsorption
K_{des}	Constante désorption
MEB	La microscopie électronique a balayage
Mw	Masse pondérale
MWI	Irradiation par micro-ondes
P	L'efficacité inhibitrice
R	Constant de gaz parfait
Ref	Reflux
RMN	Résonance magnétique nucléaire
Rt	Rendement
THF	Tetrahydrofurane
T_f	Température de fusion
V_{corr}	Vitesse de corrosion
V_{ads}	Vitesse d'adsorption
V_{des}	Vitesse désorption
XPS	Rayon X Spectrométrie photoélectronique
Δm	Perte de masse
Θ	Taux de recouvrement
DMF	N,N'-diméthylformamide
DMSO	Diméthyl sulfoxide
TBAF	Florure de tetra-butylammonium
DIAD	Diisopropyl azodicarboxylate
THF	Tétrahydrofurane
TMSN3	Azoyure de Trimethylsilyl
LUMO	L'orbitale moléculaire la plus basse en énergie non occupée
HOMO	L'orbitale moléculaire la plus haute en énergie occupée
Mmol	Millimole
$^{\circ}C$	L'orbitale moléculaire la plus basse en énergie non occupée
h	Heure
Min	Minute
M	Masse molaire
g	Gramme
ppm	Partie par milion

Sommaire

Introduction générale.....	1
----------------------------	---

Chapitre I

Etudes bibliographiques sur la corrosion et les méthodes de protections

I. 1. CORROSION.....	3
I. 1. 1. Définition.....	3
I. 1. 2. Différents types de corrosion.....	3
I. 1. 2. 1. Corrosion chimique	3
I. 1. 2. 2. Corrosion électrochimique.....	3
I. 1. 2. 3. Corrosion bactérienne (biocorrosion).....	4
I. 2. MORPHOLOGIE DE CORROSION.....	4
I. 2. 1. Corrosion uniforme.....	4
I. 2. 2. Corrosion localisée	4
I. 2. 2. 1. Corrosion par pique.....	4
I. 2. 2. 2. Corrosion intergranulaire.....	5
I. 2. 3. Corrosion par crevasse.....	5
I. 2. 4. Corrosion galvanique.....	5
I. 2. 5. Corrosion et dissolution sélective.....	5
I. 2. 6. Corrosion par frottement.....	5
I. 2. 7. Corrosion sous contrainte et fatigue-corrosion.....	6
I. 2. 8. Corrosion engendrée par les chlorures présents dans l'eau.....	6
I. 2. 9. Paramètres influant sur la corrosion par les eaux contenant des chlorures.....	6
I. 3. LUTTE CONTRE LA CORROSION.....	6
I. 4. LES INHIBITEURS DE CORROSION.....	7
I. 4. 1. Définition.....	7
I. 4. 2. Propriété.....	7

I. 4. 3. Les classes d'inhibiteurs.....	7
I. 4. 3. 1. Les inhibiteurs organiques.....	7
I. 4. 3. 2. Les inhibiteurs minéraux.....	8
I. 4. 3. 3. Mécanismes d'action électrochimique.....	8
I. 4. 3. 3. 1. Les inhibiteurs anodiques.....	8
I. 4. 3. 3. 2. Les inhibiteurs cathodiques.....	9
I. 4. 3. 3. 3. Les inhibiteurs mixtes.....	10
I. 4. 3. 4. Mécanisme d'action interfaciale.....	10
I. 5. FACTEURS DE CORROSION.....	11
I. 6. INHIBITION DE LA CORROSION EN MILIEU ACIDE.....	11
I. 6. 1. Type d'adsorption.....	12
I. 6. 1. 1. Adsorption physique.....	12
I. 6. 1. 2. Adsorption chimique.....	12
I. 6. 2. Structure moléculaire des inhibiteurs.....	13
I. 6. 3. Influence de la densité électronique.....	14
I. 6. 4. Influence de la concentration.....	15
I. 6. 4. 1. Isotherme de Langmuir.....	15
I. 6. 4. 2. Isotherme de Temkin.....	15
I. 6. 5. Des hétérocycles utilisés comme inhibiteurs de corrosion en milieu acide.....	16
I. 7. LES METHODES D'EVALUATION DE LA CORROSION.....	21
I. 7. 1. La gravimétrie.....	21
I. 7. 2. Méthodes électrochimiques.....	21
I. 7. 2. 1. Méthodes stationnaires : courbe de la polarisation.....	21
I. 7. 2. 2. Méthodes transitoires : la spectroscopie d'impédance électrochimique.....	21
I. 8. TECHNIQUES D'ANALYSES DE SURFACE.....	22
I. 8. 1. La spectroscopie des photo-électrons (XPS)	22
I. 8. 2. La microscopie électronique à balayage.....	22

I. 9. CONCLUSION.....	22
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....	23

Chapitre II

Etude bibliographique sur les Tétrazoles.

II.1.Introduction.....	27
II.2. Différentes structures de tétrazoles.....	27
II.3.Utilisation en chimie organique.....	28
II.3.1.Utilisation en chimie médicinale.....	28
II.3.2.Utilisation en synthèse organique.....	30
II.4.Propriétés chimiques et physiques des tétrazoles.....	32
II.4.1-Aromaticité.....	32
II.4.2.Acidité.....	32
II.4.3.Solubilité.....	32
II.4.4.Réactivité des Tétrazoles.....	32
II.4.5. Propriétés pharmaceutiques.....	33
II.5. Application des tétrazoles.....	35
II.5.1. Activités biologiques des tétrazoles.....	35
II.5.1.1. Activité antibactérienne.....	35
II.5.1.2. Activité antifongique.....	35
II.5.1.3. Activité antivirale.....	36
II.5. 1. 5. Activité anticorrosion.....	36
II.5.1.4. Activité anti-cancéreuse	36
II.6. Principales méthodes de synthèse.....	37
II.7. Préparation de tétrazole.....	38
II.7.1 Préparation de tétrazole à partir de nitriles.....	38
II.7.2. Préparation de tétrazole à partir d'oxime.....	39
II.7.3.Synthèse des tétrazoles à température ambiante.....	39

II.7.3. Quelques Synthèses récentes des tétrazoles.....	40
II.7.3.1. Synthèse des tétrazoles sans solvant.....	40
II.7.3.2. Synthèse en « One pot » de tétrazole sans catalyseur	40
II.7.3.3. Synthèse de tétrazoles dissubstitués.....	41
II.7.3.4. Synthèse de tétrazoles dissubstitués par conversion des amides.....	41
II.7.3.5. Synthèse des tétrazoles en présence de zéolite.....	42
II.8 Synthèse de 4-DTA.....	42
II.8.1 Introduction.....	42
II.8.1 Mode opératoire.....	43
II.8.1 Mécanisme réactionnel	44
II .8. 2. Résultats spectraux.....	45
II.9.Conclusion.....	46
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....	47

Chapitre III

Application des tétrazoles à l'inhibition de la corrosion.

III. 1. Introduction.....	53
III. 2. Matériels et conditions expérimentales.....	53
III. 2. 1. Système électrochimique.....	53
III. 2. 2. Inhibiteurs testé.....	54
III. 2. 3. Préparation des échantillons d'acier et la solution corrosive.....	54
III. 3. Résultats et discussions.....	54
III. 3. 1. Effet de la concentration de 4-DTA.....	54
III. 3. 2. L'influence de la température sur le comportement des inhibiteurs.....	56
III. 3. 3. Effet du temps d'immersion sur l'efficacité inhibitrice de 4-DTA.....	58
III. 4. Etude thermodynamique et isothermes d'adsorption.....	60
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....	64
Conclusion générale.....	66

INTRODUCTION
GÉNÉRALE

Introduction générale

Dans notre vie quotidienne, nous rencontrons des nombreux phénomènes indésirables, parmi eux la corrosion ; qui est résulte d'une action chimique et/ou physique d'un métal ou alliage avec son environnement. Les conséquences sont importantes dans divers domaines et en particulier dans l'industrie : arrêt de production, remplacement des pièces corrodées, accidents graves et risques de pollutions ; sont des événements fréquents avec parfois de lourdes incidences économique.

Les installations et équipements industriels susceptibles de se corroder peuvent être conçus et réalisés en tenant compte des traitements anticorrosion disponibles. Différents traitements contre la corrosion sont connus et applicables à des installations existantes. Cependant l'utilisation des plusieurs métaux différents (ferreux et non ferreux).et l'interdiction d'inhibiteurs toxiques (chromate, nitrite...etc.) compliquent la mise en œuvre de traitements anticorrosion efficaces et justifient donc la recherche de nouveaux moyens de protection.

En matière de protection, Il existe de nombreux composés organiques d'être utilisés comme inhibiteurs de corrosion. A partir d'une molécule « mère » possèdent une certaine efficacité, il est toujours possible de synthétiser des composés ou complexes dans le but soit d'améliorer l'efficacité inhibitrice ou contrôler la corrosion du matériau dans son environnement. En effet, les inhibiteurs organiques peuvent jouer ce rôle dans le milieu corrosif, ces derniers lorsque ils sont ajoutés en faible quantité au milieu peuvent diminuer la vitesse corrosion ou même arrêter la corrosion des matériaux. Ils peuvent être utilisés soit pour une protection permanent de la pièce (L'installation requiert alors une attention scrupuleuse), soit pour une protection temporaire, Notamment lorsque la pièce est particulièrement sensible à la corrosion ou lorsqu'elle est exposée à un milieu très agressif. Les composés synthétisés et testés comme inhibiteurs dans ce travail rentrent dans le cadre de cette dernière catégorie.

Les inhibiteurs présentent l'originalité d'être la seule méthode d'intervention à partir du milieu corrosif, ce qui en fait une moyenne de contrôle de la corrosion facile à mettre en œuvre et peu onéreuse. Les nombreuses études consacrées, depuis une cinquantaine d'années, à cette méthode d'inhibition de la corrosion, ont abouti à proposer des produits ou des mélanges de produits précis correspondant à des systèmes de corrosion métal/milieu bien déterminer. Chaque cas de corrosion reste cependant un cas particulier, et il est nécessaire de

connaître le mode d'action des molécules inhibitrices, leurs limites d'utilisation et leurs toxicités, afin de pouvoir les employer avec une marge suffisante de sécurité.

Les normes internationales concernant les rejets industriels étant de plus en plus sévères en termes d'écologie, la mise au point d'inhibiteurs de corrosion écologiques, éco-compatibles et biodégradables devient de nos jours, un enjeu important. Les inhibiteurs inorganiques classiques ont un taux de toxicité très élevés ce qui limite leur utilisation comme inhibiteurs de la corrosion, sauf dans des cas bien précis; c'est pour quoi les recherches actuelles s'orientent de plus en plus vers l'élaboration de nouvelles molécules organiques de faible toxicité, stables à hautes températures (200-300°C) et résistante à l'oxydation. L'inhibition de la corrosion au moyen de ces composés organiques résulte de leur adsorption à la surface du métal. Le processus d'adsorption peut être décrit par deux formes principales d'interactions, 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 de l'inhibiteur et le type d'électrolyte.

D'une manière générale, ce travail est subdivisé en trois chapitres ;

Chapitre I : Donne une bibliographie sur les phénomènes de corrosion, les procédés de protections contre la corrosion, ainsi que les méthodes utilisées pour étudier la corrosion en milieu acide.

Chapitre II : Présente synthèse bibliographique sur les tétrazoles, leurs propriétés et leurs applications. Le chapitre présente aussi les méthodes de synthèse des tétrazoles et leurs utilisations en tant que inhibiteurs de la corrosion de l'acier en milieu acide.

Chapitre III : Est consacré à l'étude expérimentale de l'inhibition de la corrosion d'un acier en milieu acide chlorhydrique par le dérivé tétrazolique synthétisé par réaction de cycloaddition dipolaire.

CHAPITRE I:
ETUDES
BIBLIOGRAPHIQUES SUR
LA CORROSION ET LES
MÉTHODES DE
PROTECTION

I. 1. CORROSION

I. 1. 1. Définition :

La corrosion est définie comme étant l'interaction physico-chimique entre un métal et son milieu environnant entraînant des modifications dans les propriétés du métal et souvent une dégradation fonctionnelle du métal lui-même. Une autre définition, considère que ce phénomène n'est autre que le retour des métaux et alliage à leurs états naturels de minerais. En tous cas quelle que soit la définition adoptée, la corrosion est une dégradation. Selon le milieu, la corrosion est dite sèche quand elle apparaît dans les environnements gazeux et humide, lorsqu'elle a lieu dans les électrolytes liquides [1,2].

I. 1. 2. Différents types de corrosion :

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 (bio corrosion).

I. 2. 1. Corrosion chimique :

La corrosion chimique est généralement connue comme la corrosion ne fait pas intervenir le passage d'un courant électrique entre le solide et le gaz et/ou liquide. Il s'agit d'une réaction hétérogène entre une phase solide, et une phase gazeuse ou liquide. Dans le cas où le réactif est gazeux (c'est le cas de l'oxygène qui a été le plus étudié), apparaît un phénomène de la corrosion sèche. Si le réactif est un liquide, il se produit une attaque du métal avec formation d'un produit de corrosion à sa surface même [3].

I. 1. 2. 2. Corrosion électrochimique :

C'est la corrosion où les zones qui constituent les anodes sont attaquées, lorsqu'il existe un courant électrique circule entre anodes et cathodes [3]. Ce type de corrosion peut être causé par l'hétérogénéité soit dans le métal, soit dans le réactif. L'existence de l'hétérogénéité détermine la formation d'une pile électrique. Les métaux ne sont en générale pas monophasés. Lorsqu'ils sont plongé dans un réactif, il sont donc le plus souvent le siège d'une corrosion électrochimique.

I. 1. 2. 3. Corrosion bactérienne (bio corrosion) :

Elle peut être définie comme le secteur de la corrosion dans lequel les processus sont accélérés par de micro-organismes sans modification du phénomène électrochimique de base. La plupart des cas de bio corrosion se produisent sous les biofilms et peuvent prendre diverses formes en termes de matériaux et de micro-organismes impliqués [4].

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:

- ✓ Applications de revêtements,
- ✓ Emploi d'alliage passivable,
- ✓ Protection par inhibition.

I. 2. MORPHOLOGIE DE CORROSION :

I. 2. 1. Corrosion uniforme :

Il se traduit par une réaction chimique ou électrochimique qui se produit uniformément sur toute la surface considérée, appelée aussi corrosion généralisée. Elle survient dans le cas d'un environnement homogène (la température, de pression ou de concentration sont ont les mêmes valeurs sur le long de l'interface) et lorsque le métal lui-même présente vis-à-vis de cet environnement un comportement suffisamment homogène. La corrosion uniforme ou généralisée se manifeste avec la même vitesse en tous les points du métal entraînant une diminution régulière de l'épaisseur de celui-ci ou simplement un changement de coloration (ternissement) [5].

I. 2. 2. Corrosion localisée :

Ce terme implique que des parties spécifiques d'une surface exposée se corrodent dans un électrolyte approprié. Cette forme de corrosion est plus difficile à contrôler que la corrosion généralisée [6].

I. 2. 2. 1. Corrosion par piqure :

Dans certaines conditions d'environnement, les métaux et alliages protégés par un film passif peuvent subir une attaque par piqûration, lorsqu'il se produit une rupture localisée du

film. Ces piqures se localisent en certains points de la surface métallique, elles développent de façon insidieuse et s'auto propagent : au fond de la cavité créée, l'hydrolyse des ions métalliques dissous entraîne une augmentation du degré d'acidité, ce qui entretient le phénomène de corrosion [5].

I. 2. 2. Corrosion inter granulaire :

C'est une attaque sélective aux joints de grains, par suite d'hétérogénéités locales : appauvrissement de l'un des constituants ou au contraire, enrichissement par suite de précipitation lors d'un traitement thermique par exemple. Il a alors création de piles locales avec dissolution des zones anodiques [5].

I. 2. 3. Corrosion par crevasse :

Appelée aussi corrosion caverneuse, elle est due à une différence d'accessibilité de l'oxygène entre deux zones d'une structure métallique. Il y a alors une attaque des parties métalliques les moins accessibles à l'oxygène [5]. La corrosion caverneuse la plus typique se produit sur les matériaux qui sont passivés préalablement, ou des matériaux qui peuvent facilement être passivés (acier inoxydable, aluminium, alliages d'acier non allié ou faiblement allié dans des milieux plus ou moins alcaline, etc.), lorsque ces matériaux sont exposés à des espèces agressifs (par exemple chlorures) qui peuvent conduire à une rupture locale de la couche d'oxyde de surface [7].

I. 2. 4. Corrosion galvanique :

Il s'agit de l'attaque préférentielle de la phase la moins noble d'un alliage comportant deux phases ou de la corrosion pouvant exister entre au moins deux matériaux métalliques placés dans le même environnement. Il y a formation d'une pile. En cas de couplage, plus les métaux en présence sont éloignés sur l'échelle galvanique, plus la pile formée dispose d'énergie pour provoquer les transformations. Les phénomènes de corrosion sont amplifiés à la fois dans la cinétique de dégradation et dans la génération d'ions dans le milieu biologique [7].

I. 2. 5. Corrosion et dissolution sélective :

C'est l'oxydation d'un composant de l'alliage, conduisant à la formation d'une structure métallique poreuse [5].

I. 2. 6. Corrosion par frottement :

C'est la détérioration qui se produit à l'interface entre des surfaces en contact, suite à la conjugaison de la corrosion et d'un faible glissement réciproque des deux surfaces.

I. 2. 7. Corrosion sous contrainte et fatigue-corrosion :

C'est une fissuration du métal qui résulte de l'action commune d'une contrainte mécanique (force de traction) et d'une réaction électrochimique. La corrosion sous l'effet de la fatigue est due à l'application répétée des contraintes.

I. 2. 8. Corrosion engendrée par les chlorures présents dans l'eau :

La présence dans l'eau de sels dissous constitués de chlorures comme NaCl, MgCl, CaCl₂ peut conduire pour les métaux aux phénomènes de corrosion localisée sous forme de piqures, crevasses, fissuration sous contrainte par attaque de leur film passif. Ce phénomène de corrosion peut également se rencontrer à l'extérieur des équipements et pipelines en aciers inoxydables calorifugés : la pénétration d'eau chargée en chlorure à l'interface acier inoxydable-calorifuge peut conduire à des percements [4].

I. 2. 9. Paramètres influant sur la corrosion par les eaux contenant des chlorures :

Les principaux paramètres qui affectent ces corrosions localisées des aciers inoxydables sont [4]:

- ✓ La concentration en ion chlorure, l'acidité et la température de l'eau ;
- ✓ Les conditions hydrodynamiques de faible vitesse de circulation sont aggravantes car elles favorisent la fixation des ions chlorures sur la couche passive. À l'opposé, de fortes vitesses sont bénéfiques ;
- ✓ La présence de l'oxygène dissous dans l'eau favorise ces corrosions localisées ;
- ✓ La composition métallurgique est un paramètre permettant d'améliorer la résistance des aciers inoxydables car la teneur élevée en chrome, molybdène et azote, en renforçant la couche de passivation et améliore la résistance à la corrosion par piqure et crevasses.

I. 3. LUTTE CONTRE LA CORROSION :

Le coût occasionné par la dégradation annuelle des matériaux, a provoqué la mise en œuvre de méthodes de protection. Ces dernières visent une économie de matière et d'énergie auxquelles s'ajoutent de nombreuses contraintes, non pollution notamment. Toute solution efficace et durable ne peut être qu'un compromis tenant compte de l'ensemble de ces facteurs, notamment des contraintes économiques et scientifiques.

En matière de protection contre la corrosion, il est possible d'agir sur le matériau lui-même (choix judicieux, forme adaptée, contraintes en fonction des applications, ...), sur la surface du matériau (revêtement, peinture, tout type de traitement de surface,...) ou sur l'environnement avec lequel le matériau est en contact (inhibiteur de corrosion). La diminution de l'agressivité du milieu, par adjonction d'inhibiteurs, connaît, une large

application industrielle, spécialement dans l'industrie de décapage et de détartrage, la stimulation des puits de pétrole et les circuits fermés. C'est un procédé facile à réaliser et souvent acceptable sur le plan de revient. Cependant des conditions d'application abusives peuvent entraîner des conséquences dangereuses.

I. 4. LES INHIBITEURS DE CORROSION :

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

I. 4. 1. Définition :

La définition d'un inhibiteur de corrosion n'est pas unique, néanmoins celle retenue par la National Association of Corrosion Engineers (NACE) est la suivante : un inhibiteur est une substance chimique qui retarde la corrosion lorsqu'il est ajoutée à un environnement en faible concentration [8].

I. 4. 2. Propriétés :

D'une manière générale, un inhibiteur doit:

- ✓ Abaisser la vitesse de corrosion d'un métal, sans en affecter les caractéristiques physicochimiques, en particulier la résistance mécanique,
- ✓ Etre stable en présence des autres constituants du milieu, en particulier vis-à-vis des oxydants.
- ✓ Etre stable aux températures d'utilisations.
- ✓ Etre efficace à faible concentration.
- ✓ Etre compatible avec les normes de non-toxicité.
- ✓ Etre peu onéreux [9].

I. 4. 3. Les classes d'inhibiteurs :

Il existe plusieurs possibilités de classer les inhibiteurs, celles-ci distinguant les unes autres de diverses manières :

- ✓ La formation des produits (inhibiteurs organiques ou minéraux),
- ✓ Les mécanismes d'action électrochimique (inhibiteurs cathodique, anodique ou mixtes),
- ✓ Le mécanisme d'interface et principe d'action (adsorption, précipitation ou passivation).

I. 4. 3. 1. Les inhibiteurs organiques :

Les molécules organiques sont promises à un développement plus que certain en termes d'inhibiteur de corrosion : leur utilisation est actuellement préférée à celle inhibiteurs inorganiques pour des raisons d'écotoxicité essentiellement. Les inhibiteurs organiques sont

généralement constitués de sous-produits de l'industrie pétrolière [10]. Ils possèdent au moins un centre actif susceptible d'échanger des électrons avec le métal, tel l'azote, oxygène, phosphore ou le soufre. Les groupes fonctionnels usuels, permettant leur fixation sur le métal, sont les suivants ($-NH_2$, $-SH$, $-OH$, $-COOH$,...).

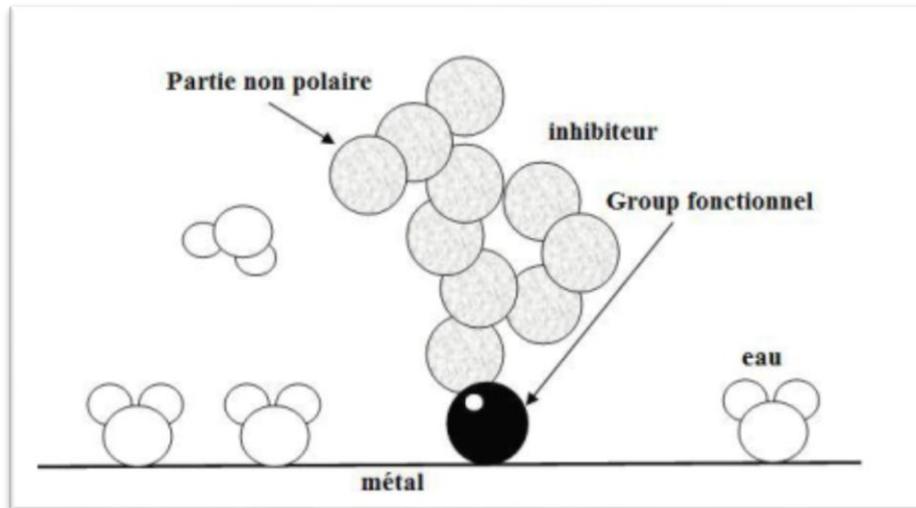


Figure I. 1. Adsorption d'inhibiteur organique en milieu aqueux

I. 4. 3. 2. Les inhibiteurs minéraux :

Ces inhibiteurs sont souvent utilisés en milieu proche de la neutralité, voir en milieu alcalin, et plus rarement en milieu acide. Les produits se dissocient en solution et ce sont leurs produits de dissociation qui assurent les phénomènes d'inhibition (anions ou cations). Les principaux anions inhibiteurs sont les oxo-anions de type XO_4 tels les chromates, molybdates, phosphates, silicates,... . Les cations sont essentiellement Ca^{2+} et Zn^{2+} et ceux qui forment des sels insolubles avec certains anions tels que l'hydroxyle OH^- . L'utilisation des inhibiteurs minéraux reste à ce jour limitée, car la plupart des composés efficaces présentent un côté néfaste pour l'environnement.

I. 4. 3. 3. Mécanismes d'action électrochimique

I. 4. 3. 3. 1. Les inhibiteurs anodiques

Les inhibiteurs anodiques sont très nombreux. Ce sont des substances inorganiques comme les ortho phosphates, silicates, chromates. Leur mode d'action consiste à élever la valeur du potentiel de corrosion du matériau afin de l'amener à une valeur pour laquelle il y a formation d'un film passif protecteur sur l'anode. Même si les inhibiteurs anodiques sont très efficaces et souvent utilisés, ils ont généralement une propriété indésirable: si la teneur en inhibiteur est/ou devient progressivement abaissée, la surface métallique n'est plus entièrement couverte, et elle fonctionne comme anode, obtenant ainsi une combinaison

dangereuse, une petite anode et une grande cathode, conduisant à la corrosion par piqûres.

Dans ce cas, l'inhibiteur fait plus de mal que de bien. C'est pour ça que les inhibiteurs anodiques sont souvent désignés comme dangereux. L'ion benzoate semble être une exception, parce qu'une très faible concentration d'inhibiteur entraîne seulement la corrosion généralisée [11].

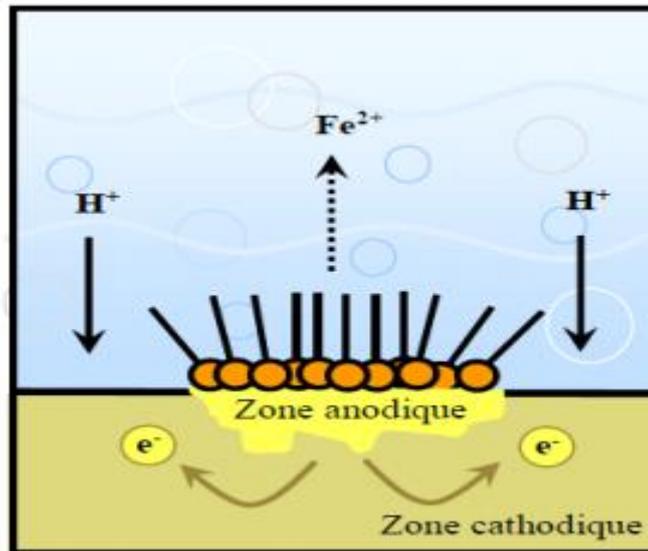


Figure I. 2. Formation des couches barrières anodiques interférant avec les réactions électrochimiques, dans le cas d'une étude en milieu acide .

I. 4. 3. 3. 2. Les inhibiteurs cathodiques :

L'action de ces inhibiteurs se traduit par une diminution de la vitesse de la réaction cathodique et donc par un déplacement du potentiel de corrosion vers des valeurs moins nobles. Ce sont généralement des cations qui peuvent migrer vers la surface cathodique, où ils précipitent sous formes de sels basiques ou d'hydroxydes, formant des films adhérents et compacts. Les inhibiteurs cathodiques incluent des combinaisons de zinc, de nickel, de magnésium, des phosphates alcalins [11].

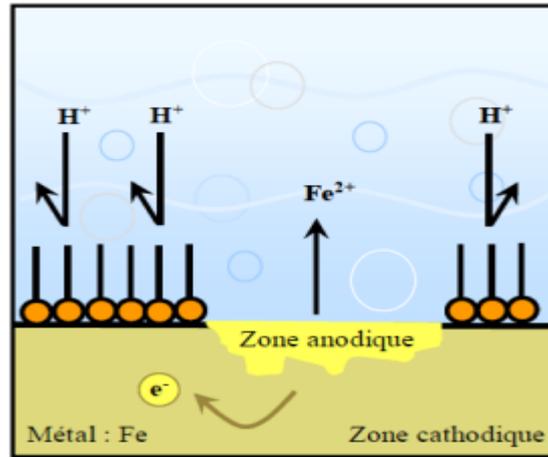


Figure I. 3. Formation des couches barrières cathodiques interférant avec les réactions électrochimiques, dans le cas d'une étude en milieu acide .

I. 3. 3. 3. Les inhibiteurs mixtes :

L'ajout simultané de deux inhibiteurs peut donner comme résultat la croissance d'effet inhibiteur et il peut aussi éliminer aux faibles concentrations le risque à la corrosion par piqûres. Un tel inhibiteur consiste souvent en une combinaison d'agent oxydant, comme le nitrate ou les chromates et un non oxydé, mais qui précipite comme ortho phosphate ou silicate. Des exemples de tels inhibiteurs sont: le mélange nitrate + benzoate, qui est l'inhibiteur le plus répandu et efficace pour les radiateurs de l'automobile et un autre exemple est un ortho phosphate de chromate, qui est très efficace même en eau salée. Dans d'autres cas, l'inhibiteur mixte est un mélange entre un inhibiteur cathodique et un inhibiteur anodique, tels que les poly phosphates.

I. 4. 3. 4. Mécanisme d'action inter faciale :

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 électro actives (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 le mécanisme d'action l'inhibiteur par:

- ✓ L'interposition d'une barrière entre le métal et le milieu corrosif. L'adsorption du composé à la surface sera primordiale [12].
- ✓ L'ajout des composés qui augmentent le pH près de la surface métallique favorisent la passivation dans certains cas en diminuant ainsi la vitesse de corrosion,
- ✓ La formation de films superficiels par précipitation de sels minéraux ou de complexes organiques peu solubles [13-15]. Ces films réduisent l'accessibilité de la surface vis-à-vis de l'électrolyte et ils bloquent partiellement la dissolution anodique [16].

I. 5. FACTEURS DE CORROSION :

Les phénomènes de la corrosion dépendent d'un grand nombre de facteurs dont les principaux sont les suivants :

- ✓ Facteurs du milieu corrosif : concentration du réactif, teneur en oxygène et pH du milieu.
- ✓ Facteurs métallurgiques : composition de l'alliage, traitement thermique et mécanique.
- ✓ Facteurs définissant les conditions d'emploi : l'état de surface, forme de pièces, type d'inhibiteur et procédés d'assemblage.
- ✓ Facteurs dépendant du temps : vieillissement, tensions mécaniques et modification des revêtements protecteurs [17, 18].

I. 6. INHIBITION DE LA CORROSION 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 de corrosion. 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 [19], 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 d'une 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 (MEB) et la spectroscopie des photoélectrons (XPS).

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. 6. 1. Type d'adsorption :

L'adsorption des composés organiques peut être décrite par deux principaux types d'interaction à savoir l'adsorption physique et l'adsorption chimique. 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 [20].

I. 6. 1. 1. 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) [21].

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 [22] 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 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 [23].

I. 6. 1. 2. Adsorption chimique :

L'adsorption chimique (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. 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 π . Le transfert est, par ailleurs, favorisé par la présence d'hétéroatomes avec des paires libres d'électrons.

I. 6. 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 [24-43].

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 (Figure. I. 4) [44]. Parmi les autres paramètres structuraux pouvant influencer l'efficacité des inhibiteurs, on peut citer : (l'aire moléculaire de l'inhibiteur, le poids moléculaire, la configuration moléculaire, descripteurs de la molécule, à savoir l'énergie HOMO, l'énergie LUMO et moment dipolaire μ ...) [45-47].

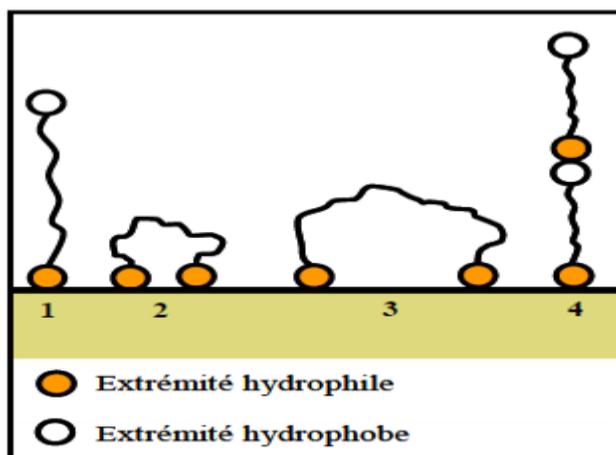
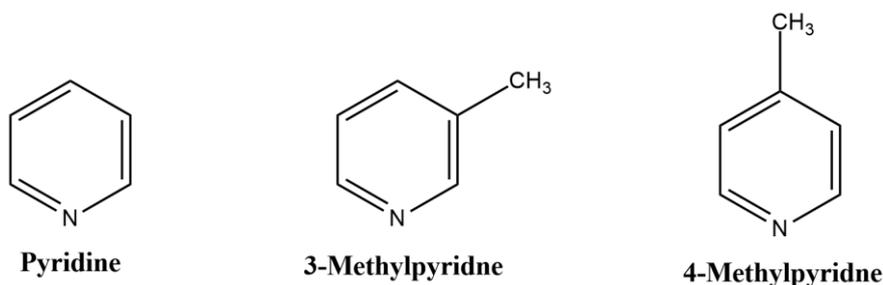


Figure I. 4. Modes d'adsorption des inhibiteurs organiques sur une surface métallique : (1) Adsorption simple ; (2) Chélation de surface ; (3) Pontage de surface ; (4) Adsorption en multicouche.

I. 6. 3. Influence de la densité électronique :

L'inhibition de la corrosion 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 [48, 49]. Elle augmente dans le sens suivant: $O < N < S < Se < P$. 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 électro-donneur). Le pouvoir inhibiteur des dérivés de la pyridine augmente donc dans l'ordre suivant [48]:



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 [49]. Par ailleurs, d'autres facteurs, et plus particulièrement les 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. 6. 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:

I. 6. 4. 1. Isotherme de Langmuir :

Le modèle de LANGMUIR suppose qu'il existe à la surface un nombre fixe de sites. Chacun de ces sites ne peut adsorber qu'une seule particule. De plus, comme on néglige les interactions entre particules adsorbées, l'énergie d'adsorption est constante [50]. 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.

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

$$\frac{\theta}{1-\theta} = \frac{K_{ads}}{K_{des}} KC_{inh} \quad (4)$$

$$K = \frac{K_{ads}}{K_{des}} \quad (5)$$

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

$$\theta = \frac{KC_{inh}}{1+KC_{inh}} \quad (6)$$

Le réarrangement de l'équation (6) donne :

$$\frac{C}{\theta} = \frac{1}{K} + C_{inh} \quad (7)$$

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

I. 6. 4. 2. Isotherme de Temkin :

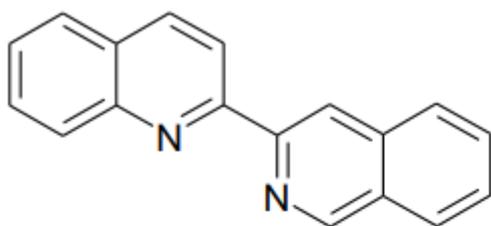
L'énergie libre d'adsorption de l'adsorbat est une fonction linéaire du taux de recouvrement θ , les constantes de vitesse chimiques sont fonction de θ . Il y a attraction ou répulsion entre espèces adsorbées à la surface. L'équation de l'isotherme de TEMKIN est:

$$KC_{inh} = \frac{\exp(a\theta)-1}{1-\exp[-a(1-\theta)]} \quad (8)$$

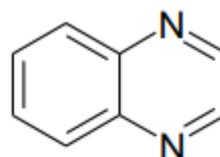
Où a est une constante d'interaction entre particules adsorbées, K désigne le coefficient d'adsorption et C_{inh} la concentration de l'inhibiteur dans l'électrolyte.

I. 6. 5. Des hétérocycles utilisés comme inhibiteurs de corrosion en milieu acide :

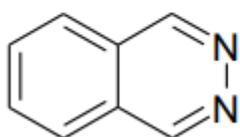
Dans un nombre important d'articles, de revues et d'ouvrages, il a été évoqué l'utilisation des composés hétérocycliques comme inhibiteurs de corrosion des métaux en milieu acide [50-55]. Parmi les travaux les plus synthétiques, nous allons décrire d'une façon succincte des travaux récents, traitant particulièrement, le domaine de la protection du fer et de l'acier contre la corrosion en milieu acide par des composés hétérocycliques [56-62]. L'influence de quelques composés hétérocycliques ; contenant des hétéroatomes (N, S, O.); sur la corrosion de l'acier en milieu acide chlorhydrique 1M a été étudiée par de nombreux auteurs dans le but d'établir une corrélation entre la structure moléculaire et l'efficacité inhibitrice en utilisant la 2-bis-quinoline 1, la quinoxaline 2, la phthalazine 3 et la 2-mercaptopyrimidine 4 [64]. Ces substances ont montré de bonnes efficacités inhibitrices (80-90 %) dans un domaine de température de 25 à 60 °C.



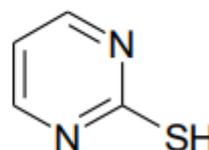
1



2

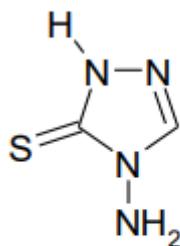


3

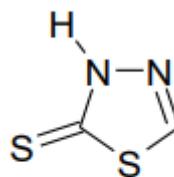


4

L'effet du 4-amino 3-thio 1,2,4-triazoline 5 et du 2-amino 5-thio 1,3,4-thiadiazole 6 sur l'inhibition de la corrosion de l'acier en milieu H_2SO_4 3 M a été étudié par Osman et coll. [65]. La présence d'un atome supplémentaire de soufre dans le composé 2 augmente notablement son efficacité inhibitrice.

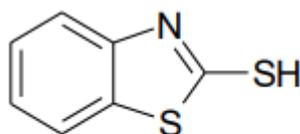


5

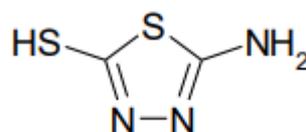


6

Chaudhary et coll. [66] ont étudié l'effet du 2-mercapto benzothiazole 7 et du 2-amino 5-mercapto 1,3,4-thiadiazole 8 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.

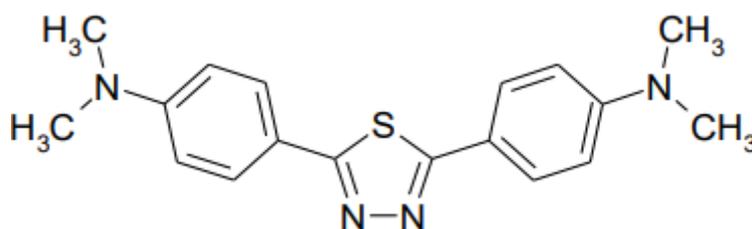


7



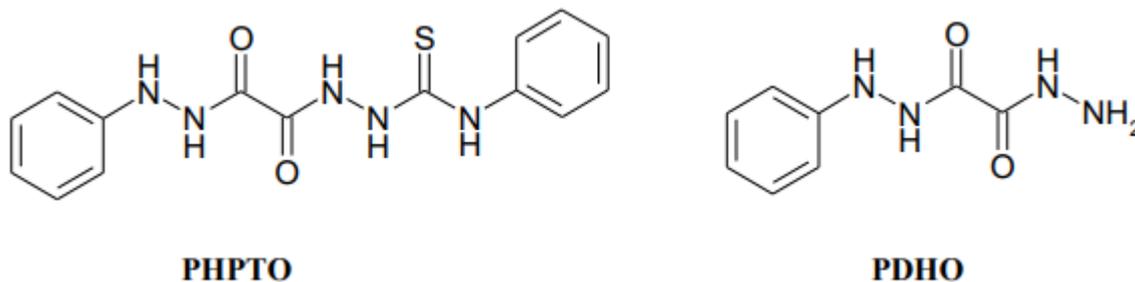
8

Bentiss et coll. [67] 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.

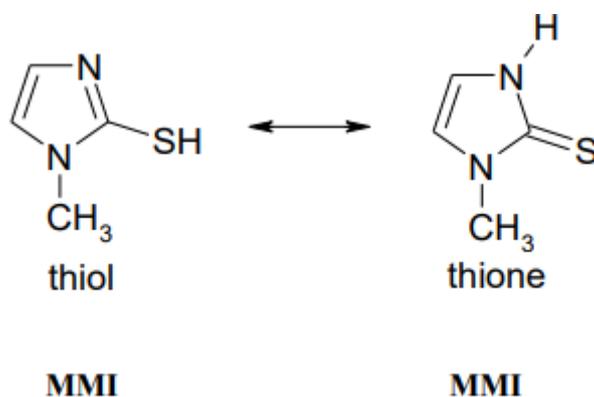


Larabi et coll. ont consacré leur études à la synthèse et l'étude de l'effet d'inhibition du N-phénylhydrazide-N'-phénylthioisemcarbazine oxalique (PHPTO) et du

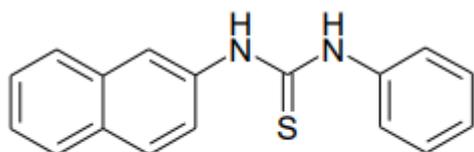
Nphényldihydrazide oxalique (PDHO) vis-à-vis de la corrosion d'un acier doux dans HCl 1M et du cuivre dans HNO₃ 1M [68, 69]. Les mêmes chercheurs ont étudié l'effet de synergie entre les ions iodure et le poly (4-vinylpyridine) sur la corrosion de l'acier doux dans H₂SO₄ 0,5M et HCl 1M [70, 71].



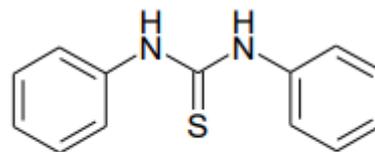
Benali et coll. ont étudié l'influence du 2-Mercapto 1-méthyl imidazole (MMI) sur le taux d'inhibition de la corrosion de l'acier XC38 dans deux milieux ; H₂SO₄ 0,5M et HClO₄ 1M [72, 73] et du cuivre dans H₂SO₄ 0,5M et HCl 1M [74, 75]. On a aussi étudié l'effet du MMI sur la corrosion de l'acier doux a été également étudié en milieu HCl 5% [76]. En effet le pouvoir inhibiteur du MMI a été étudié par la méthode de 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 électrochimique.



Les mêmes chercheurs ont synthétisé et étudié l'efficacité inhibitrice de deux composés [77-79] : N-naphtyl N'-phénylthiourée (NPTU) et le N,N'-diphénylthiourée (DPTU) vis-à-vis la corrosion d'un acier laminé à froid dans le H₂SO₄ 0,5M et le HClO₄ 1M par la méthode gravimétrique, la polarisation potentiodynamique et la spectroscopie d'impédance électrochimique.



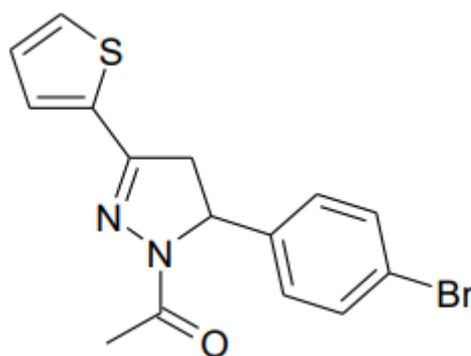
NPTU



DPTU

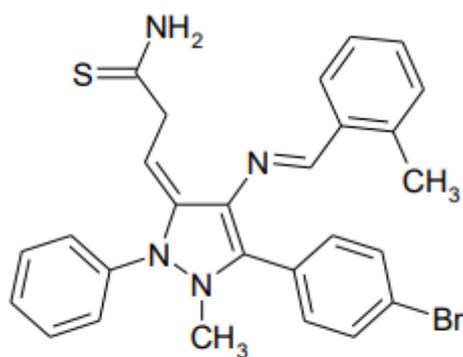
Leurs résultats ont révélé que l'efficacité inhibitrice du NPTU et DPTU augmente avec l'augmentation de la concentration en inhibiteur. Le NPTU présente un caractère d'inhibition mixte dans H_2SO_4 0,5 M et $HClO_4$ 1M tandis que le DPTU présente un caractère nettement anodique dans les deux milieux. L'étude comparative des deux composés montre que le NPTU le meilleur inhibiteur vis-à-vis de la corrosion de l'acier laminé à froid que ce soit dans H_2SO_4 0,5 M ou dans $HClO_4$ 1M. L'efficacité inhibitrice du NPTU augmente avec la température et à partir des valeurs des énergies d'activation ils ont montré que le NPTU est adsorbé chimiquement à la surface du métal.

L'efficacité inhibitrice de quelques composés organiques hétérocycliques de type pyrazoliques, à savoir, 1-acetyl-4, 5-dihydro-5-Bromophenyl-3-(thiophen-2yl) pyrazole sur l'inhibition de la corrosion de l'acier en milieu acide sulfurique H_2SO_4 1M et chlorhydrique HCl 1M, a été étudiée. En effet ce composé inhibe la corrosion à faible concentration et le pouvoir inhibiteur obtenu en milieu sulfurique (83%, H_2SO_4) et plus élevé que celui trouvé en solution chlorhydrique (66%, HCl) pour la même concentration en inhibiteur à $T=28^\circ C$. Le pyrazole agit par adsorption à la surface de l'acier selon l'isotherme de Langmuir. Cette étude a été réalisée en utilisant la méthode gravimétrique et les courbes de polarisation [80].



Autres chercheur ont étudié l'effet d'un dérivé pyrazolique contenant l'entité thiol (SH), à savoir, le 2-(1-methyl-4-((E)-(2-methylbenzylidene)amino)-2-phenyl-1Hpyrazol-3(2H)-ylidene)-hydrazine ecarbothioamide (HCB) sur la corrosion de l'acier doux en milieu acide chlorhydrique à 1M en utilisant la méthode électrochimique [81]. L'étude a montré que

ce composé est un bon inhibiteur vis-à-vis de la corrosion de l'acier dans le HCl. L'efficacité inhibitrice obtenue est de l'ordre 96% à $0.5 \times 10^{-3} \text{M}$ pour $T=30^\circ\text{C}$. Les mesures électrochimiques révèlent que ce composé agit comme un inhibiteur mixte. L'adsorption de cet inhibiteur obéit à l'isotherme d'adsorption de Langmuir .



HCB

I. 7. LES METHODES D'EVALUATION DE LA CORROSION :

I. 7. 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 Δm subie par un échantillon de surface S , pendant le temps t d'immersion dans une solution corrosive maintenue à température constante. La vitesse de corrosion est donnée par la relation suivante:

$$V_{corr} = \frac{\Delta m}{S.t} \quad (9)$$

V_{corr} peut être exprimé en $mg.Cm^{-1}.h^{-1}$

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

$$P(\%) = \frac{V_{corr} - V_{inh}}{V_{corr}} \times 100 \quad (10)$$

Où V_{corr} et V_{inh} sont les vitesses de corrosion dans la solution sans et avec inhibiteur .

I. 7. 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. 7. 2. 1. Méthodes stationnaires : courbe de la 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. 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, le potentiel de corrosion, les pentes de Tafel, la résistance de polarisation et les courants limites de diffusion.

I. 7. 2. 2. Méthodes transitoires : la spectroscopie d'impédance électrochimique

Les méthodes non stationnaires peuvent être classées en deux catégories à savoir: la méthode de perturbation de grande amplitude (voltamétrie cyclique) et la méthode de faible amplitude (impédancemétrie électrochimique). 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.

II. TECHNIQUES D'ANALYSES DE SURFACE

Il existe plusieurs méthodes permettant l'analyse de la surface d'un matériau. On peut citer deux techniques couramment utilisées.

II. 1. La spectroscopie des photo-électrons (XPS)

La spectroscopie des photoélectrons (XPS) (X-ray Photoelectron Spectroscopy) ou (ESCA) (Electron Spectroscopy for Chemical Analysis) 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. Son principe est basé l'exploite de l'effet photoélectrique découvert par Einstein. La spectroscopie des photoélectrons consiste donc à mesurer l'énergie cinétique des photoélectrons émis par le matériau irradié par un faisceau de RX.

II. 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. Son principe de travail 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.

III. CONCLUSION

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

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] E. Bardal; corrosion and protection; Springer (2004) 5.
- [2] B. Normad, B. Balland ; prévention et lutte contre la corrosion une approche scientifique et technique; presses polytechniques. (2004). 2.
- [3] J. Bernard, A. Michel, J. Philibert, J. Talbot, Métallurgie Générale, 2ème Edition, Masson, Paris, 1991.
- [4] R. François, Corrosion et dégradation des matériaux métalliques Compréhension des phénomènes et applications dans l'industrie pétrolière et des procédés, IFP Publications, Editions Technip, 2009.
- [5] B. Grosogeat, P. Colon, La Corrosion, Support de Cours (Version PDF), Société Francophone de Biomatériaux Dentaires, 2009-2010.
- [6] S.C. Dexter, Localized Corrosion, in Corrosion, ASM International, Vol. 13, 1987.
- [7] N. Perez, Electrochemistry and corrosion science, Kluwer Academic Publishers New York, Boston, Dordrecht, London, Moscow, 2004.
- [8] Nace Glossary of Corrosion Terms. Materials Protection, 4 (1965) 79.
- [9] K. Rahmouni, Thèse de doctorat, Université Pierre et Marie CURIE. Paris VI. Déc (2005).
- [10] C. Fiaud, C.Lemaitre, N.Pebere, Inhibiteurs de corrosion, In : G. Beranger, H. Mazille, Corrosion et anticorrosion (pratique industrielle), Mécanique et ingénierie des Matériaux, Lavoisier, Paris, Hermès Science Publications, 2002, pp.245-266.
- [11] F. Constantin, Étude de l'efficacité d'inhibiteurs de corrosion utilisés dans liquides de refroidissement, Thèse de doctorat en cotutelle Franco-Roumaine, 2011.
- [12] D. Landolt. Corrosion et chimie de surfaces des métaux. Presses polytechniques et Universitaires Romandes, 12 (1997).
- [13] D. Chadwick, T. Hashemi, Corros. Sci., 20 (1978) 88.
- [14] C. Tornkvist, D. Thiery, J. Bergam, B. Liedberg, C. Leygraf, J. Electrochem. Soc., 136 (1989) 58. [15] G. Xue, J. Ding, P. Lu, J. Dong, J. Phys. Chem., 95 (1991) 7380.
- [16] S. Bradford, Corrosion and Protection., Van Nostrand Reinhold, New York (1992).
- [17] H. Uhlig, « corrosion et protection », Ed. Dunod, Paris, ISBN2-100-04191-6 (1970) 87-240.
- [18] P. Olav Gartland, « Choosing the right positions for corrosion monitoring on oil and gas pipelines », Corr Ocean USA, Paper n°83, Nace, Houston, (1998) 83.
- [19] J. O'M. Bockris, D. A. D. Swinkels, J. Electrochem. Soc., 111 (1965) 736.

- [20] J. G. N. Thomas, 5th European Symposium on Corrosion Inhibitors, Ann. Univ. Ferrara, Italy, 453 (1980).
- [21] L. I. Antropov, 1st International Congress on Metallic Corrosion, Butterworths London, 147 (1962).
- [22] I. L. Rosenfeld, Corrosion Inhibitors., McGrawHill, New York (1981).
- [23] T. Murakawa, N. Hackerman, Corros. Sci., 4 (1964) 387.
- [24] B. Sathianandhan, K. Ralahrishnan, N. Subramyan, Corros. J., 5 (1970) 270.
- [25] F. Zucchi, G. Trabanelli, G. Brunoro, Corros. Sci., 33 (1992) 1135.
- [26] J. Uhrea, K. Aramaki, J. Electrochem. Soc., 138 (1991) 3245.
- [27] J. O'M. Bockris, B. Yang, J. Electrochem. Soc., 138 (1991) 2237.
- [28] G. Banerjee, S. N. Malhotra, Corrosion., 48 (1992) 10.
- [29] G. Schmitt, Corros. J., 19 (1984) 165.
- [30] G. Lewis, Corros. Sci., 22 (1982) 579.
- [31] S. Rengamani, T. Vasudevan, S. V. K. Iyer, Ind. J. Technol., 31 (1993) 519.
- [32] A. B. Tadros, B. A. Abdenaby, J. Electroanal. Chem., 246 (1988) 433.
- [33] R. J. Chin, K. Nobe, J. Electrochem. Soc., 118 (1971) 545.
- [34] R. Agrawal, T. K. G. Namboodhiri, J. Appl. Electrochem., 22 (1972) 383.
- [35] N. Elkadar, K. Nobe, Corrosion., 32 (1976) 128.
- [36] B. Mernari, H. Elattari, M. Traisnel, F. Bentiss, M. Lagrenée, Corros. Sci., 40 (1998) 391.
- [37] F. Bentiss, M. Lagrenée, M. Traisnel, J. C. Hornez, Corros. Sci., 41 (1999) 789.
- [38] G. Xue, J. Ding, Appl. Surf. Sci., 40 (1990) 327.
- [39] D. Chadwick, T. Hashemi, Corros. Sci., 20 (1978) 88.
- [40] C. Tornkvist, D. Thiery, J. Bergam, B. Liedberg, C. Leygraf, J. Electrochem. Soc., 136 (1989) 58.
- [41] G. Xue, J. Ding, P. Lu, J. Dong, J. Phys. Chem., 95 (1991) 7380.
- [42] R. Walker, Corrosion., 31 (1975) 97.
- [43] C. Oneal, R. N. Borger, Mater. Perform., 15 (1976) 9.
- [44] D. C. Zocher, Mater. Perform., 15 (1976) 33.
- [45] R. R. Annand, R.M. Hurd, N. Hacherman, J. Electrochem. Soc., 112 (1965) 138.
- [46] G. Trabanelli, F. Zucchi, G. Gullini, V. Carassiti, Werkstoffe und Korrosion., 20 (1968) 407.
- [47] F. Zucchi, G. Trabanelli, G. Gullini, Electrochimica Metallorm., 3 (1968) 407.

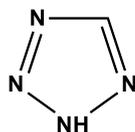
- [48] E. McCafferty, Corrosion Control by Coatings, H. Leidheiser editor, Science Press, Princeton, N.J., 279 (1979).
- [49] G. TrabANELLI, Corrosion Mechanisms., F. Mansfeld editor, Marcel Dekker, New York, 119 (1987).
- [50] F. H. Donahue, K. Nobe, J. Electrochem. Soc., 112 (1965) 886.
- [51] G. Schmitt, B. Olbertz, Werkstoffe und Korrosion., 29 (1978) 451.
- [52] N. S. Rawat, G. Udayabhanu, R. K. Arora, Trans. Seast., 20 (1985) 63.
- [53] A. Kozłowska, H. Kryszczyńska, E. Radońska et S. Włodarczyk, Powłoki Onchr., 14 (1986) 8.
- [54] T. Das, Metalloberfläche., 41 (1987) 465.
- [55] B. Skorupska, M. Studnicki, J. Leskiewicz, Ochr. Prized, Korz, 29 (1986) 231.
- [56] S. L. Granese, B. M. Rosales, 10th International Congress on Metallic Corrosion, Madras, India, 3 (1987) 2733.
- [57] W. Machu, 3rd European Symposium on Corrosion Inhibitors, Ann. Univ. Ferrara, Italy, 107 (1971).
- [58] N. Harckerman, R. M. Hurd, 1st International Congress on Metallic Corrosion, Butterworths, London, 166 (1962).
- [59] B. Sathianandan, K. Balakrishnan, N. Subramanian, Corros. J., 5 (1970) 270.
- [60] P. N. G. Shankar, K. I. Vasu, J. Electrochem. Soc. India., 32 (1983) 47.
- [61] K. Shekhter, N. Lokhonya, V. Kollot, E. Tamilets, T. Tallin, Politekh. Inst., 542 (1983) 95.
- [62] A. G. Alshkel, M. Hefny, A. R. Ismail, M. A. El-basiony, Corros. Prev. & Cont., 34 (1987) 155.
- [63] R. L. Every, O. L. Riggs, Mat. Prot., 3 (1964) 46.
- [64] F. Zucchi, G. TrabANELLI, 7th European Symposium on Corrosion Inhibitors, Ann. Univ. Ferrara, Italy, 330 (1990).
- [65] M. M. Osman, E. Khamis, A. Micheal, Corros. Prev. & Cont., 41 (1994) 60.
- [66] R. S. Chaudhary, A. Singh, J. Electrochem. Soc. India., 46 (1997) 119.
- [67] F. Bentiss, M. Traisnel, M. Lagrenée, J. Appl. Electrochem., 31 (2001) 41.
- [68] L. Larabi, Y. Harek, O. Benali, S. Ghalem, Prog. Org. Coat., 54 (2005) 256.
- [69] Y. Harek, L. Larabi, Kem. Ind., 53 (2004) 55.
- [70] L. Larabi, O. Benali, Y. Harek, Port. Electrochim. Acta., 24 (2006) 337
- [71] L. Larabi, Y. Harek, M. Traisnel, A. Mansri, J. Appl. Electrochem., 34 (2004) 833.

- [72] L. Larabi, Y. Harek, *Portugaliae Electrochimica Acta.*, 22 (2004)227.
- [73] O. Benali, L. Larabi, B. Tabti, Y. Harek, *Anti-Corros. Meth.Mater.*, 52 (2005) 280.
- [74] O. Benali, L. Larabi, M. Traisnel, L. Gengembre, Y. Harek, *Appl. Surf. Sci.*, 253 (2007) 6130.
- [75] L. Larabi, O. Benali, S. M. Mekelleche, Y. Yarek, *Appl. Surf. Sci.*, 253(2006)1371.
- [76] H. B. Ouic1, O. Benali, Y. Harek, S.S. Al-Deyab, L. Larabi, B. Hammouti, *Int. J. Electrochem. Sci.*, 7 (2012) 2304 – 2319.
- [77] O. Benali, L. larabi, S. M. Mekelleche, Y. Yarek, *J. Mater. Sci.*, 41 (2006) 7064.
- [78] L. Larabi, O. Benali, Y. Yarek, *Mater. Lett.*, 61 (2007) 3287.
- [79] O. Benali, L. Larabi, Y. Harek, *J. Appl. Electrochem.*, 39 (2009) 769.
- [80] X. Qi, J. M. Ready, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2007, 46, 3242.
- [81] M. J. Barnes, R. Conroy; D. J. Miller, J. S. Mills, J. G. Montana, P. K. Pooni, G. A.Showell, L. M. Walsh, J. B. H. Warneck, *Bioorg. Med. Chem. Lett.*, 2007, 17, 354.

CHAPITRE II :
ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE
SUR LES TÉTRAZOLES

II. 1. Introduction

Le tétrazole (1) est une poudre cristalline jaune clair et inodore. Le tétrazole montre la température du point de fusion à 155–157 °C. En chauffant, les tétrazoles se décomposent et émettent des fumées d'azote toxiques. Ceux-ci sont éclatés vigoureusement lorsqu'ils sont exposés aux chocs, au feu et à la chaleur lors du frottement.



(1)

Figure II.1. Structure moléculaire de tétrazole

II. 2. Différentes structures de tétrazoles :

Les tétrazoles sont définis comme des cycles à cinq chaînons composés de quatre atomes d'azote et d'un atome de carbone. Les structures des tétrazoles les plus envisagées sont décrites dans la Figure. II. 2. On y dénote deux types principaux complètement conjugués soient les 1,5-disubstitués et les 2,5-disubstitués. Le Schéma. II. 1 décrit les structures de résonance majoritaires qui sont impliquées dans ces deux derniers types d'hétérocycles. D'autres types de tétrazoles dit non conjugués existent; on remarque les formes les plus communes à la Figure II. 2.

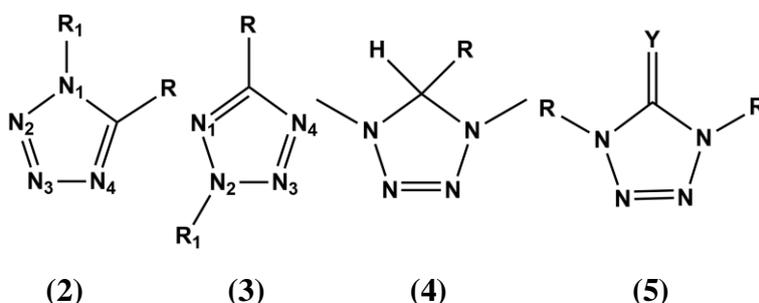


Figure. II. 2. Types de tétrazole les plus envisagés

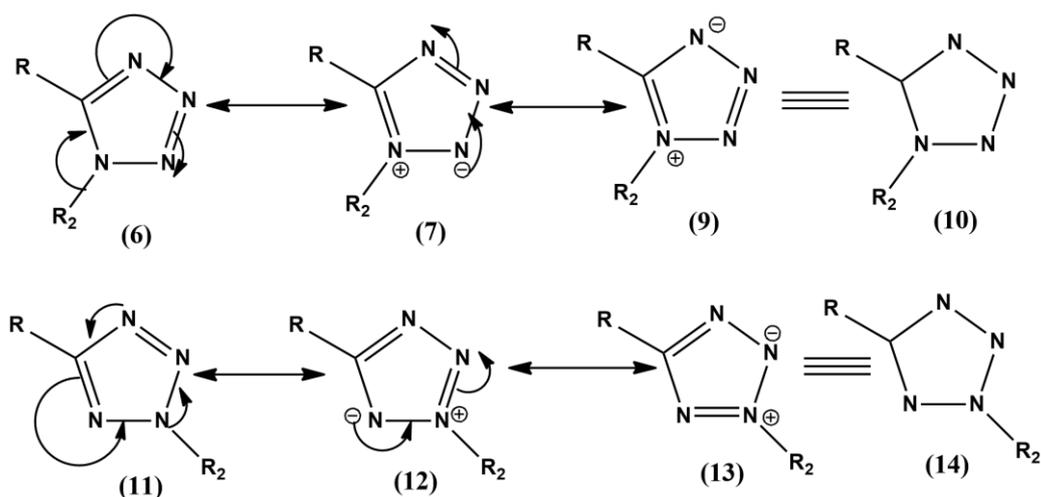


Schéma. II.1. Structures de résonance des tétrazoles complètement conjugués.

II. 3. Utilisation en chimie organique :

II. 3.1. Utilisation en chimie médicinale :

Le tétrazole ne possède pas d'activité pharmacologique connue. Néanmoins, les tétrazoles sont utilisés comme isostères puisqu'ils sont stables métaboliquement[1,2] En général ils sont utilisés comme isostères d'acide carboxylique[3,4] (Figure. II. 3).

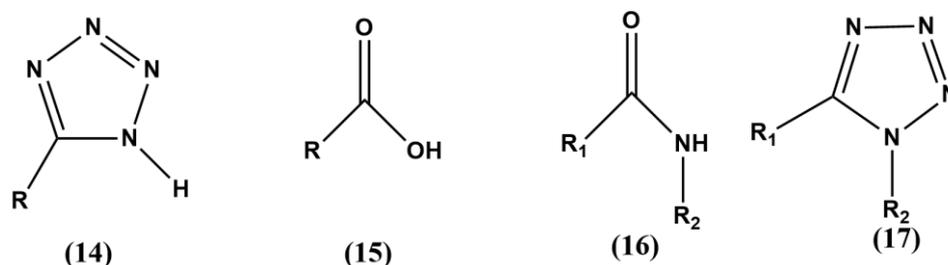


Figure. II.3. Utilisation du tétrazole en tant qu'isoptère.

En effet, le tétrazole occupe un espace similaire à celui de l'acide carboxylique et le pKa des deux fonctions se situe dans la même fourchette (pKa = 3-5). Des analogues d'acides aminés où la fonction acide carboxylique a été échangée par un tétrazole ont été développés initialement par Herbst et collaborateur [5].

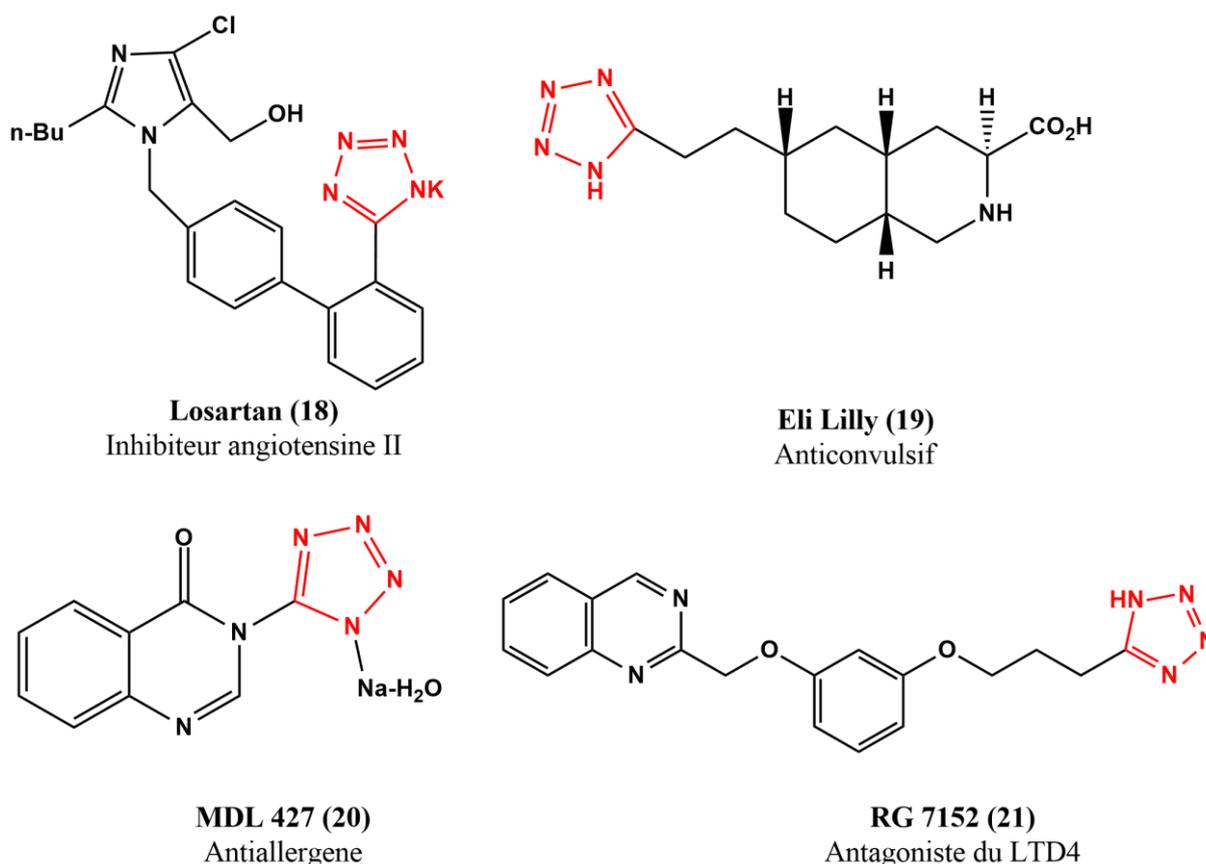
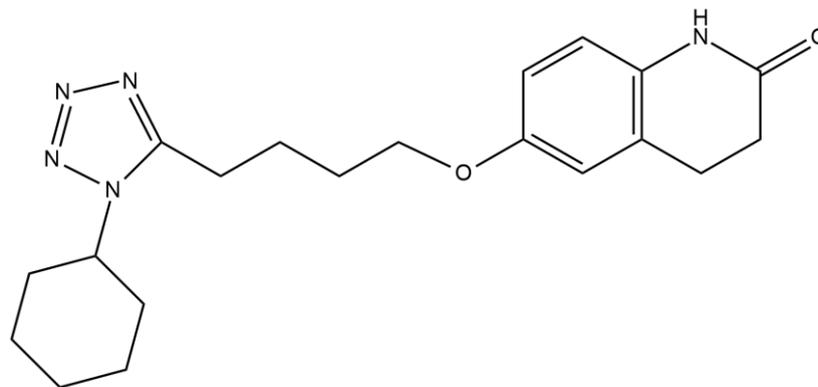


Figure. II. 4. Exemple de tétrazoles utilisés comme isoptères acides carboxyliques.

On remarque à la Figure.II. 4. une série de composés biologiquement actifs qui contiennent des tétrazoles mimant des carboxylates ou des acides carboxyliques. Losartan (24) (CozaarTM), un inhibiteur de l'angiotensine non peptidique, est utilisé dans le traitement de l'hypertension. Il fut le premier médicament efficace de cette classe disponible oralement [6] et il est actuellement disponible sous prescription. Les tétrazoles peuvent aussi être utilisés en tant qu'isostères d'amides *cis* [7] (Figure.II.3). Marshall et collaborateurs [8] ont démontré clairement que 88% des conformations qu'un amide *cis* peut adopter sont accessibles lorsque l'amide est remplacé par un tétrazole. Considérant la stabilité des tétrazoles, il est intéressant de remarquer qu'il est possible de conserver les propriétés stériques d'une fonction amide tout en accroissant la stabilité de la molécule envers l'hydrolyse et les mécanismes de dégradation enzymatiques. L'introduction du tétrazole comme isostère d'amide *cis* dans des dipeptides fut proposée par Marshall et collaborateurs en 1981 [9]. Les premiers efforts de synthèse par Johnson et collaborateur [10] menaient à la racémisation des centres en α du tétrazole. Marshall et collaborateur sont parvenu à synthétiser ses dipeptides sans racémisation un peu plus tard[8,11]. Bien que les tétrazoles

disubstitués soient encore peu utilisés dans l'industrie pharmaceutique, on dénote de plus en plus de composés actifs contenant cette fonction

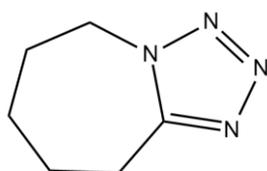
Notons à la Figure.II.5., le Cilostazol (22) [12], un anti-inflammatoire utilisé principalement dans le traitement de la claudication intermittente [13] .



Cilostazol (22)
Anti-inflammatoire

Figure. II. 5. Composé bioactif contenant un dérivé tétrazole .

Le tétrazole disubstitué non-peptidique est relativement peu polaire; ceci lui permet de passer la barrière hémato-encéphalique et ainsi d'être actif au niveau du système nerveux central. Plusieurs substances psycho-actives contiennent des tétrazoles[14]. La plus connue est sans aucun doute le Leptazol (pentaméthylentétrazole (29), Figure.II.6.) synthétisé pour la première fois en 1924 par Schmidt [15]. Il est hautement actif dans le système nerveux, d'où le nombre impressionnant d'articles dont il est le sujet [16].



Leptazol (23)
(pentaméthylentétrazole)

Figure.II.6. Leptazol: Agent analeptique.

Bref, les caractéristiques du cycle tétrazole lui permettent de se tailler une place dans plusieurs programmes de recherche. Des composés contenant des tétrazoles sont actifs, entre autres, contre l'hypertension [17], comme anti allergène [18], antibiotique [19], antituberculeux [20], antiulcéreux [21]. Et anti-inflammatoire [22].

II. 3. 2.Utilisation en synthèse organique :

L'utilisation du tétrazole en chimie organique est très limitée. Une des utilisations les plus courantes est sans nul doute l'utilisation des arylsulfonyltétrazoles [23]. Ils sont utilisés

en tant qu'agents de condensation dans la synthèse de séquences définies de déoxyriboooligonucléotides (Schéma.II.2) [23 -26].

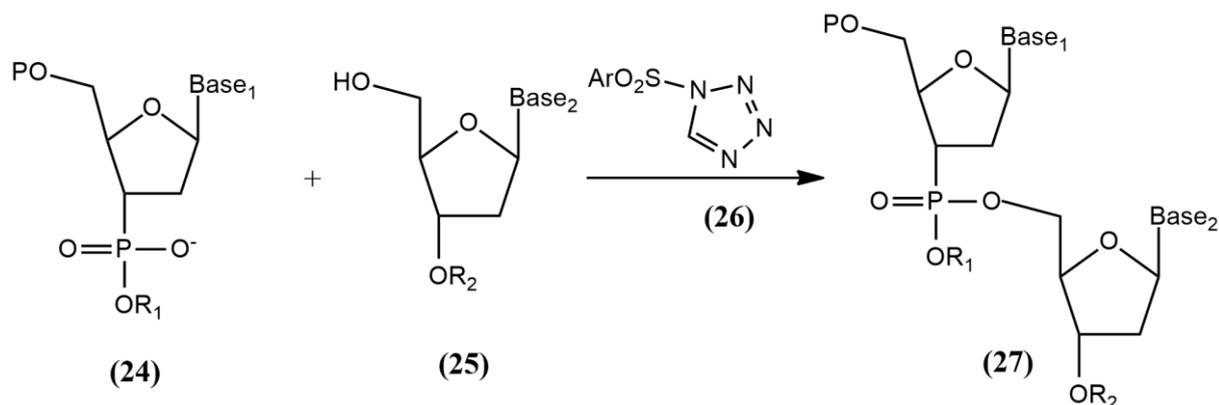


Schéma. II. 2. Utilisation d'arylsulfonyltétrazoles dans la synthèse de déoxyriboooligonucléotides.

Dans le même domaine, le 1H-tétrazole [27] est utilisé lors du couplage de ribonucléotides et de phosphoramidites pour la synthèse d'oligoribonucléotides. Le mécanisme est présenté au Schéma.II.3. [27,29].

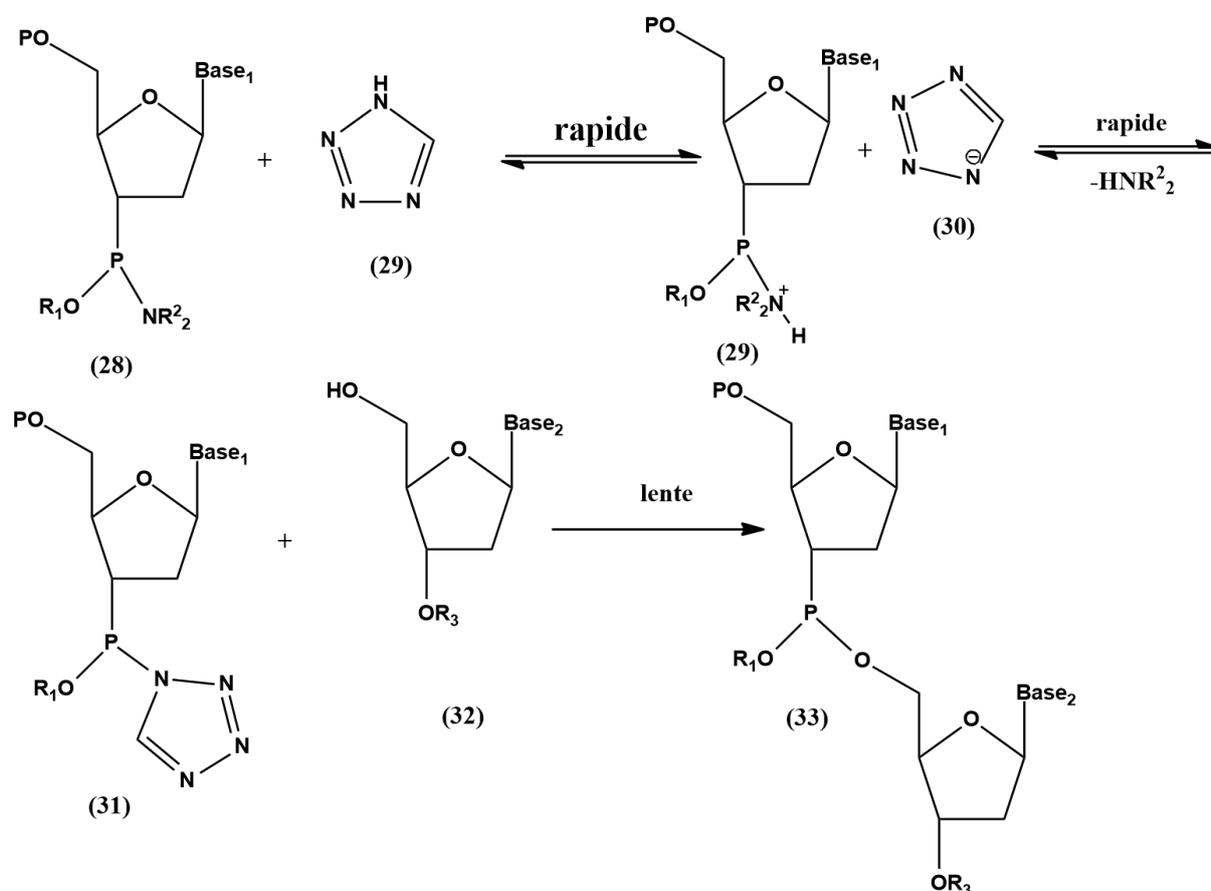


Schéma. II. 3. Mécanisme de formation d'oligoribonucléotides qui utilise le 1H-tétrazole.

II. 4. Propriétés chimiques et physiques des tétrazoles

II. 4. 1. Aromaticité

Le noyau tétrazole est un système de type 6π -azapyrrole [30,43]. La réactivité des tétrazoles substitués sur le carbone-5, leur permet d'être classé parmi les composés aromatiques [30]. Dans le noyau tétrazole, deux des six électrons π -requis par la règle de Hückel sont fournies par la paire d'électrons libre d'un azote tandis que les électrons π restant, sont fournis par les quatre autres atomes du noyau.

II. 4. 2. Acidité

Les tétrazoles substitués en position 5 affichent une acidité comparable à celle des acides carboxyliques correspondants [30,44]. La différence entre le cycle tétrazole et le groupement acide carboxylique c'est la tautomérie annulaire du tétrazole. Les substituants en C-5 ont des effets semblables que ceux des acides carboxyliques, alors qu'en général, les 5-aryltétrazoles sont des acides plus forts. L'augmentation de l'acidité est attribuée à une stabilisation par résonance accrue dans les anions 5-phényltétrazole par rapport au benzoate [30]. Les anions tetrazolates sont générés facilement avec des hydroxydes métalliques et sont stables dans des solutions alcooliques et aqueuses à chaud (Schéma. II. 4) [30- 45].

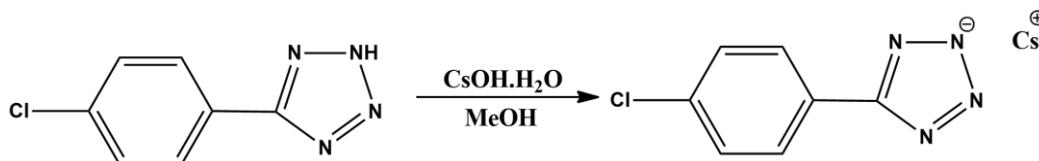


Schéma. II. 4. Exemple d'un sel de métal tetrazolate.

II. 4. 3. Solubilité

Les tétrazoles substitués en position 5 sont généralement solubles dans les solvants organiques polaires tels que l'acétate d'éthyl et le DMSO, mais dans des conditions basiques, ils peuvent aisément être extraits dans la phase aqueuse sous forme de sel, comme les acides carboxyliques.

II. 4. 4. Réactivité des Tétrazoles :

Les tétrazoles sont très réactifs du fait de la présence des doublets libres non-liants des différents azotes du noyau. La disponibilité de ces électrons π , leur permet d'être attaqués par divers réactifs électrophiles [30,46]. Outre la variété des substituants alkyles, de nombreux autres groupements peuvent être introduits : Acyle, silyle, phosphoryle, sulfonyle, aryle, vinyle,etc [46].

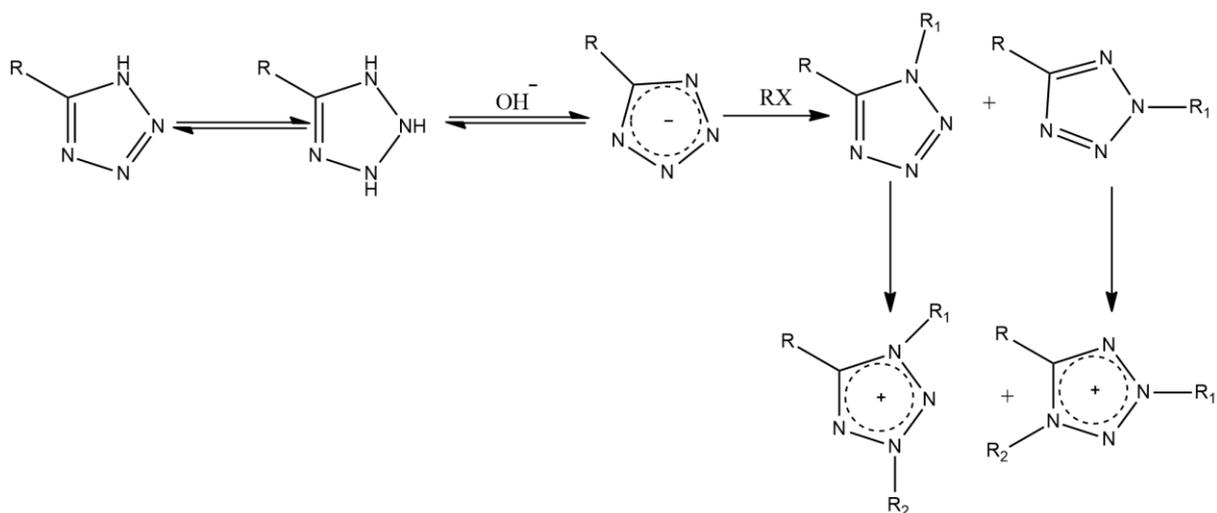


Schéma.II.5. Réaction avec les électrophiles

II. 4. 5. Propriétés pharmaceutiques

Le Tétrazole non substitué « nu » ne présente pas d'activité pharmacologique, mais bon nombre de ses dérivés possèdent des activités biologiques intéressantes, et ils sont fréquemment utilisés comme substitués des acides carboxyliques métaboliquement stables. Bien que les tétrazoles offrent généralement un profil pharmacocinétique favorable [30,51-54]

Comme leurs analogues (les acides carboxyliques), les tétrazoles présentent une structure plane. Cependant, Hansch a montré que les anions tétrazoles sont presque 10 fois plus lipophiles que les Carboxylates correspondants [55], c'est un facteur important permettant à la molécule de traverser les membranes cellulaires. En outre, dans la conception des médicaments, l'avantage qu'il y a avec les tétrazoles contrairement aux acides carboxyliques, est qu'ils sont résistants à de nombreuses voies de dégradation métabolique biologiques [56]. Les dérivés du tétrazole, ont été étudiés dans divers domaines tels que : Les agents anti-arythmiques [57], antidiabétiques [54, 58], anti cholestérol [30], antifongiques [59], anti-allergie [62, 60, 61], Les maladies neuro dégénératives [47- 51], 62] entre autres [62]. Quelques exemples sont donnés dans les figures.II (7-10).

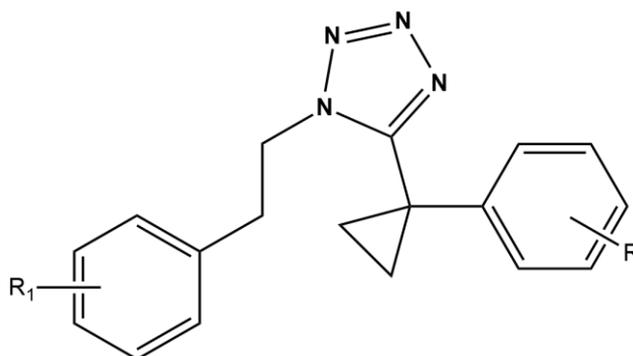


Figure. II.7. Antiarythmiques

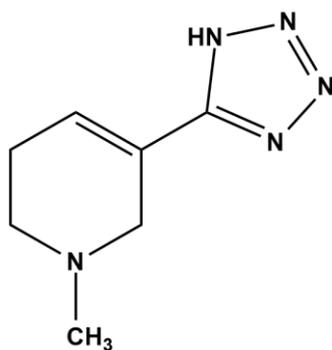


Figure. II. 8. Agoniste Muscarinique

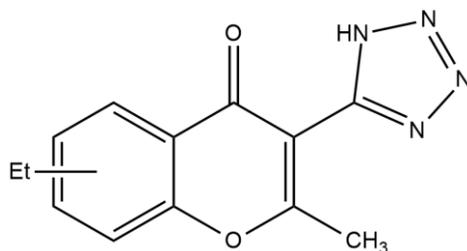


Figure. II. 9. Antiallergie

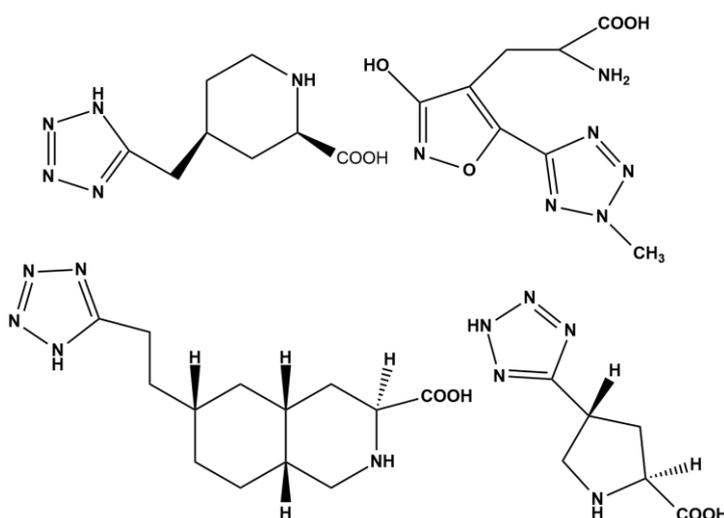


Figure. II. 10. Dérivés du tétrazole ayant une activité dans le Système Nerveux Central

II. 5. Application des tétrazoles :

Les tétrazoles ont une fonctionnalité de plus en plus croissante avec de vastes applications. Ils sont utilisés en chimie de coordination et en sciences des matériaux dans différentes applications, y compris la photographie [63], les explosifs, dans des systèmes d'informations et en agrochimie [64]. De plus, d'énormes travaux ont été réalisés dans le domaine de la chimie médicinale [65].

II. 5. 1. Activités biologiques des tétrazoles

Le tétrazole non substitué ne présente pas d'activité pharmacologique, par contre le tétrazole substitué et ses dérivés sont présents dans de nombreux composés hétérocycliques bioactifs qui présentent un grand intérêt en raison de leurs diverses applications [66].

II. 5. 1. 1. Activité antibactérienne

Mosaad et al [67] ont rapporté la synthèse de N-(3-cyano-1-(3-méthylphényl)-4,5-diphényl-1H-pyrrol-2-yl)-acétamides 9a et 2-amino-1-(4-méthoxyphényl)-4,5-diphényl-3-tétrazolo-1H-pyrroles 9b. Ces deux composés ont montré une activité antimicrobienne puissante Figure. II.11. Une autre étude réalisée par Salahuddin [68] montre que les benzo-thiéno [2, 3-d] pyrimidines 10, qui contiennent un cycle de tétrazole, sont plus actives contre les bactéries telles que *Bacillus subtilis*, *Bacillus pumilis*, *Escherichia coli* et *Staphylococcus aureus* Figure.II.11.

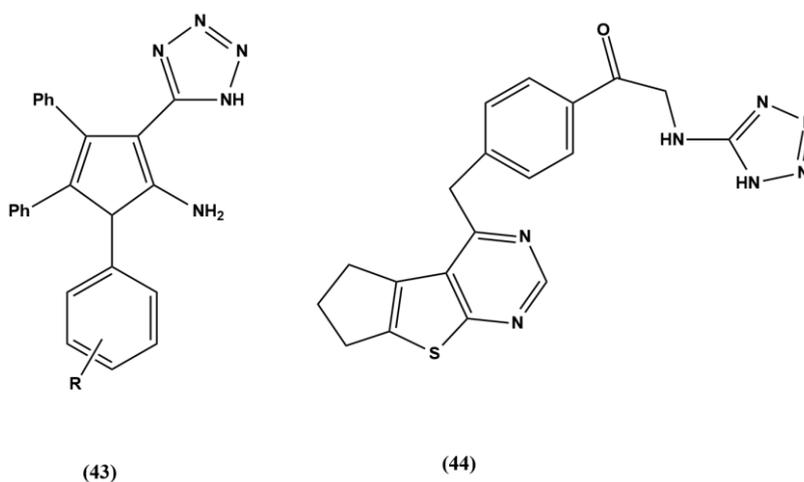


Figure. II. 11. Structure de deux tétrazoles antibactériens.

II. 5. 1. 2. Activité antifongique

Une étude réalisée par Matysiak et al [69] montre que les tétrazoles sont plus actifs contre *Candida albicans* ATCC 1023 Figure.II.12.

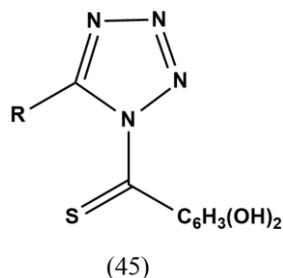


Figure. II. 12. Structure de tétrazole antifongique.

II. 5. 1. 3. Activité antivirale

En 2005, Chang et al [70] ont remarqué que l'addition de groupement tétrazolique au pyridylimidazolidinone améliore considérablement l'activité anti-EV71 (Entérovirus 71), ainsi qu'aucune toxicité cellulaire apparente n'a été observée pour ce composé 11 Figure.II.13 Les travaux de Walke [71] ont conduit à un nouveau chémotype à base de tri-cétoacide 12 qui inhibe sélectivement la réaction de transfert de brin de l'intégrase du VIH, enzyme exprimée par le VIH, et qui représente une cible validée pour la thérapie Figure.II.13.

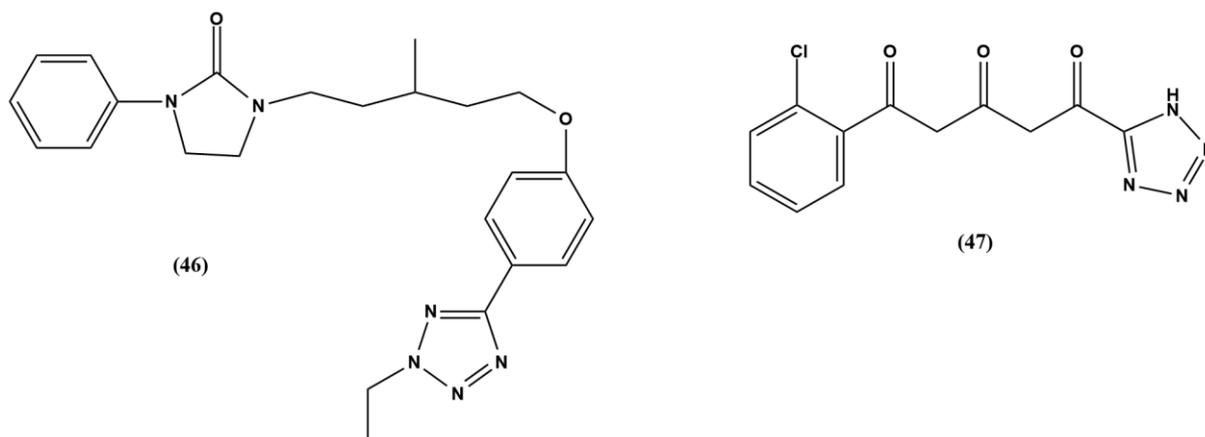
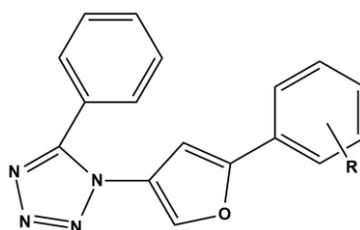


Figure. II.13. Structure des tétrazoles Anti-EV71 et anti-VIH.

II. 5. 1. 4. Activité anti-cancéreuse

Dans le but d'évaluer l'activité anticancéreuse de certains dérivés de tétrazoles, différents dérivés contenant de l'isoxazole ont été synthétisés par l'équipe de Bhaskar. Les résultats ont montré que le composé 1-[5-(2-chlorophényl)isoxazol-3-yl]-5-phényl-1H-tétrazole est plus efficace et actif avec une influence sélective sur les lignées cellulaires du cancer de l'ovaire, en particulier sur SK-OV-3 avec un pourcentage de croissance de 34,94% [72] Figure. II.14 .



(48)

Figure. II. 14. Structure de tétrazole anticancéreux

II. 5. 1. 5. Activité anticorrosion

Les tétrazoles sont promises d'être de bons inhibiteurs de la corrosion, notamment celles qui contiennent des substituants aromatiques ont montrés des propriétés inhibitrices très importantes vis-à-vis de la corrosion des métaux en milieu acide. Ces hétérocycles peuvent également être employés pour contrôler ou même réduire la corrosion et la dissolution de certain métal dans les solutions acides agressives, plus particulièrement la corrosion des aciers dans les milieux acides chlorhydrique. Généralement, ces molécules sont fortement adsorbées à la surface du métal en diminuant la vitesse de la corrosion. L'efficacité inhibitrice de la corrosion de quelques composés organiques hétérocycliques de type tétrazole a été rapportée dans la littérature, par exemple, le 5-phenyl-1H-tetrazole (**PT**), 5-(4chlorophenyl)-1H-tetrazole (**Cl-PT**), 5-(4-methoxyphenyl)-1H-tetrazole (**MO-PT**) and 5-p-tolyl-1H-tetrazole (**M-PT**) ont été étudiée par *Y. Elkacimi et al* ; ces chercheurs montrent que cette classe de composés organiques possèdent un pouvoir inhibiteur très important vis-à-vis de la corrosion de l'acier doux dans l'acide chlorhydrique. L'efficacité inhibitrice augmente avec la concentration des inhibiteurs pour atteindre 93%, 83%, 82% et 80% à 10^{-3} M pour (**Cl-PT**), (**MO-PT**), (**M-PT**) et (**PT**), respectivement (Figure. II. 15) [73].

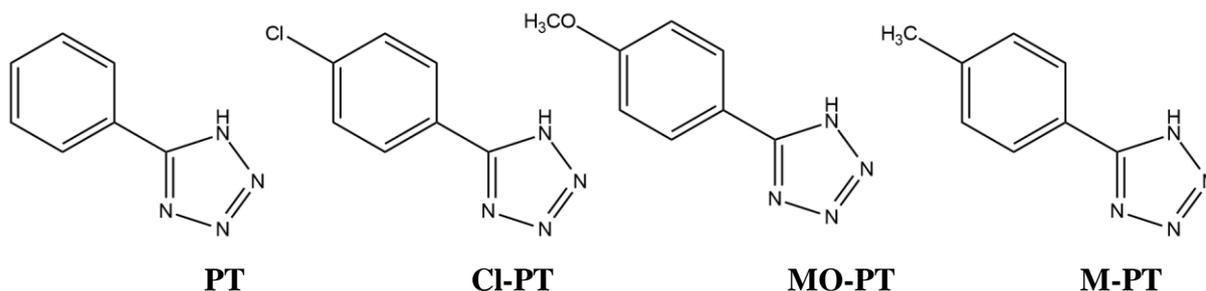


Figure. II. 15. Quelques hétérocycles de tétrazoles inhibiteurs de corrosion

II. 6. Principales méthodes de synthèse

La préparation de tétrazoles a été décrite pour la première fois en 1885 par Bladin [74]. Depuis celle époque, plusieurs méthodes ont vu le jour afin de former cette fonctionnalité. Afin de donner une direction au présent ouvrage, nous nous concentrerons sur

la synthèse de tétrazoles dialkylés, laissant de côté les 1H-tétrazoles. Plusieurs méthodes générales sont disponibles afin d'accéder aux tétrazoles disubstitués Schéma.II.6.

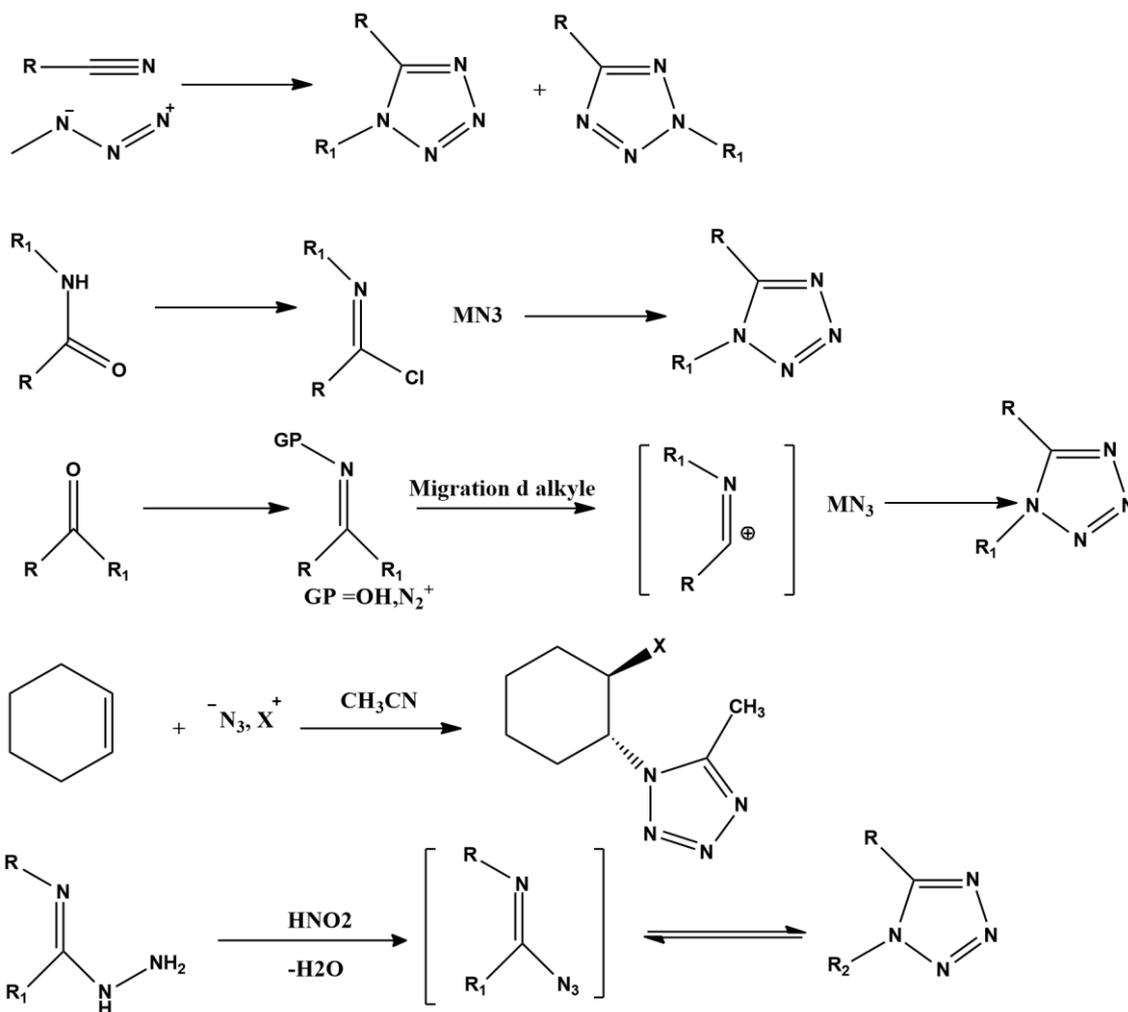


Schéma. II. 6. Principaux types de formation de tétrazoles disubstitués.

II. 7. Préparation de tétrazole

II. 7. 1. Préparation de tétrazole à partir de nitriles

La cycloaddition 1,3-dipolaire mettant en jeu un azoture est l'une des meilleures méthodes de formation de tétrazoles. Les exemples ci-dessous illustrant bien cette réaction. Une série d'aryltétrazole est obtenue en faisant réagir divers arylnitriles avec l'azoture de sodium en présence $\text{FeCl}_3\text{-SiO}_2$ comme catalyseur et le DMF comme solvant [75] Schéma. II.7.

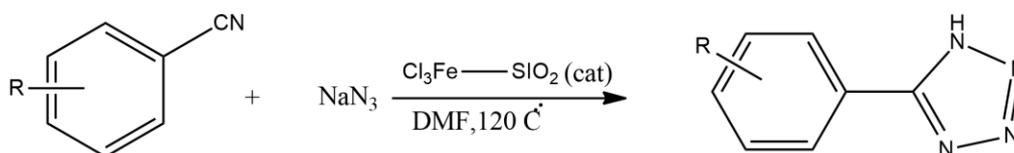


Schéma. II. 7. Préparation de tétrazole à partir de nitrile

Une synthèse diastéréosélective de tétrazole par l'intermédiaire d'une réaction « multi composants » basée l'utilisation d'un isocyanide est rapportée dans la littérature. En effet, des tétrazoles sont obtenus par quatre composants schéma.II. 8 en utilisant des cétones cycliques, triméthylsilylazide, l'hydrazides, et l'isocyanide sans catalyseur et à la température ambiante [76].

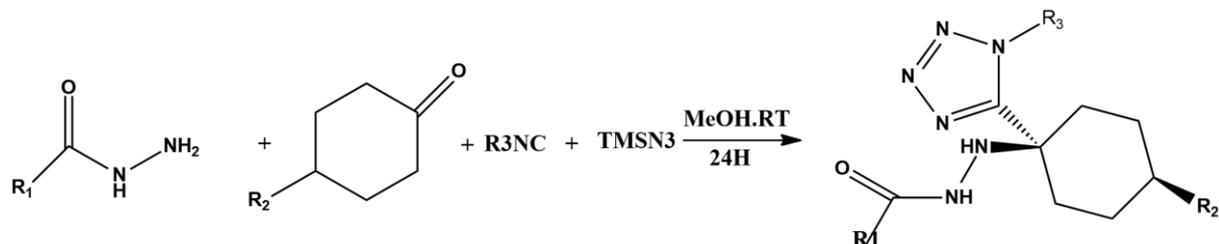


Schéma. II. 8. Préparation de tétrazole par réaction multi composants

II. 7. 2. Préparation de tétrazole à partir d'oxime

Un protocole simple et efficace a été développé pour la synthèse de 1H-tétrazoles substitués à partir de la réaction entre divers oximes et de l'azoture de sodium (NaN_3) en utilisant l'acétate de cuivre comme catalyseur dans DMF schéma. II. 9 [77].

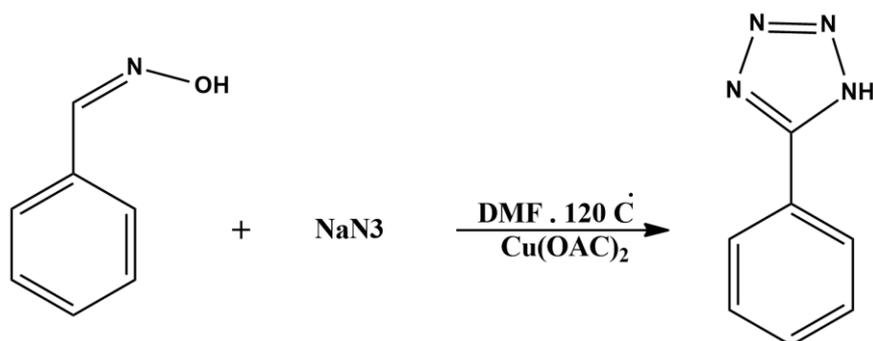


Schéma. II. 9. Préparation de tétrazole à partir des oximes.

II. 7. 3. Synthèse des tétrazoles à température ambiante

Une méthode simple et rapide utilisant des solvants et des catalyseurs verts, qui servent à solubiliser l'azide de sodium, et facilite la cycloaddition. Le DMSO et le liquide ionique comme milieu réactionnel, présente un excellent rendement à température ambiante [78].

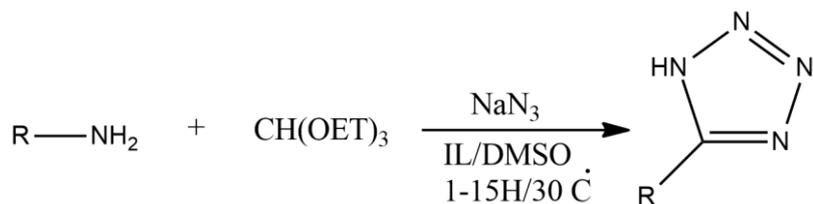


Schéma. II. 10. Préparation de tétrazole utilisant un catalyseur vert

II. 7. 3. Quelques Synthèses récentes des tétrazoles

II. 7. 3. 1. Synthèse des tétrazoles sans solvant

Une nouvelle méthode de synthèse de 1H-tétrazoles 5-substitués a été développée par Rostamizadeh et al. C'est une réaction entre le nitrile et l'azoture de sodium en présence du chlorure de zinc ($ZnCl_2$) comme catalyseur [79]. Schéma. II.11. Les avantages de cette méthode par rapport aux autres méthodes rapportées dans la littérature sont : Des temps de réactions plus courts, catalyseur peu coûteux et respectueux de l'environnement, l'utilisation de produits commerciaux disponibles, Absence de solvant et donne des rendements élevés.

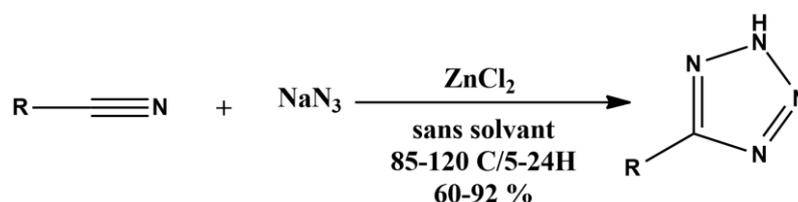


Schéma. II. 11. Préparation de tétrazole en présence de chlorure de zinc ($ZnCl_2$)

D'autres méthodes utilisent le Fluorure de tétrabutylammonium (TBAF) comme catalyseur pour la réaction de cyclo addition [3+2] du nitrile organique et l'azide en absence du solvant [80]. Cette méthode a de bon rendement allant de 82 à 97% Schéma.II.12.

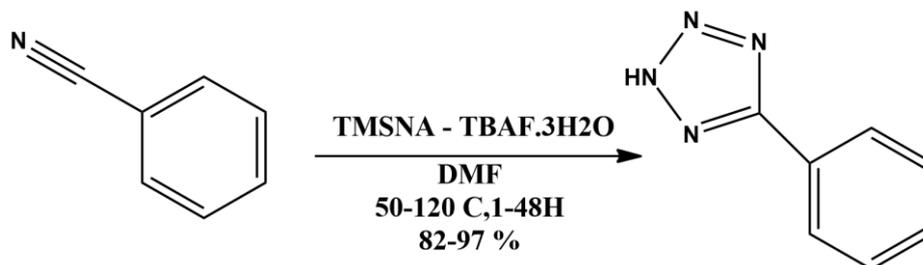


Schéma. II. 12. Préparation de tétrazoles par l'azoture de triméthylsilyle.

II. 7. 3. 2. Synthèse en « One pot » de tétrazole sans catalyseur

La réaction de cycloaddition dipolaire-1,3 des composés carbonyles, malononitrile, et l'azoture de sodium, permet d'obtenir les 1H-tétrazole 5- substitués en une seule étape. Minoo Dabiri et al, ont réalisé cette réaction sans catalyseur en utilisant l'eau comme solvant, des meilleurs résultats sont obtenus [81].

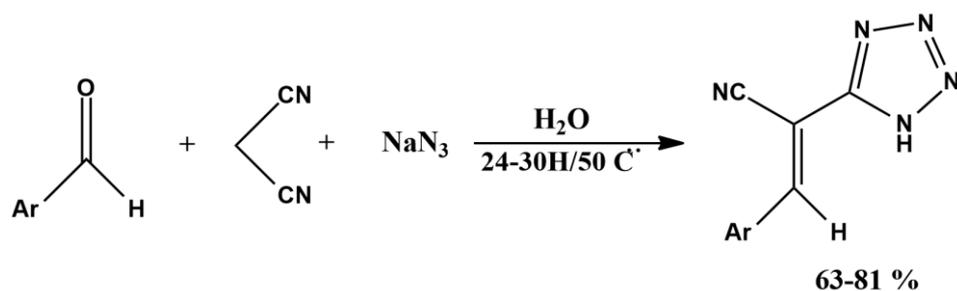


Schéma. II. 13. Synthèse de tétrazole sans catalyseur

II. 7. 3. 3. Synthèse de tétrazoles dissubstitués

La technologie des micro-ondes a été appliquée pour la synthèse de différents types de composés hétérocycliques. Chih –Wei Tsai et al [82] ont réalisé la synthèse des tétrazolo[5,1-a]isoquinolines, à partir des alcynes substitués et l'azide de sodium dans le DMF en présence de Bromure de zinc.

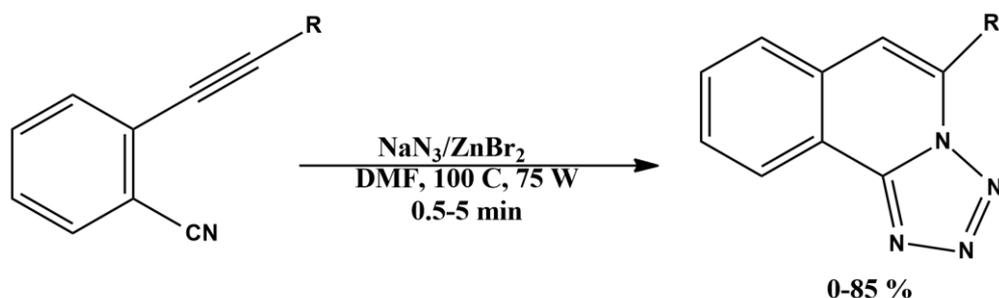


Schéma. II. 14. Synthèse de tétrazoles dissubstitués par Micro onde

II. 7. 3. 4. Synthèse de tétrazoles dissubstitués par conversion des amides

M. Gretchem et al, ont rapportés récemment la réaction de conversion des amides en tétrazoles dissubstitués correspondants, dans des conditions améliorées utilisant le DIAD dans le tétrahydrofurane (THF). Les rendements obtenus varient de 0 à 88% [83].

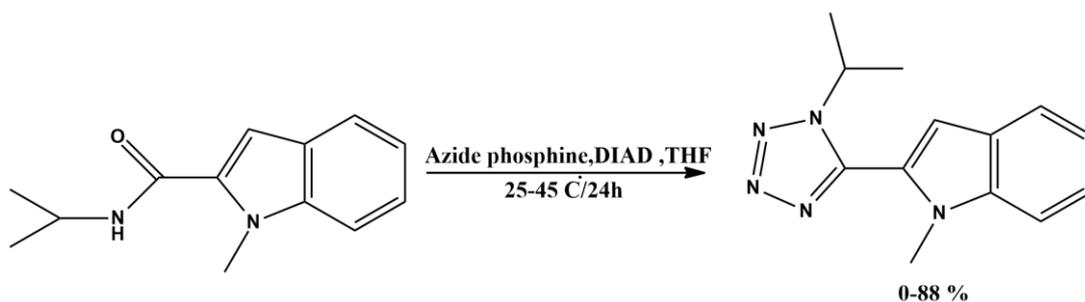


Schéma. II. 15. Synthèse de tétrazoles dissubstitués par conversion des amides

Eva.S-Schaffert et al [84] ont eux aussi réalisés la synthèse des tétrazoles dissubstitués sous irradiations microondes, à partir du paraformaldéhyde, l'amine, l'isocyanide et le TMSN₃.

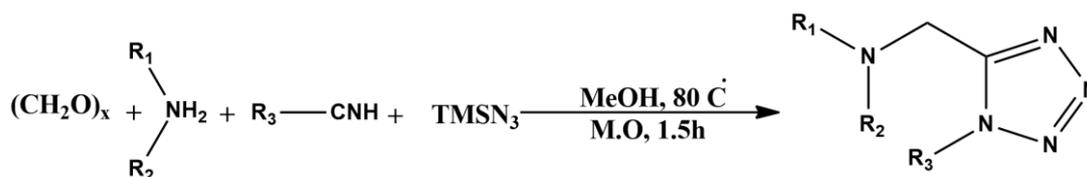


Schéma.II.16. Synthèse de tétrazoles dissubstitués par Micro onde

II. 7. 3. 5. Synthèse des tétrazoles en présence de zéolite

La cycloaddition dipolaire-1,3 entre les différents nitriles et l'azide de sodium, à donner des tétrazoles, en présence de zéolite comme catalyseur pour la synthèse de 1-H-tétrazole-5substitué [85]. La réaction a été menée dans l'eau, en éliminant les réactifs dangereux et en donnant de bons rendements.

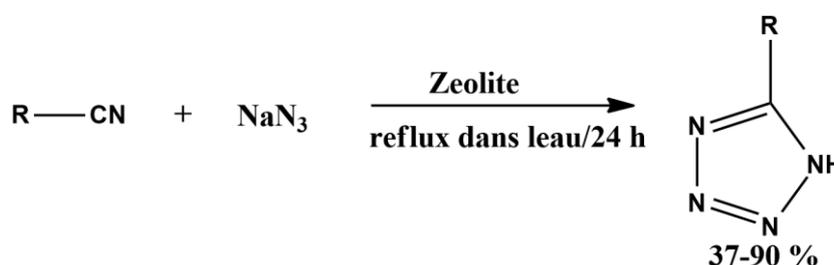


Schéma. II. 17. Synthèse des tétrazoles en présence de zéolite

II. 8. Synthèse de 4-DTA

II. 8. 1. Introduction

La méthode classique pour synthétiser efficacement les 1H-tétrazoles monosubstitués consiste à effectuer des cycloadditions dipolaires de type Huisgen type [3 + 2] entre des nitriles organiques et une source de l'anion azide [86]. Par exemple, Finnegan et ses collègues ont rapporté la synthèse de 5-substitués-1H-tétrazoles (5-S-1H-T) en combinant des nitriles avec de l'azide de sodium et du chlorure d'ammonium dans du DMF au reflux, ce qui donne un excellent rendement [87]. Malgré le fait que cette méthodologie ait été rapportée en 1958, elle reste la plus stratégie utilisée pour obtenir des tétrazoles monosubstitués, et la plupart des méthodes rapportées depuis date sont considérés comme des variantes de la méthode Finnegan, par exemple, la synthèse verte rapportée par Demko et Sharpless en 2001, dans lesquels divers nitriles organiques ont réagi avec de l'azide de sodium et bromure de zinc dans l'eau comme solvant au reflux pour donner des 1H-tétrazoles substitués en 5 avec d'excellents rendements [88]. Dans le présent travail nous rapportons la synthèse du 5-(N,N-diméthylaminophényl) 1H-tétrazole **4-DTA** à partir d'un oxime et l'azide de sodium selon une cycloaddition dipolaire [3 + 2] dans le DMF comme solvant et en présence d'un catalyseur à base de cuivre. L'oxime peut être facilement préparé en fait réagir le benzaldéhyde avec l'hydroxylamine. Ce dernier est réagit avec l'azide de sodium selon une

addition dipolaire [3 + 2] pour fournir le 5-(N,N-diméthylaminophényl) 1H-tétrazole **4-DTA** désiré (Schéma. II. 18.).

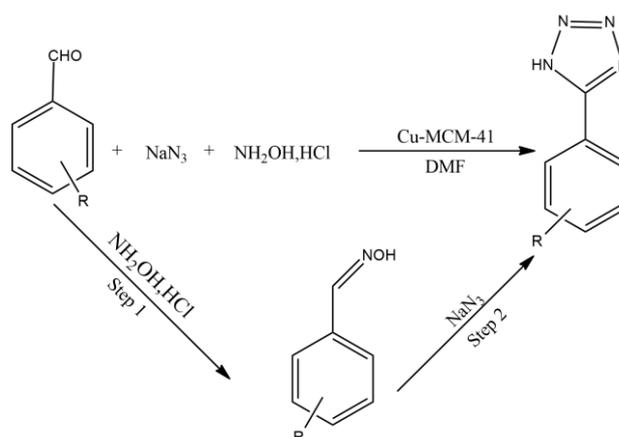


Schéma. II. 18. Plan générale de synthèse de tétrazole

II. 8. 1. Mode opératoire

On ajoute à un ballon de 50 ml à double col équipé d'un condensateur et d'agitateur magnétique un mélange de para-diméthylamino benzaldéhyde 1mmol, de l'hydroxylamine ($NH_2 OH.HCl$) 1 mmol (0.5 g), azoture de sodium (NaN_3) 1.5mmol (0.46 g) et 0.3 g de Cu-MCM-41 dans (10 ml) de DMF. Le mélange réactionnel a été agité a température ambiante pendant 10 min que la température ne soit élevée pour mettre le system au reflux en utilisant un bain d'huile comme system de chauffage. Puis le chauffe pendant 14h a une température de 140 C. Après 14h , le mélange réactionnel a été refroidi a température ambiante, ensuite le catalyseur a été séparer a l'aide d'un entonnoir en verre fritte. Le solvant a ensuite été éliminé et le résidu a été traite dans 5ml d'eau distille et le HCl (37%). Le dérive de tetrazole est précipité sous forme d'un solide blanc, filtré et purifié par recristallisation dans un mélange d'eau et d'éthanol.(Rt=68%,Tf =130°C-132°C)



Figure. II. 16. 5-(N,N-diméthylaminophényl)-1H-tétrazole 4-DTA sous forme d'un solide blanc

II. 8. 1. Mécanisme réactionnel

a) Etape 1 : formation du intermédiaire (E)-benzaldehyde oxime :

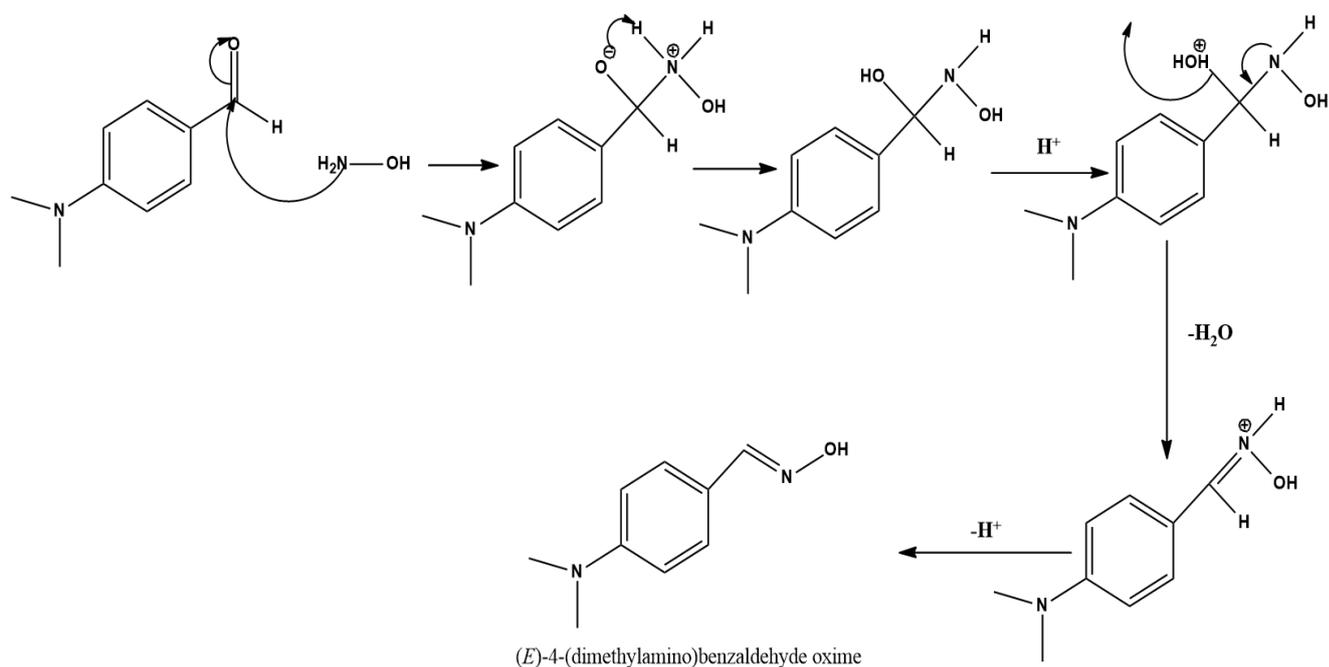


Schéma. II. 19. Synthèse de l'oxime

b) Etape 2 : formation du 4-DTA :

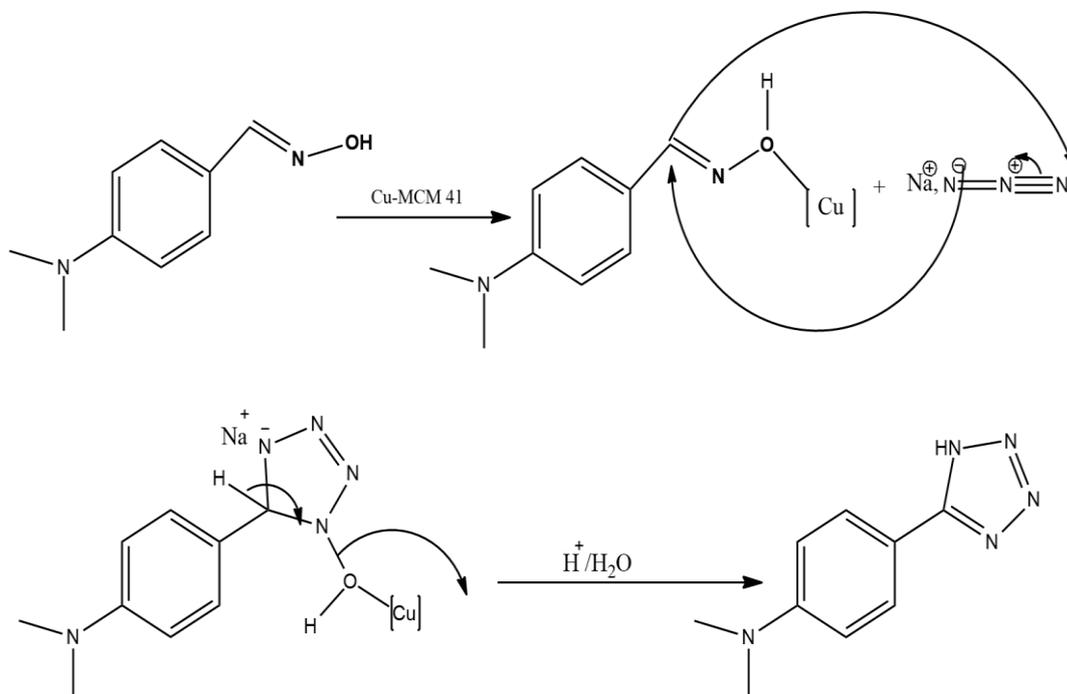


Schéma. II. 20. Formation de tétrazole

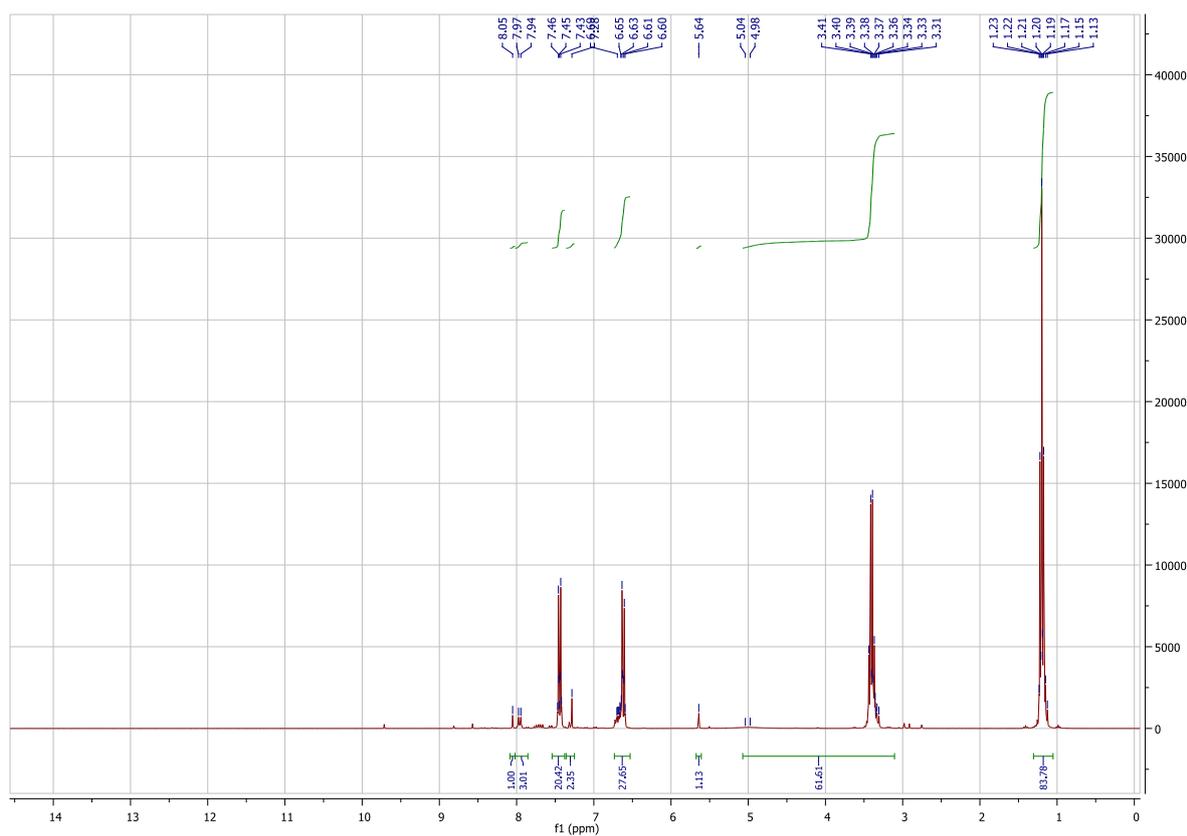


Figure. II. 17. : Spectre RMN 1H de 5-(N,N-diméthylaminophényl) 1H-tétrazole 4-DTA

II .8. 2. Résultats spectraux :

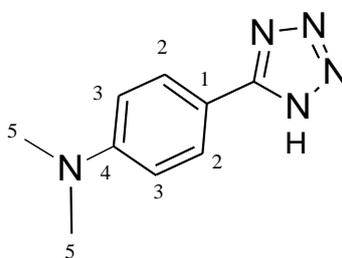


Figure. II. 18. : 4-DTA

$^1\text{H-NMR}$ (DMSO, 300 MHz, δ (ppm)): 7.97 (d, $J = 9.04$, 2H, Ar-H), 6.64 (d, $J = 9.04$, 2H, Ar-H), 3.24 (m, 4H, CH_2), 1.22 (m, 6H, CH_3),

II. 9. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons présenté quelques idées générales sur les tétrazoles et leurs différentes applications, ainsi que les méthodes permettant l'accès au motif tétrazolique. Compte tenu de l'importance des tétrazoles, nous rapportons la synthèse d'un hétérocycle de tétrazole par réaction multi composants en une seule réaction entre un d'aldéhyde, l'hydroxylamine et l'azide de sodium en présence d'un catalyseur à base de cuivre tel que le Cu-MCM-41 comme catalyseur renouvelable. Le tétrazole ainsi obtenu est utilisé dans la suite de cette étude comme inhibiteur de la corrosion d'un acier dans le l'acide chlhydrique comme milieu corrisif.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] Esplin, D. W.; Woodbury, D. M. "The fate and excretion of C14-labeled pentylenetetrazol in the rat, with comments on analytical methods for pentylenetetrazol" *J. Pharmacol. Exp. Ther.* 1956, 118, 129-138.
- [2] Fidgor, S. K.; Witteneau, Von M.S. "Metabolism of 5-(3-pyridyl)tetrazole" *J. Med. Chem.* 1967, 10, 1158-1159.
- [3] Herbst, R. M. *Essays in Biochemistry*; J. Wiley: New York, 1956, pp 141.
- [4] Herr, R. J. "5-Substituted-1 H-tetrazoles as carboxylic acid isosteres: medicinal chemistry and synthetic methods." *Bioorg. Med. Chem.* 2002, 10, 3379-3393.
- [5] Herbst, R. M.; McManus, J. M.; "Tetrazole analogs of amino acids" *J. Org. Chem.* 1959, 24, 1643-1 649.
- [6] Wexler, R. R.; Greenlee, W. J.; Irvin, J. D.; Goldberg, M. R.; Prendergast, K.; Smith, R. D.; Timmermans, P. B. M. W. M. "Nonpeptide angiotensin II receptor antagonists: The Next Generation in Antihypertensive Therapy", *J. Med. Chem.* 1996, 39, 625-656.
- [7] a) Johnson, R. L.; Yu, K. L. "Synthesis and chemical properties of tetrazole peptide analogs" *J. Org. Chem.* 1987, 52, 2051-2059. b) Kojro, E; Willhardt, I; Rombach, A; Grzonka, Z; Hermann, P. "Tetrazole analogs of amino acids as constituents of modifiers of carboxypeptidase A catalysis" *FEBS Lett.* 1987, 212, 83-86.
- [8] Zabrocky, J.; Smith, D. G.; Dunbar, J. B.; Iijima, H.; Marshall, G. R. "Conformational mimicry. I. 1,5-Disubstituted tetrazole ring as a surrogate for the cis amide bond" *J. Am. Chem. Soc.* 1988, 110, 5875-5880.
- [9] Marshall, G. R.; Humblet, C.; Van Opdenbosh, N.; Zabrocki, J. *Peptides: Structure-Function*; Proc. 7th American Peptide Symposium, Rich, D. H.; Gross, E. ; Eds; Pierce Chemical Company: Rockford, IL, 1982; p. 669.
- [10] Johnson, R. L.; Yu, K.-L. "Synthesis and chemical properties of tetrazole peptide analogs" *J. Org. Chem.* 1987, 52, 2051-2059.
- [11] Smith, G. D.; Zabrocki, J.; Flak, T. A.; Marshall, G. R. "Conformational mimicry. II. An obligatory cis amide bond in a small linear peptide" *Int. J. Peptide Protein Res.* 1991, 37, 191-1 97.
- [12] Otsuka Pharmaceutical Co., Ltd., Japan "Therapeutic tetrazolyl aikoxycarbostyryl derivatives" *Brevet Belge*, 1979,47 pp.
- [13] Hiatt, W. R. "Current and future drug therapies for claudication" *Vascular Medicine* 1997, 2, 257-262.

[14] Roppe, J.; Smith, N. D.; Huang, D.; Tehrani, L.; Wang, B.; Anderson, J.; Brodtkin, J.; Chung, J.; Jiang, X.; King, C.; Munoz, B. Varney, M. A.; Prasit, P.; Cosford, N. D. P.

“Discovery of novel heteroarylazoles that are metabotropic glutamate subtype 5 receptor antagonists with anxiolytic activity” *J. Med. Chem.* 2004, 47, 4645-4648

[15] Schmidt, K. F. “The imine residue” *Ber.* 1924, 57, 704-706.

[16] Référence 1g: Pharmacologie: a) Beleslin, D. B.; Myers, R. D. “Hypothermic effect of metrazole in the conscious cat” *Pharm. Biochem. Behav.* 1973, 7, 727-729. b) Beleslin, D. B.; Myers, R. D. “Spontaneous release and during metrazole convulsions of 5-hydroxytryptamine in some brain regions of conscious cat” *Experientia* 1973, 29, 182-183. c) Nistri, A.; DeBellis, A. M.; Cammelli, E.; Pepeu, G. “Effect of bicuculline, leptazol, and strychnine on the acetylcholinesterase activity of the frog spinal cord in vivo” *J. Neurochem.* 1974, 23, 453-454. d) Nistri, A.; Pepeu, G.

[17] a) pierce ;M.E, Carini, D.J.;Huhn,F; Wells ,G.J.Arnett ,F.J. (practical syntheseis and regioselective alkylation of methyl 4(5)-(pentafluoroethyl)-2-propylimidazole-5(4)-carboxylate to give DuP532,a potent angiotensin II antagonist)*J.Org.Chem.*1993,58,4642-4645.

[18] Vinogradoff,A.P; Peet,N.P. (Devlopment of a new synthesis of 3-(1H-tetrazol-5-yl)-4(3H)-quinazolinone, sodium salt via an amidine intermediate) *J. Heterocycl.Chem.* 1989,26,97-103.

[19]a) english, A.R; Retsema ,J. A; Lynch, J.E. (Laboratory evaluation of 3-(5-tetrazolyl)penam, a new semisynthetic beta-lactam antibacterial agent with extended broad-spectrum activity) *Antimicrob. Agents Chemother .* 1976,10,132-138.

[20] Vanzura, J.; Hrabalek, A.; Odierova, Z.; Waisser, K.; Celadnik, M. “Antituberculosis drugs. XXXI. Tetrazoles as potential antituberculosis drugs” *Ceskoslov. Farmacie* 1985, 34, 271-273.

[21] Uchida, M.; Komatsu, M.; Monta, S.; Kanbe, T.; Yamasaki, K.; Nakagawa, K. “Studies on gastric antiulcer active agents. III. Synthesis of 1- substituted 4-(5-tetrazolyl)thio-1 -butanones and related compounds” *Chem. Pharm. Bu!!.* 1989, 37, 958-961.

[22] Daniel Simard mémoire pour l’obtention du grade de Maitre es sciences en chimie université de Montréal avril 2005.

[23] Takaku, H.; Yoshida, M.; Kato, M.; Hata, T. “8-Quinolinesulfonyl chloride: a new coupling agent in oligoribonucleotide synthesis via phosphotriester approach” *Chem. Lett.* 1979, 811-814.

- [24] Takaku, H.; Nomoto, T.; Sakamoto, Y.; Hata, T. "Nucleoside 3' phosphotriesters as key intermediates for oligoribonucleotide synthesis via the phosphotriester approach" *Chem. Lett.* 1979, 1225-1228.
- [25] Takaku, H.; Yamaguchi, R.; Nomoto, T.; Hata, T. "5-Chloro-8-quinolyl group as highly efficient phosphate protecting group for the synthesis of oligoribonucleotides" *Chem Lett.* 1979, 3857-3860.
- [26] Takaku, H.; Yoshida, M. "Oligonucleotide synthesis. 10. (8-Quinolinesulfonyl)tetrazole: a new type of highly efficient coupling agent for the synthesis of ribooligonucleotides by the phosphotriester approach" *J. Org. Chem.* 1981, 46, 589-593.
- [27] Garegg, P. J.; Regberg, T.; Stawinski, J.; Strömberg, R. "The role of tetrazole in oligonucleotide synthesis via the phosphotriester approach" *Chem. Scr.* 1986, 26, 63-65.
- [28] Dahl, B. H.; Nielsen, J.; Dahl, O. "Mechanistic studies on the phosphoramidite coupling reaction in oligonucleotide synthesis. I. Evidence for nucleophilic catalysis by tetrazole and rate variations with the phosphorus substituents" *Nucleic Acids Res.* 1987, 15, 1729-1743.
- [29] Berner, S.; Møhlegger, K.; Seliger, H. "The reaction of tetrazole with phosphoramidites as a model for the nucleotide coupling step" *Nucleosides & Nucleotides* 1986, 7, 763-767.
- [30] R. N. Butler, in *Comprehensive Heterocyclic Chemistry II*; A. R. Katritzky, C.W. Rees, Eds., Pergamon Press: Oxford, 1984, 5, 791.
- [31] D. Kundu et al. / *Tetrahedron Letters* 2009, 50, 2668-2670
- [32] G. Q. Y. Dai / *Chinese Chemical Letters* 2010, 21, 1029-1032
- [33] T. Jin et al. / *Tetrahedron Letters* 2008, 49, 2824-2827
- [34] B. Das et al. / *Synlett.* 2010, 3, 391-394
- [35] P. Lin, W. Clegg, R. W. Harrington, R. A. Henderson, *Dalton Trans.* 2005, 2388.
- [36] E. H. White, H. Scherrer, *Tetrahedron Lett.* 1961, 21, 758.
- [37] a) M. Hiskey, D. E. Chavez, D. L. Naud, S. F. Son, H. L. Berghout, C. A. Bome, *Proc. Int. Pyrotech. Semin.* 2000, 27, 3; b) H. Xue, Y. Gau, B. Twamley, J. M. Shreeve, *Chem. Mater.* 2005, 17, 191; c) M. X. Zhang, P. E. Eaton, R. Gilardi, *Angew. Chem., Int. Ed.* 2000, 39, 401
- [38] D. M. Vyas, R. A. Partyka, T. W. Doyle, Bristol-Myers Co., USA, 1986, Ger. Offen. DE 3531453.
- [39] H. Singh, A. S. Chawla, V. K. Kapoor, D. Paul, R. K. Malhotra, *Prog. Med. Chem.* 1980, 17, 151.

- [40] R. J. Herr, *Bioorg. Med. Chem.* 2002, 10, 3379.
- [41] R. Huisgen, *J. Org. Chem.* 1968, 33, 2291.
- [42] D. Moderhack; *J. Prakt. Chem.* 1988, 340, 687.
- [43] R. E. Trifonov, V. A. Ostrovskii, *Russ. J. Org. Chem.* 2006, 42, 1585.
- [44] J. Kaczmarek, H. Smagowski, Z. Grzonka, *J. Chem. Soc. Perkin Trans*, 1979, 2, 1670.
- [45] P. N. Gaponik, S. V. Voitekhovich, O. A. Ivashkevich, *Russ. Chem. Rev.* 2006, 75, 507.
- [46] V. A. Ostrovskii, A. O. Koren, *Heterocycles* 2000, 53, 1421.
- [47] a) L. Carlucci, G. Ciani, D. M. Proserpio, *Angew. Chem. Int. Ed.* 1999, 38, 3488;
b) J. S. Morley, *J. Chem. Soc.* 1969, 809; c) X.-H. Huang, T.-L. Sheng, S.-C. Xiang, R.-B. Fu, S.-M. Hu, Y.-M. Li, X.-T. Wu, *Inorg. Chem. Comm.* 2006, 9, 1304; d) F. Lenda, F. Guenoun, J. Martinez, F. Lamaty, *Tetrahedron Lett.* 2007, 48, 805. 62
- [48] T. Habu, N. Mii, K. Kuge, H. Manto, Y. Takamuki, *Journal of Imaging Science* 1991, 35, 202.
- [49] G. I. Koldobskii, V. A. Ostrovskii, *Usp. Khim.* 1994, 63, 847.
- [50] a) S. P. Cass, D. Borello-France, J. M. Furman, *Am. J. Otolaryngology* 1996, 17, 581;
b) I. C. Richards, P. S. Thomas, *Pesticide Science* 1990, 30, 275.
- [51] S. J. Wittenberger, *J. Org. Prep. Proced. Intl.* 1994, 26, 499.
- [52] P. F. Juby, T. W. Hudyma, M. Brown, *J. Med. Chem.* 1968, 11, 111.
- [53] a) A. T. Chiu, J. V. Duncia, D. E. McCall, P. C. Wong, W. A. Jr. Price, M. J. M. C. Thoolen, D. J. Carini, A. L. Johnson, P. B. W. M. Timmermans, *J. Pharmacol. Exp. Ther.* 1989, 250, 867; b) Y. Furkawa, S. Kishimoto, K. Nishikawa, K. Takeda Industries, 1982, U.S. Patent No. 4, 340, 598.
- [54] a) G. I. Koldobskii, R. B. Kharbash, *Russ. J. Org. Chem.* 2003, 39, 453; b) Mirura, H., K. Gato, S. Kitamura, T. Kitagawa, S. Kohda, *Chem. Pharm. Bull.* 2002, 50, 766; c) Momose, Y., T. Maekawa, H. Oaka, H. Ikeda, T. Sohda, *Chem. Pharm. Bull.* 2002, 50, 100; d) T. Ichikawa, T. Kitazaki, Y. Matsushita, H. Hosono, M. Yamada, M. Mizuno, K. Itoh, *Chem. Pharm. Bull.* 2000, 48, 1947.
- [55] C. Hansch, L. Leo, *Exploring QSAR. Fundamentals and Applications in Chemistry and Biology*; American Chemical Society: Washington, DC, 1995, Chapter 13.
- [56] G. F. Holland, J. Pereira, *J. Med. Chem.* 1967, 10, 149.
- [57] S. Wu, A. Fluxe, J. Sheffer, J. M. Janusz, B. E. Blass, R. White, C. Jackson, R. Hedges, M. Muawsky, B. Fang, G. M. Fadayel, M. Hare, L. Djandjighian, *Bioorg. Med. Chem. Lett.* 2006, 16, 6213.

- [58] Y. Momose, T. Maekawa, H. Odaka, H. Ikeda, T. Sohda, *Chem. Pharm. Bull.* 2002, 50, 100.
- [59] R. S. Upadhayaya, S. Jain, N. Sinha, N. Kishore, R. Chandra, S. K. Arora, *Eur. J. Med. Chem.* 2004, 39, 579.
- [60] A. Nohara, H. Kuriki, T. Saijo, H. Sugihara, M. Kanno, Y. Sanno, *J. Med. Chem.* 1977, 20, 141.
- [61] Y. Kanai, Y. Nakai, N. Nakajima, S. Tanayama, *Xenobiotica* 1979, 9, 33.
- [62] a) P. L. Ornstein, 1990, EP 330353 A1; b) P.L. Ornstein, 1990, US 4902687 A; c) H. Brauner-Osborne, J. Egebjerg, E. O. Nielsen, U. Madsen, P. Krogsgaard-Larsen, *J. Med. Chem.* 2000, 43, 2609.
- [63] T. Habu; N. Mii; K. Kuge; H. Manto; Y. Takamuki. *Journal of Imaging Science.* 1991, 35, 202.
- [64] G. I. Koldobskii; V. A. Ostrovskii. *Usp. Khim.* 1994, 63, 847.
- [65]. R. Huisgen. *J. Org. Chem.* 1968, 33, 2291.
- [66]. P.B. Mohite. V.H. Bhaskar. *International Journal of PharmTech Research.* 2011, 3, 1557- 1566.
- [67] M.R. Mosaad Sayed; E.D. Ahmed; A.H. Rania. *Acta Pharm.* 2009, 59, 145-158.
- [68] M.S.Salahuddin; S. Singh; M. Shantakumar. *Rasayan journal of chemistry.* 2009, 2, 167- 173.
- [69] J. Matysiak; A. Niewiadomy. *Il Farmaco.* 2003, 58, 455-461.
- [70] S.Chang ;T. Lin; R. Shih; C.Lee; L. Tai; N. Tseng; H. Chern . *Journal of Medicinal Chemistry.* 2005, 48, 3522–3535.
- [71] M.A. Walker; T.Johnson ; Z. Ma ; J. Banville; R. Remillard ; O.Kim ;Y. Zhang ;A. Staab; H.Wong ;A. Torri ; H.Samanta ; Z.Lin; C. Deminie; B.Terry; M. Krystal; N. Meanwell. *Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters.* 2006, 16(11), 2920-2924.
- [72] V.H. Bhaskar; P.B. Mohite. *Journal of Optoelectronics and Biomedical Materials.* 2010, 2(4), 249 – 259.
- [73] Y. Elkacimi, M. Achnin, Y. Aouine, M. Ebn Touhami, A. Alami, R. Touir, M. Sfaira, D. Chebabe, A. Elachqar, B. Hammouti, *Port. Electrochim. Acta*, doi: 10.4152/pea.201201053.
- [74] Bladin, J. A. “Ueber verbindungen, welche sich vom dicyanphenylhydrazin ableiten. II” *Ber.* 1885, 18, 2907.
- [75] Mahmoud Nasrollahzadeha,, Yadollah Bayat, Davood Habibi, Saeed Moshae, *Tetrahedron Letters.* 2009, 50, 4435.

- [76] Sorour Ramezanzpour, Saeed Balalaie, Frank Rominger, Nahid S. Alavijeh, Hamid Reza Bijanzadeh, *Tetrahedron*. 2013, 69, 10718
- [77] Umakant B. Patil, Kedar R. Kumthekar, Jayashree M. Nagarkar, *Tetrahedron Letters*. 2012, 53, 3706.
- [78] S. N. Dighe et al./*Tetrahedron Letters*2009,50, 6139-6142
- [79] S. Rostamizadeh. *Chinese Chemical Letters*. 2009, 20, 1311-1314.
- [80] D. Amantini; *J. Org.Chem.* 2004, 69, 2896-2898.
- [81] Z.N. Tisseh et al. / *Tetrahedron*2012 ,68, 1769-1773
- [82] C-W. Tasi et al. /*Tetrahedron*2009,65, 8367-8372
- [83] G. M. Schroeder et al. / *Tetrahedron Letters*2010,51,1404–1406
- [84] E. S. Schaffert et al. / *Bioorg. Med. Chem.*2011,19,6492–6504
- [85] A. Teimouri, A. Najafi Chermahini / *Polyhedron*2011,30 ,2606–2610
- [86] Roh, J.; Vávrová, K.; Hrabálek, A. Synthesis and Functionalization of 5-Substituted Tetrazoles, *Eur. J. Org. Chem.* 2012, 6101–6118, doi:10.1002/ejoc.201200469.
- [87] Finnegan, W.G.; Henry, R.A.; Lofquist, R. An Improved Synthesis of 5-Substituted Tetrazoles. *J. Am. Chem. Soc.* 1958, 80, 3908–3911.
- [88] Demko, Z.P.; Sharpless, K.B. Preparation of 5-Substituted 1H-Tetrazoles from Nitriles in Water. *J. Org. Chem.* 2001, 66, 7945–7950, doi:10.1021/jo010635w.

CHAPITRE III :
APPLICATION DES
TETRAZOLES A
L'INHIBITION DE LA
CORROSION

III. 1. Introduction

Dans cette partie de notre travail nous rapportons l'étude de l'action inhibitrice de l'hétérocycle tétrazole synthétisé vis-à-vis de la corrosion de l'acier XC38 en milieu chlorhydrique HCl 1 M. L'évaluation du pouvoir anticorrosif de tétrazole est réalisée en utilisant les mesures de perte de poids ou encore dite la méthode gravimétrique dans une solution aqueuse de HCl 1M à différentes températures. Cette méthode de perte masse constitue une première approche de l'étude de l'inhibition de la corrosion par les composés organiques dans les milieux acides [1-7]. L'inhibiteur choisi pour inhibier la corrosion est un hétérocycle pentaatomique appartient à la famille des tétrazoles, en particulier les 1H-tétrazoles substitués en position 5 par un groupement para-N,N-diméthylaminophényl comme un groupement donneur d'électrons qui sert à augmenter l'adsorption de l'inhibiteur tétrazole à la surface de l'acier en milieu acide. Cette partie présente l'étude de l'effet inhibiteur d'un tétrazole synthétisé à savoir, 5-(N,N-diméthylaminophényl)-1H-tétrazole **4-DTA** sur la corrosion d'un acier dans le HCl 1M. En effet, nous avons examiné l'effet de la concentration et la température sur l'efficacité inhibitrice de **4-DTA** en faitE rappelle à la méthode gravimétrique. L'effet du temps d'immersion sur l'action inhibitrice de l'inhibiteur **4-DTA** a également été effectué. L'aspect thermodynamique de processus de l'inhibition de la corrosion a été étudié à l'aide de l'isotherme d'adsorption de Langmuir.

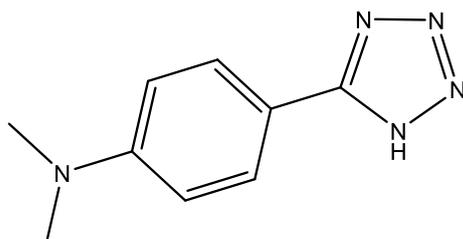
III. 2. Matériels et conditions expérimentales

III. 2. 1. Système électrochimique

Au cours de cette étude nous avons utilisé un système électrochimique composé d'un acier d'un acier XC38 comme électrode de travail et solution chlorhydrique HCl 1M comme électrolyte. Nous avons étudié l'effet de la concentration et la température sur l'efficacité d'inhibition en milieu HCl. Aussi, l'influence de temps d'immersion sur l'action anticorrosion de tétrazole a également été étudié dans un intervalle de temps allant de 1h à 24h, afin de contrôler la stabilité de la couche ou le film formé (e) par les molécules inhibitrices de **4-DTA** sur la surface de l'acier sous étude. Par ailleurs, nous avons calculé et discuté certaines valeurs thermodynamiques à partir des isothermes d'adsorption afin de prévoir le mode d'adsorption de ces molécules à l'interface métal/solution.

III. 2. 2. Inhibiteurs testé

L'inhibiteur utilisé est un hétérocycle tétrazole nommé 5-(N,N-diméthylaminophényl)-1H-tétrazole **4-DTA**. Ce composé est obtenu via une cycloaddition dipolaire [3 + 2] entre un oxime et l'azide de sodium comme le montre la synthèse décrite dans le (Schéma. II. 18, Chapitre. II). Le tétrazole préparé par cette méthode est une solide blanc (Figure. III. 1) de masse molaire $M = 245$ g/mol. La structure moléculaire de l'inhibiteur est donné dans la (Figure. III. 1).



5-(N,N-diméthylaminophényl)-1H-tétrazole 4-DTA

Figure. III. 1. Structure moléculaire de 5-(N,N-diméthylaminophényl)-1H-tétrazole 4-DTA

III. 2. 3. Préparation des échantillons d'acier et la solution corrosive

Afin d'obtenir des résultats fiables et reproductibles, les échantillons XC38 subissent un polissage mécanique à l'aide de papier de verre de granulométrie différente allant de 400 à 1200, suivi d'un lavage à l'eau distillée, un dégraissage à l'acétone. Ensuite, on sèche les plaques à l'air propulsé chaud. Les solutions aqueuses d'acide chlorhydrique 1M ont été préparées à partir de la solution commerciale d'acide chlorhydrique (37%) en utilisant de l'eau distillée. Les concentrations de l'inhibiteur utilisées dans cette étude sont respectivement, 10^{-5} M, $5 \cdot 10^{-5}$ M, 10^{-4} M et $5 \cdot 10^{-4}$ M. Les échantillons d'acier doux utilisés sous forme rectangulaires dont la composition centésimale (%) est comme suite (Tableau. III. 1) :

Tableau. III. 1. Composition chimique de l'acier

Fe	C	Si	Mn	P	Cr	Ni	Al
99.94 %	0.1 %	0.03 %	0.2 %	0.02 %	0.05 %	0.05 %	0.03 %

III. 3. Résultats et discussions

III. 3. 1. Effet de la concentration de 4-DTA

L'influence de la concentration de **4-DTA** sur la corrosion de l'acier en milieu chlorhydrique consiste à immerger les échantillons d'acier doux dans l'HCl 1M, sans et avec l'addition de différentes concentrations en inhibiteur. L'efficacité inhibitrice calculée à partir de l'équation (Equation. 2) est déterminée après 1 h d'immersion à des températures de 30, 40°C

à l'aide d'un bain thermostaté. La vitesse de corrosion de l'acier dans le milieu considéré est donnée par la relation suivante :

$$V_{corr} = \frac{\Delta m}{S \times t} \left(\frac{mg}{cm^2 \cdot h} \right) \quad (1)$$

Où ($\Delta m = m_0 - m_1$) représentent la perte de poids de l'acier doux en absence et en présence des inhibiteurs. L'efficacité inhibitrice donnée est la moyenne de deux essais effectués dans les mêmes conditions pour chaque concentration. Elle est donnée par la relation suivante :

$$\eta(\%) = \frac{V_{corr} + V'_{corr}}{V_{corr}} \times 100 \quad (2)$$

Où V_{corr} et V'_{corr} représentent respectivement la vitesse de corrosion de l'acier doux après 1h d'immersion en absence et en présence des inhibiteurs testés.

Tableau. III. 2. Vitesses de corrosion et efficacités inhibitrices pour différentes concentrations de 4-DTA dans HCl 1M à 30°C.

Température	Conc. (mol/l)	v (mg/cm ² .h)	η (%)
	0	0.6	----
	10 ⁻⁵	0.2196	63.85
303	5 × 10 ⁻⁵	0.161	73.16
	1 × 10 ⁻⁴	0.1087	81.88
	5 × 10 ⁻⁴	0.0543	91.00

D'après le tableau. III. 2, Nous pouvons remarquer que les valeurs de vitesses de corrosion (V_{corr}) sont significativement diminuées avec la croissance de la concentration en inhibiteur **4-DTA**, ce qui suggère que le tétrazole agit par adsorption sur la surface de l'acier. La vitesse de corrosion varie de 0.6 mg/cm².h à 0.054 mg/cm².h en absence et en présence d'inhibiteur, respectivement. Cette variation montre clairement que **4-DTA** est efficace dans le HCl 1M. Par contre nous constatons que l'efficacité d'inhibitrice augmente au fur et à mesure de l'addition de l'inhibiteur **4-DTA** pour atteindre une valeur de l'ordre de **91%** à la concentration maximale (5.10⁻⁴M) en **4-DTA** à la température de 30°C [8, 9]. Cet effet peut être attribué à l'adsorption progressive des molécules de tétrazole sur la surface de l'acier à travers le partage d'électrons des systèmes conjugués de tétrazole et les hétéroatomes de cycle tétrazole avec les orbitales « d » vacantes du fer [10].

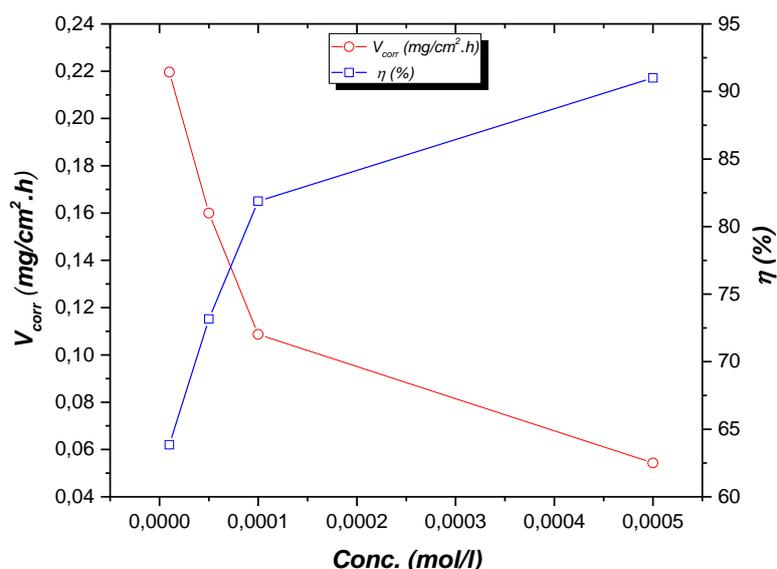


Figure. III. 2. Variation de la vitesse de corrosion et l'efficacité inhibitrice de l'acier XC38 dans HCl 1M sans et avec addition de 4-DTA à T= 30°C.

La figure. III. 2 donne la variation des vitesses de corrosion ainsi que le pouvoir inhibiteur en fonction de la concentration des 4-DTA à T=30°C. Ces observations montrent que l'efficacité inhibitrice de 4-DTA augmente lorsque la vitesse de corrosion diminue en fonction de la concentration de tétrazole à T=30°C. En revanche, le meilleur pouvoir inhibiteur a été obtenu à la concentration de 5.10^{-4} M en 4-DTA .

III. 3. 2. L'influence de la température sur le comportement des inhibiteurs

La température est un des paramètres qui peut affecter les réactions électrochimiques qui misent en jeu pendant le processus d'inhibition de la corrosion par les composés organiques dans les solutions acides. En effet, la plupart des composés organiques ainsi que les complexes formés peuvent se dissoudre plus facilement avec l'élévation de la température. Aussi une température élevée peut ainsi provoquer un affaiblissement de la résistance à la corrosion de l'acier ou améliorer l'efficacité inhibitrice en augmentant les densités électroniques autour des centres d'adsorption des molécules inhibitrices [11]. Afin d'étudier le comportement de l'inhibiteur 4-DTA à température élevée, nous avons examiné l'effet de la température 40°C sur le pouvoir inhibiteur de tétrazole en utilisant les mesures de perte de poids. Les résultats obtenus après 1h d'immersion sont donnés dans le tableau. III. 3.

Tableau. III. 3. Vitesses de corrosion et efficacités inhibitrices pour différentes concentrations de 4-DTA dans HCl 1M à 40°C.

Température	Conc. (mol/l)	v (mg/cm ² .h)	η (%)
313	0	1.2	----
	1 × 10 ⁻⁵	0.5028	58.10
	5 × 10 ⁻⁵	0.3820	68.16
	1 × 10 ⁻⁴	0.3372	71.90
	5 × 10 ⁻⁴	0.1417	88.19

La Figure III. 3. Donne la variation de la vitesse de corrosion de l'acier doux dans HCl 1M sans et avec addition de **4-DTA** à différentes concentrations à T= 40°C. La figure. III. 3 présente aussi la variation de l'efficacité inhibitrice de **4-DTA** en fonction de sa concentration à T= 40°C.

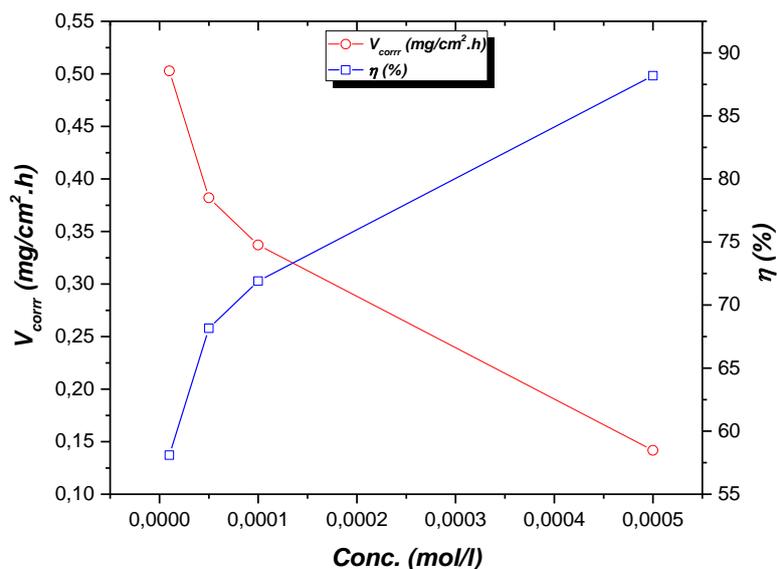


Figure. III. 3. Variation de la vitesse de corrosion et l'efficacité inhibitrice de l'acier XC38 dans HCl 1M sans et avec addition de 4-DTA à T= 40°C.

En effet, la vitesse de corrosion en présence de **4-DTA** varie inversement avec l'efficacité inhibitrice, c'est-à-dire la vitesse diminue tandis que l'efficacité inhibitrice croît avec la concentration de **4-DTA**. Cependant, nous pouvons constater que le pouvoir inhibiteur de cet hétérocycle tétrazole varie légèrement à la température 40°C. La Figure III. 4. Présente la variation du pouvoir inhibiteur de **4-DTA** à T=30°C et 40°C.

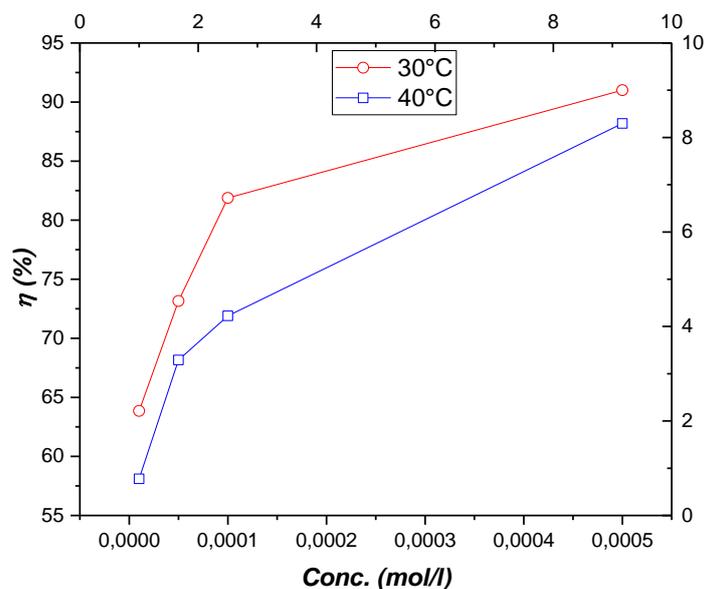


Figure. III. 4. Variation de l'efficacité inhibitrice de tétrazole 4-DTA à $T= 30\text{ }^{\circ}\text{C}$ et $40\text{ }^{\circ}\text{C}$.

III. 3. 3. Effet du temps d'immersion sur l'efficacité inhibitrice de 4-DTA

Le film organique formé par l'adsorption des molécules inhibitrices sur la surface de l'acier peut facilement dissoudre ou désorbé à longue duré d'immersion dans les solution agrressive acides. Dans le but d'étudier la stabilité de la couche organique formée à la surface de l'acier par l'adsorption des molécules de tétrazole **4-DTA** en fonction de temps d'immersion, nous avons effectué des mesures de perte de poids dans l'intervalle de temps allant de 60 min à 1440min pour suivre le comportement ainsi que l'évolution de la couche adsorbée de **4-DTA** en fonction de temps d'immersion. Les résultats obtenus sont regroupés dans le tableau. III. 4. La vitesse de corrosion de l'acier dans HCl 1M augmente rapidement avec le temps d'immersion en absence de **4-DTA** (Figure. III. 5). C'est-à-dire qu'il y a une dissolution continue du métal dans le milieu considéré tandis que, la présence de l'inhibiteurs **4-DTA** dans le milieu corrosive diminuer considérablement la vitesse de corrosion et ralentit son évolution avec le temps d'immersion [12-14].

Tableau. III. 4. Variation de perte de masse, la vitesse de corrosion le taux d'inhibition en fonction de temps d'immersion.

Temps d'immersion (min)	Vitesse de corrosion	Efficacité inhibitrice (%)
	(mg/cm ² .h)	
30	0,054221	86,09
60	0,054221	91,00
120	0,081332	88,38
240	0,088109	89,63
360	0,090369	90,77
480	0,115220	90,23
1440	0,231569	90,54

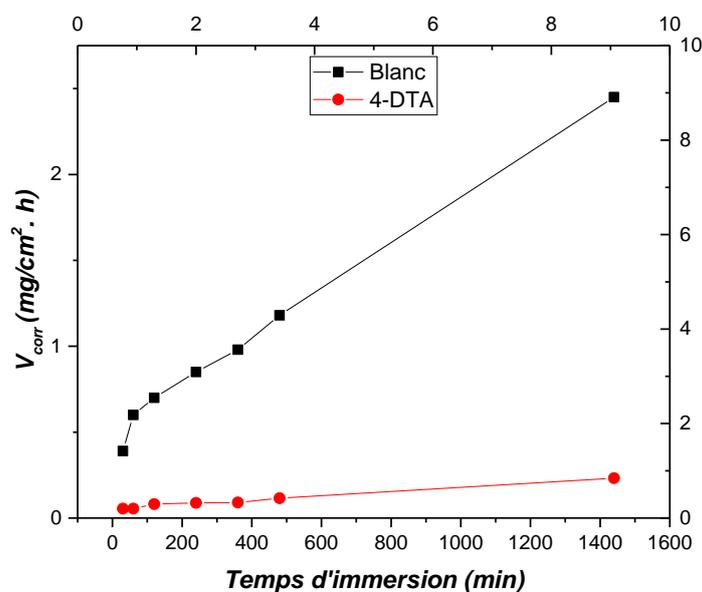


Figure. III. 5. Variation de vitesses de corrosion en fonction de temps d'immersion en absence et après de 4-DTA.

Les données dans (Tableau III. 5) représente les valeurs des vitesse de corrosion et l'efficacité inhibitrice de **4-DTA** en fonction de temps d'immersion. On remarque clairement que le temps d'immersion n'a pas influencer le pouvoir inhibiteur de tétrazole qui reste relativement stable avec le temps d'immersion, cela suggère que le film protecteur formé par les molécules inhibitrices de tétrazole à l'interface reste stable et adhérant pendant la durée d'immersion [15-17]. Aussi, nous pouvons aussi constaté que l'efficacité inhibitrice de **4-DTA** est augmentée de 86% à 90% avec le temps ce qui montre la performance de ce composé dans le

HCl 1M pendant 24h. A partir de ces constatations, nous conclu que ce type de composé organique est un bon inhibiteur de la corrosion pour l'acier XC38 dans l'acide chlorhydrique 1M [10].

III. 4. Etude thermodynamique et isothermes d'adsorption

Afin de tirer plus d'information sur le processus d'inhibition de la corrosion par les composés organiques utilisés comme inhibiteur de la corrosion, il est évident d'étudier le mécanisme d'inhibition de la corrosion à l'aide des isothermes d'adsorption. En effet, l'étude des isothermes d'adsorption peut fournir des informations sur l'adsorption des inhibiteurs sur la surface de l'acier, ce qui permet de expliquer le mécanisme d'inhibition. L'adsorption des molécules organiques peut s'effectuer selon trois types principales: la physisorption, l'adsorption chimique ou une adsorption mixte c'est-à-dire qu'on a une physisorption ayant tendance à une chimisorption ou l'inverse. Le processus d'adsorption peut être mis en évidence au moyen des isothermes d'adsorption ou par des méthodes plus performantes comme l'analyse de surface spécifique en utilisant le MEB ou XPS [18]. La variation de la quantité adsorbée à la surface de l'acier en fonction de la concentration des inhibiteurs peut être donnée par l'isotherme d'adsorption de Langmuir qui suppose la formation d'une monocouche à la surface de l'électrode [19-21].

Le taux de recouvrement de la surface métallique est donné par la relation suivante:

$$\theta = \frac{KC}{KC + 1} \quad (4)$$

Où (K) désigne le coefficient d'adsorption ou la constante d'équilibre du processus d'adsorption et (C) la concentration de l'inhibiteur. Le réaménagement de cette équation donne :

$$\frac{C}{\theta} = \frac{1}{K} + C \quad (5)$$

D'après la (Figure III. 6 et Figure III. 7) on remarque que la variation du rapport $\frac{C}{\theta}$ en fonction de la concentration en inhibiteur **4-DTA** est linéaire pour température T=30 et 40°C avec des valeurs de pente proche au égale 1 (Tableau. III. 5), indiquant que l'adsorption de tétrazole sur la surface de l'acier en milieu HCl 1M est parfaitement suivie l'isotherme d'adsorption de Langmuir, cela suggère que l'adsorption de notre hétérocycle tétrazole **4-DTA** conduit à la formation d'une monocouche avec l'absence des interactions intermoléculaires entre les molécules elles même [21].

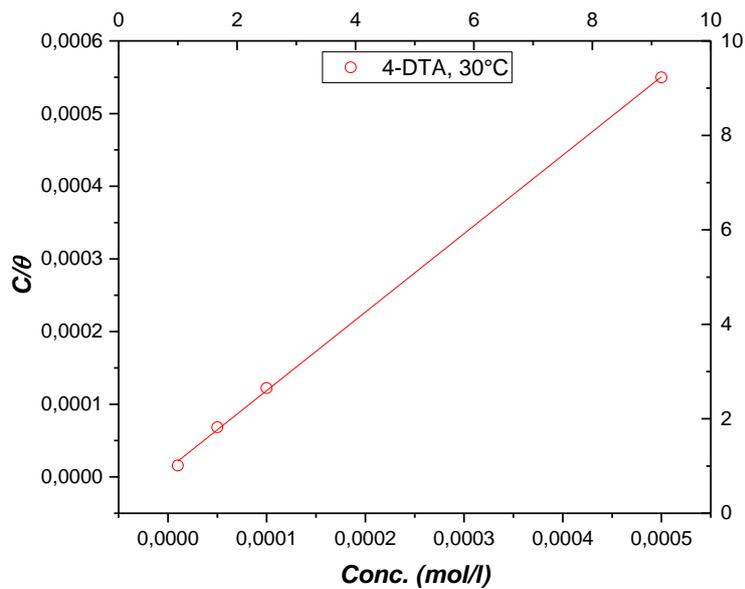
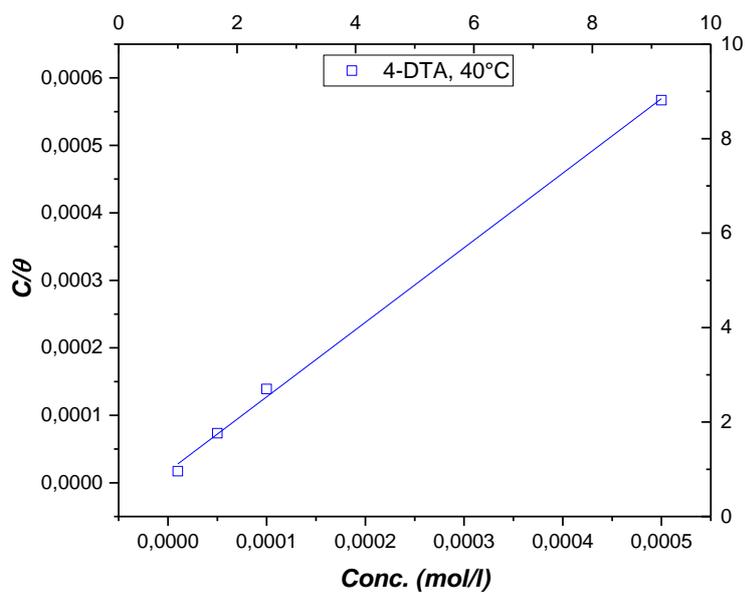


Figure. III. 6. Modèle de l'isotherme d'adsorption de Langmuir de l'acier dans HCl 1M à différentes concentrations en 4-DTA à $T = 30^\circ C$.



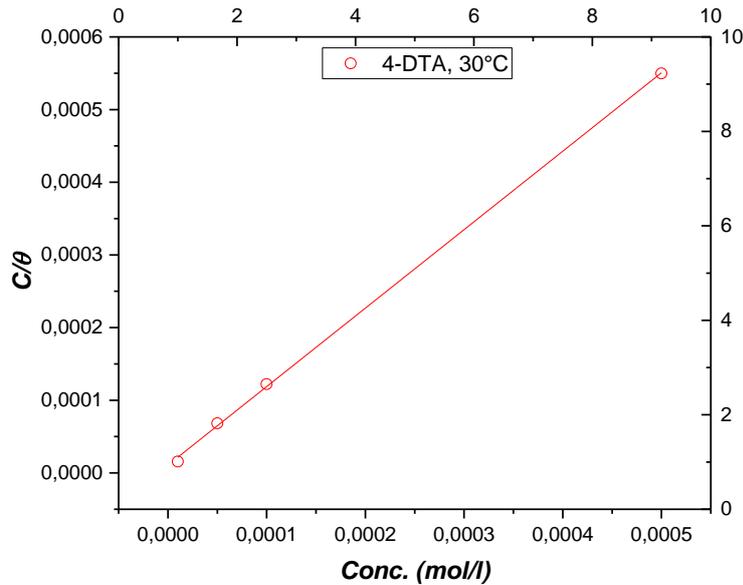


Figure. III. 7. Modèle de l'isotherme d'adsorption de Langmuir de l'acier dans HCl 1M à différentes concentrations en 4-DTA à T= 40°C.

Les coefficients de corrélations et les constantes d'adsorption ont été utilisés pour choisir l'isotherme convenable (Tableau. III. 5). Nous voyons que les coefficients de corrélation linéaires sont de l'ordre de (1) et toutes les valeurs des pentes sont voisines de l'unité (1). Cela confirme que l'adsorption de la molécule tétrazole c'effectuée selon Langmuir. Les valeurs de (K) sont utilisées pour calculer les valeurs de l'énergie libre standard d'adsorption (ΔG°_{ads}) par l'équation suivante :

$$K = \frac{1}{55.5} \exp\left(-\frac{\Delta G^{\circ}_{ads}}{RT}\right) \quad (6)$$

La valeur 55,5 est la concentration de l'eau en solution (mol.l^{-1}) [22]. Les valeurs de (ΔG°_{ads}) calculées sont regroupées dans le tableau. III. 3.

Tableau. III. 5. Valeurs des paramètres d'adsorption de l'acier doux dans HCl 1M à T= 30, 40°C.

Inhibitor	T (°C)	K_{ads}	Pente	R^2	ΔG°_{ads} (kJ mol ⁻¹)
4-DTA	30	9.26×10^4	1.07	0.9995	-38.39
	40	5.92×10^4	1.10	0.9979	-38.51

Le Tableau. III. 5, illustre les paramètres thermodynamiques de l'adsorption de l'inhibiteur 4-DTA sur la surface de l'acier XC38 dans le HCl 1M à 30 et 40°C. Les valeurs de (ΔG_{ads}) sont de signes négatifs indiquant la spontanéité du processus d'adsorption de tétrazole sur la surface de l'acier [23, 24]. Aussi les valeurs élevées de la constante

d'adsorption (K_{ads}) montre aussi la forte adsorption de cet hétérocycle sur la surface de l'acier, notamment à 40°C. En outre, les valeurs de l'enthalpie libre d'adsorptions obtenues sont autour de (-38.39 kJ/mol, -38.51 kJ/mole) à 30°C et 40°C, respectivement. Cette constatation montre que **4-DTA** peut adsorbé selon un processus d'adsorption chimique et physique sur la surface de l'acier en formant un film organique via l'échange ou le partage électrons entre l'acier et les doublets d'électrons libres (azote) existent dans la structure de tétrazole utilisé [25]. L'adsorption physique peut avoir lieu selon des interactions électrostatiques entre les cations de tétrazole et le métal chargé [26-29].

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] Note d'information. Centre belge d'études de la corrosion (Cebelcor, 1986).
- [2] R. Gasparac, E. Stupnisek, *corrosion.*,**55** (1999) 1031.
- [3] N. K. Patel, J. Fronco, S. Patel, *J. Indian Chem. Soc.*,**54** (1997) 815.
- [4] S. Yoshida, H. Ishida, *Appl. Surf. Sci.*,**20** (1985) 497.
- [5] G. Reihard, U. Rammelt, Proc 7th Eur. Symp. Corr. Inh. p. 873-883 Ferrara., (1990).
- [6] A. Frignani, M. Tasinari, Proc 7th Eur. Symp. Corr. Inh. p. 895 Ferrara., (1990).
- [7] A. Frignani, M. Tasinari, G. TrabANELLI, 1st International Symposium on E.I.S.,Bombannes, CS, 12, (1989).
- [8] S. Kertit, B. Hammouti, *Appl. Surf. Sci.*,**93** (1996) 59–66.
- [9] T. P. Zhao, G.N. Mu, *Corros. Sci.*,**41** (1999) 1937–1944.
- [10] Y. Elkacimi, M. Achnin, Y. Aouine, M. Ebn Touhami, A. Alami, R. Touri, M. Sfaira, D. Chebabe, A. Elachqar, B. Hammouti, *Port. Electrochim. Acta*, doi: 10.4152/pea.201201053.
- [11] J. Crousier, C. Antonione, Y. Massiani, J.P. Crousier, *Mat. Chem.*, **7** (1982) 587.
- [12] A. E. Stoyanova, E. I. Sokotova, S. N. Raicheva, *Corros. Sci.*,**39** (1997)1595.
- [13] A. S. Fouda, S. S. El Kaabi, A. K. Mohamed, *Anti-Corrosion.*,**8** (1989) 9.
- [14] E. Stupnisek-Usac, Z. Ademovic, Proceedings of the 8th European Symposium on Corrosion Inhibitors, Ann. Univ. Ferrara (Italy), N. S. Sez suppl. 3, 1995, vol. 1, p. 257.
- [15] B. Sanyal, K. Srivastava, *Br. Corros. J.*,**2** (1974) 103.
- [16] I. Ahamad, R. Prasad, M.A. Quraishi, *Corros. Sci.*, **52** (2010) 1472.
- [17] O. Benali, O. Mokhtar, *Arab. J. Chem.*, **4** (2011) 443.
- [18] N.P. Zhuk, Course on Corrosion and Metal Protection, Metallurgy, Moscow, (1976).
- [19] D. Ben Hmamou, R. Salghi, A. Zarrouk, H. Zarrok, O. Benali, M. Errami, B. Hammouti, *Res ChemIntermed.*, DOI 10.1007/s11164-012-0840-2.
- [20] D. Hmamou, R. Salghi, A. Zarrouk, B. Hammouti, O. Benali, H. Zarrok, S. Salim Al-Deyab, *Res ChemIntermed.*, DOI 10.1007/s11164-012-0892-3.
- [21] O. Benali, C. Selles, R. Salghi., *ResChemIntermed.*, DOI 10.1007/s11164-012-0960-8.
- [22] H. B. Ouici, O. Benali, Y. Harek, L. Larabi, B. Hammouti, A. Guendouzi, *Res ChemIntermed.*, DOI 10.1007/s11164-012-0821-5.
- [23] S. Martinez, I. Stern, *Appl. Surf. Sci.*,**83** (2002) 199.
- [24] M. A. Migahed, H. M. Mohamed, A. M. AI-Sabagh, *Mater. Che Phys.*,**80** (2003) 169.
- [25] S. Mai-tinez, L. Stem, *Appl. Surf. Sci.*,**199** (2002) 83.
- [26] E. Khamis, *Corrosion.*,**6** (1990) 46.

[27] E.A. Noor, A.H. Al-Moubaraki, Mater. Chem. Phys.,**110**(2008) 145–154.

[28] F. Bentiss, C. Jama, B. Mernari, H. El Attari, L. El Kadi, M. Lebrini, M. Traisnel, M. Lagrenee, Corros. Sci.,**51**(2009) 1628–1635.

[29] M.B. Valcarce, M. Vazquez, Mater. Chem. Phys.,**115**(2009) 313–321.

CONCLUSION
GÉNÉRALE

Conclusion générale

Au cours de ce travail nous avons mis au point une étude expérimentale de l'inhibition de la corrosion d'un acier en milieu chlorhydrique par un hétérocycle de la famille des tétrazoles synthétisé par réaction de cycloaddition dipolaire entre un dérivé d'oxime et l'azide de sodium. D'une manière générale cette étude s'articule autour de deux axes principaux.

Le premier axe s'articule sur la synthèse d'un composé organique hétérocyclique de la famille de tétrazole, à savoir, le 5-(4-N,N-diméthylaminophényl)-1H-tétrazole **4-DTA** destinés essentiellement à l'inhibition de la corrosion du fer en milieu acide, notamment l'acide chlorhydrique 1M. Cette molécule à partir de laquelle nous sommes intéressés appartient à la famille des tétrazoles à cinq chaînon. Différentes méthodes de synthèses ont été mises en point pour accéder au motif tétrazolique en utilisant soit l'irradiation micro-ondes, soit le chauffage à reflux comme processus classique. En effet, Le protocole expérimentale employé dans la préparation de notre tétrazole est basé sur la réaction de cycloaddition dipolaire [3 + 2] entre une oxime et l'azide de sodium en présence d'un catalyseur inorganique à base de cuivre dans le diméthylformamide DMF comme solvant polaire. L'oxime utilisée dans la synthèse de tétrazole a été préparée d'une manière in situ en faisant réagir un aldéhyde aromatique comme le benzaldéhyde et l'hydroxylamine. Une fois l'oxime est formée, il se condense avec l'azide de sodium pour fournir le tétrazole souhaité selon une cycloaddition dipolaire [3 + 2] assistée par le cuivre comme catalyseur support facilitant l'approche des différents substrats du mélange réactionnel. Cette réaction se déroule en deux étapes :

- 1- Réaction entre le benzaldéhyde et l'hydroxylamine donne l'oxime après addition nucléophile de la fonction amine sur le carbonyle de la fonction aldéhyde conduisant à un α -aminalcool qui se déshydrate spontanément en oxime.
- 2- L'oxime obtenue est réagi avec l'azide de sodium en présence d'un catalyseur à base de cuivre qui serve à rapprocher les deux substrats oxime et l'anion azoture pour réaliser la cycloaddition dipolaire [3 + 2] et fournir le 5-(4-N,N-diméthylaminophényl)-1H-tétrazole **4-DTA** avec rendement comparable voir élevé avec celle décrit dans la littérature.

Comme le montre la large part qu'il occupe dans cette étude, le deuxième axe est consacré à l'étude de l'hétérocycle de tétrazole comme inhibiteur de la corrosion de l'acier en milieu acide chlorhydrique 1 M. Il s'agit de 5-(4-N,N-diméthylaminophényl)-1H-tétrazole **4-DTA**. Tout d'abord nous avons étudié le comportement de l'acier dans le milieu HCl 1M seul,

ainsi que les facteurs qui affectent la vitesse de corrosion de l'acier, notamment la concentration et la température.

Pour réaliser cette étude nous avons utilisé la méthode de perte de poids. 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 Δm subie par un échantillon de surface S , pendant le temps t d'immersion dans une solution corrosive maintenue à température constante.

Les résultats obtenus par cette méthode ont permis de tirer les conclusions suivantes :

- Le tétrazole **4-DTA** est un bon inhibiteur de la corrosion en milieu HCl 1 M. La vitesse de corrosion de l'acier dans le HCl diminuée au fait à mesure de l'augmentation de la concentration de cet hétérocycle. En effet, l'efficacité inhibitrice de cette molécule croit avec sa concentration pour atteindre un taux de l'ordre de (91%) à faible concentration $5.10^{-4}M$ en inhibiteur pendant un temps d'immersion de 1 heure à 30°C.
- Le pouvoir inhibiteur de tétrazole **4-DTA** est légèrement diminué avec l'élévation de la température de la solution électrolytique, ce qui suggère la performance de **4-DTA** à cette température de 40°C. Cette constatation montre la forte adsorption de cette molécule à la surface de l'acier.
- L'étude de l'effet du temps immersion sur le pouvoir inhibiteur de **4-DTA** a montré la stabilité de l'efficacité inhibitrice de tétrazole durant 24h d'immersion (90.54%) ; et par conséquent la stabilité de la couche adsorbée formée par les molécules de tétrazole **4-DTA** sur la surface de l'acier.
- L'adsorption des molécules de **4-DTA** sur la surface de l'acier est parfaitement obéit à l'isotherme d'adsorption de Langmuir. Ce modèle suppose que l'adsorption est monomoléculaire (monocouche) et que les interactions entre les molécules inhibitrices elles même sont négligeables.
- L'étude thermodynamique indique que les molécules de **4-DTA** peuvent être adsorbées sur la surface de l'acier selon un processus chimique (chimisorption) et physique (physisorption). La chimisorption implique le partage d'électrons du système conjugué du substituant phényle et les paire électroniques libre des hétéroatomes du cycle tétrazole avec les orbitales (d) vacantes du fer pour former des liaisons de coordinations. en effet, l'adsorption physique ou (interactions électrostatiques) peut avoir lieu entre les molécules de tétrazoles chargées positivement et les anions chlorures adsorbés sur la surface de l'acier sous étude.

➤ Le mécanisme d'inhibition de la corrosion en présence de **4-DTA** est basé sur une simple adsorption des molécules inhibitrices à la surface du métal en bloquant ainsi les sites actifs et par conséquent la vitesse de corrosion de l'acier dans le milieu corrosif considéré est diminuée. L'adsorption des molécules **4-DTA** à la surface métallique conduit à la formation d'un film adhérent et stable qui limite l'attaque du milieu corrosif à la surface de l'acier.

ABSTRACT

Tetrazole heterocycle was synthesized by [3 + 2] dipolar cycloaddition reaction of oxime derivative with sodium azide in the presence of copper as catalyst. The structure of organic compound namely, the 5-(4-N,N-diméthylaminophényl)-1H-tétrazole **4-DTA** was confirmed ¹H NMR spectrum. The surface activity of target compound as corrosion inhibitor for steel in 1M HCl solution was evaluated using weight loss method. These measurements indicate that the inhibition efficiency of compound increased with concentration inhibitor at 30°C and 40°C. The adsorption of the inhibitor on the steel surface obeyed Langmuir adsorption isotherm and the calculated ΔG_{ads} values suggested that the synthesized tetrazole were chemisorbed on the steel surface. The results of the corrosion inhibition using tetrazole as organic compound showed that **4-DTA** is a good inhibitor in 1M HCl medium.

Keywords: *Tetrazole, Adsorption, Inhibitor, Corrosion*

RESUME

L'hétérocycle tétrazole a été synthétisé par réaction de cycloaddition [3 + 2] dipolaire d'un dérivé d'oxime avec de l'azide de sodium en présence de cuivre comme catalyseur. La structure du composé organique à savoir, le 5-(4-N, N-diméthylaminophényl) -1H-tétrazole **4-DTA** a été confirmée dans le spectre RMN ¹H. L'activité de surface du composé en tant qu'inhibiteur de corrosion pour l'acier dans une solution de HCl 1 M a été évaluée en utilisant la méthode de perte de poids. Ces mesures indiquent que l'efficacité d'inhibition du composé a augmenté avec la concentration de l'inhibiteur à 30 °C et 40 °C. L'adsorption de l'inhibiteur sur la surface de l'acier obéit à l'isotherme d'adsorption de Langmuir et les valeurs de ΔG_{ads} calculées suggèrent que le tétrazole synthétisé était chimisorbé sur la surface de l'acier. Les résultats de l'inhibition de la corrosion utilisant le tétrazole comme composés organique ont montré que le **4-DTA** est un bon inhibiteur en milieu HCl 1M.

Mots clés : *Tétrazole, Adsorption, Inhibiteur, Corrosion*

ملخص

تم تصنيع الحلقة غير المتجانسة للتيرازول بواسطة تفاعل تحميل ثنائي القطب [2 + 3] لمشتق أوكسيم مع أزيد الصوديوم في وجود النحاس كمحفز. تم تأكيد بنية المركب العضوي أي **4-DTA** في طيف الرنين المغناطيسي. تم تقييم النشاط السطحي للمركب كمتبسط للتآكل للصلب في محلول حمض الهيدروكلوريك 1 مولار باستخدام طريقة فقدان الوزن. تشير هذه القياسات إلى أن الفعالية المثبطة للمركب تزداد مع زيادة تركيز المثبط عند 30 درجة مئوية و 40 درجة مئوية. يخضع امتزاز المثبط على سطح الفولاذ لإيزوثرم لانجموير الامتزاز ، وتشير قيم ΔG_{ads} المحسوبة إلى أن التترازول المركب تم امتصاصه كيميائياً على سطح الفولاذ. أظهرت نتائج تثبيط التآكل باستخدام التترازول كمركب عضوي أن **DTA-4** هو مثبط جيد في وسط حمض الهيدروكلوريك 1 مولار.

الكلمات المفتاحية: *تترازول، امتزاز، مانع، تآكل.*