
REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
Ministère de l'enseignement supérieur et de la recherche scientifique

UNIVERSITE Dr TAHAR MOULAY.SAIDA
FACULTE SCIENCE ET TECHNOLOGIE
DEPARTEMENT DE CHIMIE



MEMOIRE

Présentée pour l'obtention du diplôme de
Licence en chimie organique

Par
Ould larbi Salah Eddine

Thème

Synthèse et étude gravimétrique du 5-(2-hydroxyphényl) 1, 3,4-Oxadiazole inhibiteur de la corrosion d'un acier doux dans le HCl 1M.

Evaluer le : 16/06/2014 devant le jury composé de :

Encadreur	OUICI Houari Boumediene	Maitre Conférence	B	U. Saida
Examineur	GHALI Noureddine	Maitre Conférence	B	U. Saida
Examineur	GUENDOUDI Abdelkrim	Maitre Assistant	A	U. Saida

SOMMAIRE

Chapitre I

I. 1. CORROSION.....	3
I. 2. LUTTE CONTRE LA CORROSION.....	3
I. 3. LES INHIBITEURS DE CORROSION.....	4
I. 3. 1. Définition.....	4
I. 3. 2. Propriétés.....	4
I. 3. 3. Les classes d'inhibiteurs.....	5
I. 3. 3. 1. Les inhibiteurs organiques.....	5
I. 3. 3. 2. Les inhibiteurs minéraux.....	5
I. 3. 3. 3. Mécanismes d'action électrochimique.....	5
I. 3. 3. 4. Mécanisme d'action interfaciale.....	6
I. 4. Facteurs de corrosion.....	7
I. 5. Inhibition de la corrosion en milieu acide.....	7
I. 5. 1. Type d'adsorption.....	8
I. 5. 1. 1. Adsorption physique.....	8
I. 5. 1. 2. Chimisorption.....	9
I. 5. 2. Structure moléculaire des inhibiteurs.....	9
I. 5. 3. Influence de la densité électronique.....	10
I. 5. 4. Influence de la concentration.....	11
I. 5. 4. 1. Isotherme de Langmuir.....	11
I. 5. 4. 2. Isotherme de Temkin.....	12
I. 5. 5. Des hétérocycles utilisés comme inhibiteurs de corrosion en milieu acide.....	12
I. 6. LES METHODES D'EVALUATION DE LA CORROSION.....	15

I. 6. 1. La gravimétrie.....	15
I. 6. 2. Méthodes électrochimiques.....	16
I. 7. TECHNIQUES D'ANALYSES DE SURFACE.....	16
I. 7. 1. La spectroscopie des photo-électrons (XPS).....	16
I. 7. 2. La microscopie électronique à balayage.....	16
I. 8. CONCLUSION.....	17

Chapitre II

II.1. Introduction.....	22
II. 2. Nomenclature des oxadiazoles.....	22
II. 3. Principaux modes de synthèse des oxadiazoles	23
II. 3. 1. Méthode de synthèse des dérivés 1,2,4-oxadiazoles.....	23
II. 3. 2. Méthode de synthèse des dérivés 1,3,4-oxadiazoles.....	28
II. 3. 2. 1. A partir des composé N, N'-diacylhydrazides.....	28
II. 3. 2. 3. A partir d'un aldéhyde.....	29
II. 3. 2. 4. A partir de trichlorophénylméthane.....	29
II.3. 2. 5. A partir de di-(benzotriazole-1-yl) methanimine.....	29
II. 3. 2. 6. A partir d'un dérivé hydrazide et le disulfure de carbone.....	29
II. 4. Application des oxadiazole comme inhibiteurs de la corrosion.....	30
II. 5. Partie Expérimentale.....	32
II. 5. 1. Plan général de synthèse de 5-(2-hydroxyphényl) 1,3,4-oxadiazole 2-thiol.....	32
II. 5. 1. 1. Préparation du benzoate de méthyle 2.....	33
II. 5. 1. 2. Synthèse de 2-hydroxy benzohydrazide 3.....	33
II. 5. 1. 3. Synthèse de 5-(2-hydroxyphényl) 1,3,4-oxadiazole 2-thiol 5.....	34
II. 5. 2. Résultats Spectrales.....	34
II. 5. 3. Conclusion.....	35

SPECTRES IR, RMN ¹ H ET RMN ¹³ C.....	36
---	----

Chapitre III

III. 1. Introduction.....	43
III. 2. Etude de l'inhibition de 5-HOT dans le HCl 1M.....	43
III. 2. 1. Conditions expérimentales.....	43
III. 2. 1. 1. Inhibiteurs utilisés.....	43
III. 2. 1. 2 Matériau utilisé.....	44
III. 2. 1. 3. Préparation des plaques.....	44
III. 2. 1. 4. Préparation de la solution corrosive.....	44
III. 3. Etude gravimétrique.....	44
III. 3. 1. Résultats et discussions.....	44
III. 3. 1. 1. Effet de la concentration	44
III. 3. 1. 2. Influence du temps d'immersion sur la vitesse de corrosion.....	47
III. 3. 3. Effet de la température sur la corrosion de l'acier doux.....	50
III. 3. 4. Isothermes d'adsorption.....	53
III. 4. Conclusion.....	56

INTRODUCTION GENERALE

INTRODUCTION

La majorité des métaux et des alliages placés dans des environnements variés sont affectés par différentes formes de corrosion, à savoir la corrosion uniforme ou localisée. Ces attaques sont particulièrement dangereuses lorsqu'elles sont localisées. L'adoption de mesures préventives contre la corrosion est donc nécessaire et l'utilisation des inhibiteurs est une méthode adaptée et pratique pour protéger les métaux. Elle consiste à utiliser des substances chimiques qui, lorsqu'elles sont ajoutées en faibles concentrations, en présence d'un milieu agressif, peuvent réduire ou stopper la corrosion du métal au contact.

D'autres parts, les acides sont largement utilisés dans de nombreux procédés de synthèse industrielle. Du fait de l'agressivité de ces solutions acides, l'utilisation des inhibiteurs de corrosion est devenue indispensable pour limiter l'attaque des matériaux métalliques. Cependant, les méthodes utilisées pour inhiber la corrosion doivent être évaluées en fonction des paramètres particuliers du système, car les mesures préventives, utilisées avec succès dans un environnement donné, peuvent être néfastes dans d'autres conditions. Le choix d'un inhibiteur approprié dépend du type de l'acide, de sa concentration, de la température, de la présence de substances organiques ou inorganiques dissoutes et surtout du type de matériaux métalliques exposés à l'action de la solution acide.

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

Parmi les acides disponibles commercialement, l'acide chlorhydrique est le plus fréquemment utilisé et remplace de plus en plus l'acide sulfurique. D'autres acides tels que l'acide nitrique, perchlorique, citrique, acétique et formique sont utilisés seulement pour des applications spécifiques. Dans l'étude qui va suivre nous envisagerons uniquement l'action de l'acide chlorhydrique sur l'acier sans et avec ajout d'inhibiteur de corrosion. Ces substances doivent répondre à un certain nombre d'exigences : ils doivent limiter la dissolution du métal, l'attaque acide en présence de sel métallique, ne pas retarder l'action de l'acide sur les

impuretés, être efficaces à faibles concentrations et également à haute température, être thermiquement et chimiquement stables et être le moins toxique possible. La structure moléculaire de ces inhibiteurs joue un rôle très important dans le processus de l'inhibition et fera l'objet de plusieurs travaux faisant appel à la mécanique quantique.

Dans ce travail, nous nous sommes intéressés à la synthèse et l'étude de l'effet inhibiteurs de nouveaux composés organiques hétérocycliques vis-à-vis de la corrosion de l'acier en milieu acide HCl 1M.

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

Le deuxième chapitre décrit la préparation d'un inhibiteur organique destiné essentiellement à l'inhibition de la corrosion de l'acier dans le HCl 1M. Ce composé organique est un hétérocycle penta atomique substitué par un groupement aromatique riche en électrons. Le 1,3,4-oxadiazole a été obtenu par la une méthode de synthèse consiste a la condensation d'un dérivé hydrazide avec le disulfure de carbone.

Le troisième chapitre étudie l'activité inhibitrice de la corrosion de l'acier en milieu acide chlorhydrique du dérivé 1,3,4-oxadiazole à l'aide des mesures de pertes de poids. Cette étude comprend :

- L'influence de la concentration de l'inhibiteur sur la vitesse de corrosion en utilisant la méthode de perte de poids.
- L'effet de la température sur le pouvoir inhibiteur de l'oxadiazole, en effet les traces d'Arrhenius a été utilisé pour déterminer certains paramètres d'activation, à savoir, les valeurs d'énergies d'activation.
- L'évolution de l'action protectrice de l'inhibiteur synthétisé en fonction du temps d'immersion a été également étudiée. Les valeurs de l'énergie libre d'adsorption déterminées à partir de l'isotherme d'adsorption de Langmuir ont été utilisées pour suggérer le mode d'adsorption de l'inhibiteur sur l'acier sous étude.

Chapitre I
Inhibition de la corrosion et méthodes
d'évaluation du pouvoir inhibiteur

I. 1. CORROSION

La corrosion traduit la réactivité de la plupart des matériaux industriels vis-à-vis de l'environnement au contact desquels ils sont placés au cours de leur emploi. La corrosion affecte tous les métaux ainsi que les polymères et céramiques. Elle résulte d'interactions chimiques et/ou physiques entre le matériau et son environnement.

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

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

Dans notre travail, on s'est intéressé à la corrosion électrochimique des métaux, et en particulier de l'acier. La lutte contre la corrosion des métaux peut être envisagée de plusieurs manières, les trois principales sont les suivantes:

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

I. 2. 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 adapté, 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. 3. 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. 3. 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 qui retarde la corrosion lorsqu'elle est ajoutée à un environnement en faible concentration » [3].

I. 3. 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 [4].

I. 3. 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),
- Les mécanismes d'interface et principes d'action (absorption et/ou formation d'un film).

I. 3. 3. 1. Les inhibiteurs organiques

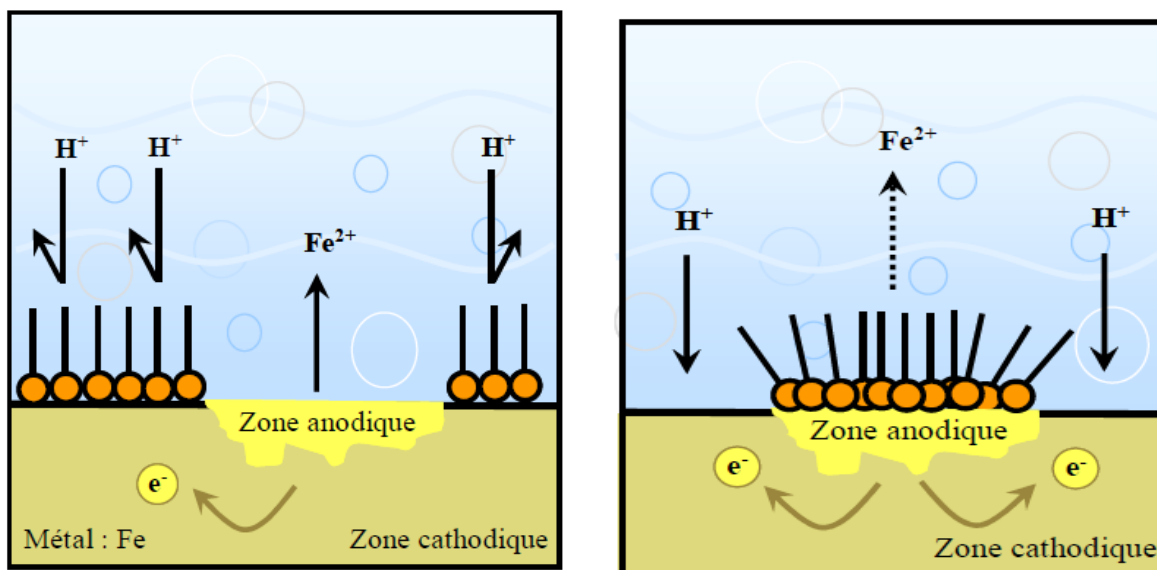
Les molécules organiques sont promises à un développement plus que certain en termes d'inhibiteur de corrosion : leur utilisation est actuellement préférée à celle inhibiteurs inorganiques pour des raisons d'écotoxicité essentiellement. Les inhibiteurs organiques sont généralement constitués de sous-produits de l'industrie pétrolière [5]. Ils possèdent au moins un centre actif susceptible d'échanger des électrons avec le métal, tel l'azote, l'oxygène, le phosphore ou le soufre. Les groupes fonctionnels usuels, permettant leur fixation sur le métal, sont les suivants (-NH₂, -SH, -OH, -COOH,...).

I. 3. 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 XO₄ⁿ⁻ tels les chromates, molybdates, phosphates, silicates,... Les cations sont essentiellement Ca²⁺ et Zn²⁺ et ceux qui forment des sels insolubles avec certains anions tels que l'hydroxyle OH⁻. L'utilisation des inhibiteurs minéraux reste à ce jour limités, car la plupart des produits efficaces présentent un côté néfaste pour l'environnement.

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

Selon leur influence sur les réactions électrochimiques partielles, on peut distinguer les inhibiteurs anodiques, cathodiques ou mixtes [6]. L'inhibiteur de corrosion forme une couche barrière sur la surface métallique, qui modifie les réactions électrochimiques en bloquant soit les sites anodique (siège de la l'oxydation du métal) soit les sites cathodique (siège de la réduction de l'oxygène en milieu neutre aéré ou siège de la réduction de proton H⁺ en milieu acide) [7].



a) Blocage des sites CATHODIQUES

b) Blocage des sites ANODIQUES

Figure I.1 : Formation des couches barrières cathodiques (a) et anodiques (b) interférant avec les réactions électrochimiques, dans le cas d'une étude en milieu acide

I. 3. 3. 4. Mécanisme d'action interfaciale

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

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

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

On peut concevoir le mécanisme d'action l'inhibiteur par:

➤ L'interposition d'une barrière entre le métal et le milieu corrosif par l'adsorption du composé à la surface sera primordiale [8].

-
-
- L'ajout des agents 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 [9-11]. Ces films réduisent l'accessibilité de la surface vis-à-vis de l'oxygène et en plus, ils bloquent partiellement la dissolution anodique [12].

I. 4. FACTEURS DE CORROSION

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

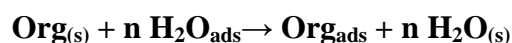
- Facteurs du milieu corrosif : concentration du réactif, teneur en oxygène et pH du milieu.
- Facteurs métallurgiques : composition de l'alliage, traitement thermique et mécanique.
- Facteurs définissant les conditions d'emploi : l'état de surface, forme de pièces, type d'inhibiteur et procédés d'assemblage.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

La vitesse de corrosion d'un métal dans un milieu corrosif dépend à la fois des caractéristiques de ces deux paramètres. La température et le pH ont une influence directe sur la vitesse de corrosion, et une influence indirecte à travers la phase aqueuse (eau de condensation, eau de production). Les conditions de flux, le film formé à la surface du métal et la pression ont une influence directe à travers la pression partielle du CO₂ [13, 14].

I. 5. 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 [15], 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. 5. 1. Type d'adsorption

L'adsorption des composés organiques peut être décrite par deux principaux types d'interaction à savoir l'adsorption physique et la chimisorption. Ces deux types d'adsorption sont influencés par la nature et la charge du métal, la structure chimique du produit organique et le type d'électrolyte [16].

I. 5. 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) [17].

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 [18] 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 [19].

I. 5. 1. 2. Chimisorption

La chimisorption est le plus important type d'interaction entre l'inhibiteur et le métal. Dans ce cas, les espèces adsorbées entrent en contact direct avec la surface métallique. Il est en général admis que, le processus d'adsorption chimique met en jeu un transfert ou un partage d'électrons entre les molécules d'inhibiteur et les orbitales "d" vacantes de la surface du métal. Ceci permet de former des liaisons de coordination.

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. 5. 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 [20-39]. 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. 2*) [40].

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 ...) [41-43].

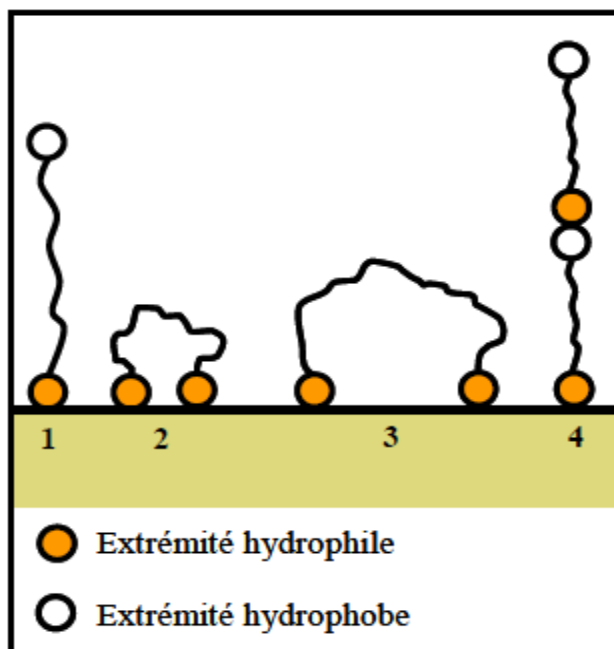


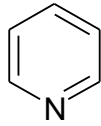
Figure 1. 3. Modes d'adsorption des inhibiteurs organiques sur une surface métallique :
(1) Adsorption simple ; (2) Chélation de surface ; (3) Pontage de surface ;
(4) Adsorption en multicouche.

I. 5. 3. Influence de la densité électronique

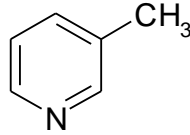
L'inhibition de la corrosion en milieu acide implique généralement une chimisorption de l'inhibiteur. Plus les atomes fonctionnels ont tendance à former des liaisons avec le métal en donnant des électrons, plus les inhibiteurs sont efficaces. Pour une série de molécules organiques qui ne diffèrent que par leurs atomes fonctionnels, l'efficacité de l'inhibition varie inversement avec l'électronégativité de ces atomes fonctionnels [44, 45]. Elle augmente donc dans l'ordre 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

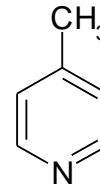
électrons (groupe électro-donneur). Le pouvoir inhibiteur des dérivés de la pyridine augmente donc dans l'ordre suivant [44]:



Pyridine



3-Méthylpyridine



4-Méthylpyridine

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 [45]. 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. 5. 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. 5. 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 [46]. La vitesse d'adsorption est proportionnelle à la concentration en inhibiteur C_{inh} et à la fraction de sites d'adsorption non occupée (1- θ),

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

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.

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

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

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

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

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

I. 5. 4. 2. Isotherme de Temkin

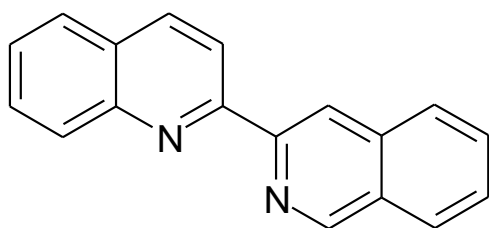
L'énergie libre d'adsorption de l'adsorbat est une fonction linéaire du taux de recouvrement θ , les constantes de vitesse chimiques sont fonction de θ . Il y a attraction ou répulsion entre espèces adsorbées à la surface. L'équation de l'isotherme de **TEMKIN** est:

$$bC_{inh} = \frac{\exp(a\theta) - 1}{1 - \exp[-a(1 - \theta)]} \quad (6)$$

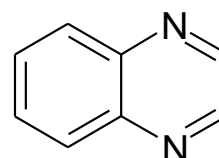
où a est une constante d'interaction entre particules adsorbées, b désigne le coefficient d'adsorption et C_{inh} la concentration de l'inhibiteur dans l'électrolyte.

I. 4. 5. Des hétérocycles utilisés comme inhibiteurs de corrosion en milieu acide

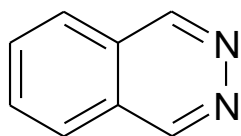
Dans un nombre important d'articles, de revues et d'ouvrages, il a été évoqué l'utilisation des composés hétérocycliques comme inhibiteurs de corrosion des métaux en milieu acide [46-51]. Parmi les travaux les plus synthétiques, nous allons décrire d'une façon succincte des travaux récents, traitant particulièrement, le domaine de la protection du fer et de l'acier contre la corrosion en milieu acide par des composés hétérocycliques [52-58]. 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 phtalazine (3) et la 2-mercaptopyrimidine (4) [60]. Ces substances ont montré de bonnes efficacités inhibitrices (80-90 %) dans un domaine de température de 25 à 60 °C.



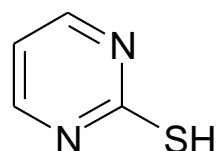
1



2

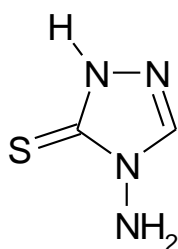


3

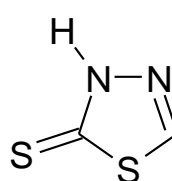


4

L'effet du 4-amino-3-thio-1,2,4-triazoline **1** et du 2-amino-5-thio-1,3,4-thiadiazole **2** sur l'inhibition de la corrosion de l'acier en milieu H_2SO_4 3 M a été étudié par Osman et *coll.* [61]. La présence d'un atome supplémentaire de soufre dans le composé **2** augmente notablement son efficacité inhibitrice.

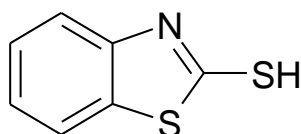


1

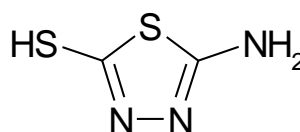


2

Chaudhary et *coll.* [62] ont étudié l'effet du 2-mercapto-benzothiazole **3** et du 2-amino-5-mercapto-1,3,4-thiadiazole **4** 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.



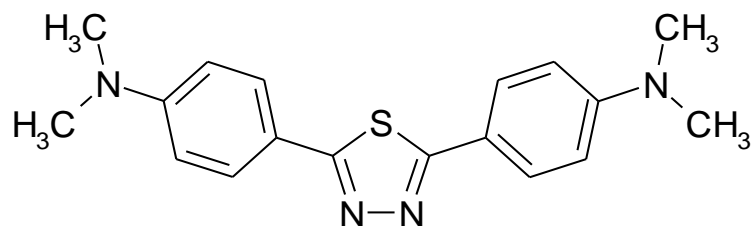
3



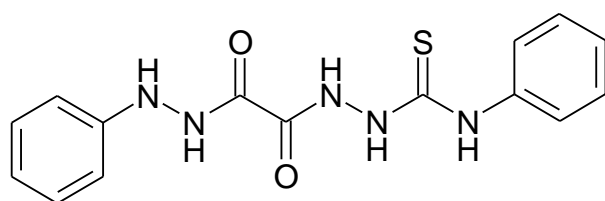
4

Bentiss et *coll.* [63] 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

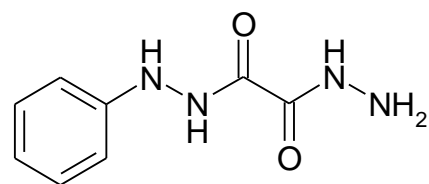
inhibiteur mixte. La diminution de l'énergie libre d'adsorption a montrée que l'inhibiteur est chimisorbé sur la surface métallique.



Larabi et *coll.* ont consacré leur études à la synthèse et à l'étude de l'effet de l'inhibition du N-phénylhydrazide N'-phénylthiosemicarbazide oxalique (**PHPTO**) et du N-phényldihydrazide oxalique (**PDHO**) via à vis de la corrosion d'un acier doux dans HCl 1M et du cuivre dans HNO₃ 1M [64, 65]. Les même 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 [66, 67].

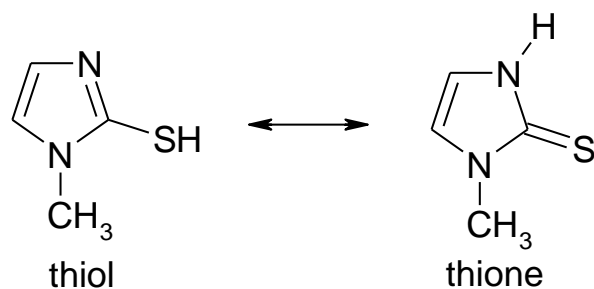


PHPTO

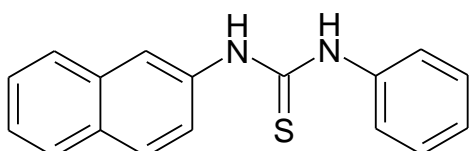


PDHO

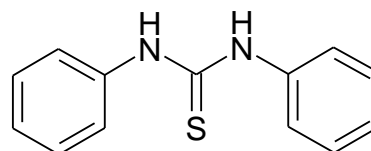
Benali et *coll.* ont étudié l'influence du 2-Mercapto 1-méthyl imidazole (**MMI**) sur le taux d'inhibition de la corrosion de l'acier XC38 dans deux milieux ; H₂SO₄ 0,5M et HClO₄ 1M [68, 69] et du cuivre dans H₂SO₄ 0,5M et HCl 1M [70, 71]. On autre, l'effet du MMI sur la corrosion de l'acier doux a été également étudié en milieu HCl 5% [72]. 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 [73, 75] : N-naphtyl N'-phenylthiourée (NPTU) et le N,N'-diphenylthiourée (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 H₂SO₄ 0,5 M et HClO₄ 1M tandis que le DPTU présente un caractère nettement anodique dans les deux milieux. L'étude comparative de l'efficacité inhibitrice des deux composés montre que c'est bien le NPTU qui présente le meilleur pouvoir inhibiteur vis-à-vis de la corrosion de l'acier laminé à froid que ce soit dans H₂SO₄ 0,5 M ou dans HClO₄ 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.

I. 6. LES METHODES D'EVALUATION DE LA CORROSION

I. 6. 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:

$$V_{corr} = \frac{\Delta m}{S \cdot t} \quad (7)$$

V_{corr} peut être exprimé en $\text{mg} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$.

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

$$P(\%) = \frac{V_{corr} - V_{inh}}{V_{corr}} \times 100 \quad (8)$$

Où V_{corr} et V_{inh} sont les vitesses de corrosion de l'échantillon après immersion dans la solution respectivement sans et avec inhibiteur.

I. 6. 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. TECHNIQUES D'ANALYSES DE SURFACE

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

I. 7. 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.

I. 7. 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.

I. 8. 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] W.F.WAYNE, G.H.SONALD, “*Green inhibitors – development and applications for aqueous systems*”, *Corrosion 2004*, Paper n° 04407, Schlumberger, Nace International, Houston, TX (2004).
- [2] S.NESIC, G.T.SOLVI, S.SKJERVE, « *Comparison of rotating cylinder and loop methods for testing CO2 corrosion inhibitors* », *British corrosion journal*, **32** (1997) 269.
- [3] Nace Glossary of Corrosion Terms. *Materials Protection*, **4** (1965) 79.
- [4] K. Rahmouni, Thèse de doctorat, Université Pierre et Marie CURIE. Paris VI. Déc (2005).
- [5] 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.
- [6] G. Banerjee, S. N. Malhotra, *Corrosion.*, **48** (1992) 10.
- [7] E. Schaschl, *Methods for evaluation and testing of corrosion inhibitors*. In: Ed. By C.C. Nathan, Houston, NACE Corrosion Inhibitors, USA, National Association of Corrosion Engineers, p. 28-41.
- [8] D. Landolt. *Corrosion et chimie de surfaces des métaux*. Presses polytechniques et Universitaires Romandes, **12** (1997).
- [9] D. Chadwick, T. Hashemi, *Corros. Sci.*, **20** (1978) 88.
- [10] C. Tornkvist, D. Thiery, J. Bergam, B. Liedberg, C. Leygraf, *J. Electrochem. Soc.*, **136** (1989) 58.
- [11] G. Xue, J. Ding, P. Lu, J. Dong, *J. Phys. Chem.*, **95** (1991) 7380.
- [12] S. Bradford, *Corrosion and Protection.*, Van Nostrand Reinhold, New York (1992).
- [13] H. Uhlig, « *corrosion et protection* », Ed. Dunod, Paris, ISBN2-100-04191-6 (1970) 87-240.
- [14] 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.
- [15] J. O'M. Bockris, D. A. D. Swinkels, *J. Electrochem. Soc.*, **111** (1965) 736.
- [16] J. G. N. Thomas, 5th European Symposium on Corrosion Inhibitors, Ann. Univ. Ferrara, Italy, **453** (1980).
- [17] L. I. Antropov, 1st International Congress on Metallic Corrosion, Butterworths London, **147** (1962).
- [18] I. L. Rosenfeld, *Corrosion Inhibitors.*, McGrawHill, New York (1981).
- [19] T. Murakawa, N. Hackerman, *Corros. Sci.*, **4** (1964) 387.

-
- [20] B. Sathianandhan, K. Ralahrishnan, N. Subramyan, *Corros. J.*, **5** (1970) 270.
- [21] F. Zucchi, G. Trabanelli, G. Brunoro, *Corros. Sci.*, **33** (1992) 1135.
- [22] J. Uhrea, K. Aramaki, *J. Electrochem. Soc.*, **138** (1991) 3245.
- [23] J. O'M. Bockris, B. Yang, *J. Electrochem. Soc.*, **138** (1991) 2237.
- [24] G. Banerjee, S. N. Malhotra, *Corrosion.*, **48** (1992) 10.
- [25] G. Schmitt, *Corros. J.*, **19** (1984) 165.
- [26] G. Lewis, *Corros. Sci.*, **22** (1982) 579.
- [27] S. Rengamani, T. Vasudevan, S. V. K. Iyer, *Ind. J. Technol.*, **31** (1993) 519.
- [28] A. B. Tadros, B. A. Abdenaby, *J. Electroanal. Chem.*, **246** (1988) 433.
- [29] R. J. Chin, K. Nobe, *J. Electrochem. Soc.*, **118** (1971) 545.
- [30] R. Agrawal, T. K. G. Namboodhiri, *J. Appl. Electrochem.*, **22** (1972) 383.
- [31] N. Elkadar, K. Nobe, *Corrosion.*, **32** (1976) 128.
- [32] B. Mernari, H. Elattari, M. Traisnel, F. Bentiss, M. Lagrenée, *Corros. Sci.*, **40** (1998) 391.
- [33] F. Bentiss, M. Lagrenée, M. Traisnel, J. C. Hornez, *Corros. Sci.*, **41** (1999) 789.
- [34] G. Xue, J. Ding, *Appl. Surf. Sci.*, **40** (1990) 327.
- [35] D. Chadwick, T. Hashemi, *Corros. Sci.*, **20** (1978) 88.
- [36] C. Tornkvist, D. Thiery, J. Bergam, B. Liedberg, C. Leygraf, *J. Electrochem. Soc.*, **136** (1989) 58.
- [37] G. Xue, J. Ding, P. Lu, J. Dong, *J. Phys. Chem.*, **95** (1991) 7380.
- [38] R. Walker, *Corrosion.*, **31** (1975) 97.
- [39] C. Oneal, R. N. Borger, *Mater. Perform.*, **15** (1976) 9.
- [40] D. C. Zocher, *Mater. Perform.*, **15** (1976) 33.
- [41] R. R. Annand, R.M. Hurd, N. Hacherman, *J. Electrochem. Soc.*, **112** (1965) 138.
- [42] G. Trabanelli, F. Zucchi, G. Gullini, V. Carassiti, *Werkstoffe und Korrosion.*, **20** (1968) 407.
- [43] F. Zucchi, G. Trabanelli, G. Gullini, *Eletrochimica Metallorm.*, **3** (1968) 407.
- [44] E. McCafferty, *Corrosion Control by Coatings*, H. Leidheiser editor, Science Press, Princeton, N.J., **279** (1979).
- [45] G. Trabanelli, *Corrosion Mechanisms.*, F. Mansfeld editor, Marcel Dekker, New York, **119** (1987).
- [46] F. H. Donahue, K. Nobe, *J. Electrochem. Soc.*, **112** (1965) 886.
- [47] G. Schmitt, B. Olbertz, *Werkstoffe und Korrosion.*, **29** (1978) 451.
- [48] N. S. Rawat, G. Udayabhanu, R. K. Arora, *Trans. Seast.*, **20** (1985) 63.
-

-
- [49] A. Kozłowska, H. Kryszczyńska, E. Radomska et S. Włodarczyk, *Powłoki Onchr.*, **14** (1986) 8.
- [50] T. Das, *Metalloberfläche.*, **41** (1987) 465.
- [51] B. Skorupska, M. Studnicki, J. Leskiewicz, *Ochr. Prized, Korz.*, **29** (1986) 231.
- [52] S. L. Granese, B. M. Rosales, 10th International Congress on Metallic Corrosion, Madras, India, **3** (1987) 2733.
- [53] W. Machu, 3rd European Symposium on Corrosion Inhibitors, Ann. Univ. Ferrara, Italy, 107 (1971).
- [54] N. Harckerman, R. M. Hurd, 1st International Congress on Metallic Corrosion, Butterworths, London, 166 (1962).
- [55] B. Sathianandan, K. Balakrishnan, N. Subramanian, *Corros. J.*, **5** (1970) 270.
- [56] P. N. G. Shankar, K. I. Vasu, *J. Electrochem. Soc. India.*, **32** (1983) 47.
- [57] K. Shekhter, N. Likhonya, V. Kollot, E. Tamilets, T. Tallin, *Politekh. Inst.*, **542** (1983) 95.
- [58] A. G. Alshkel, M. Hefny, A. R. Ismail, M. A. El-basiony, *Corros. Prev. & Cont.*, **34** (1987) 155.
- [59] R. L. Every, O. L. Riggs, *Mat. Prot.*, **3** (1964) 46.
- [60] F. Zucchi, G. Trabaneli, 7th European Symposium on Corrosion Inhibitors, Ann. Univ. Ferrara, Italy, 330 (1990).
- [61] M. M. Osman, E. Khamis, A. Micheal, *Corros. Prev. & Cont.*, **41** (1994) 60.
- [62] R. S. Chaudhary, A. Singh, *J. Electrochem. Soc. India.*, **46** (1997) 119.
- [63] F. Bentiss, M. Traisnel, M. Lagrenée, *J. Appl. Electrochem.*, **31** (2001) 41.
- [64] L. Larabi, Y. Harek, O. Benali, S. Ghalem, *Prog. Org. Coat.*, **54** (2005)256].
- [65] Y. Harek, L. Larabi, *Kem. Ind.*, **53** (2004) 55.
- [66] L. Larabi, O. Benali, Y. Harek, *Port. Electrochim. Acta.*, **24** (2006) 337
- [67] L. Larabi, Y. Harek, M. Traisnel, A. Mansri, *J. Appl. Electrochem.*, **34** (2004) 833.
- [68] L. Larabi, Y. Harek, *Portugaliae Electrochimica Acta.*, **22** (2004)227.
- [69] O. Benali, L. Larabi, B. Tabti, Y. Harek, *Anti-Corros. Meth. Mater.*, **52** (2005) 280.
- [70] O. Benali, L. Larabi, M. Traisnel, L. Gengembre, Y. Harek, *Appl. Surf. Sci.*, **253** (2007) 6130.
- [71] L. Larabi, O. Benali, S. M. Mekelleche, Y. Yarek, *Appl. Surf. Sci.*, **253**(2006)1371.
- [72] H. B. Ouic1, O. Benali, Y. Harek, S.S. Al-Deyab, L. Larabi, B. Hammouti, *Int. J. Electrochem. Sci.*, 7 (2012) 2304 – 2319.
- [73] O. Benali, L. larabi, S. M. Mekelleche, Y. Yarek, *J. Mater. Sci.*, **41** (2006) 7064.
-

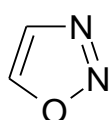
[74] L. Larabi, O. Benali, Y. Yarek, *Mater. Lett.*, **61** (2007) 3287.

[75] O. Benali, L. Larabi, Y. Harek, *J. Appl. Electrochem.*, **39** (2009) 769.

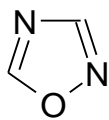
CHAPITRE II
Les oxadiazoles : synthèse et application

II.1. Introduction

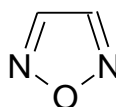
Les oxadiazoles appartiennent à la classe des composés organiques hétérocycliques caractérisés par une structure à cinq chaînons dont deux atomes de carbone, deux d'azote et un d'oxygène. Les méthodes de synthèses des molécules hétérocycliques de cette classe ont été développées du fait de leurs nombreuses applications en biologie et en pharmacie pour leurs propriétés agonistes, inhibitrices des récepteurs des leucotriènes [1], anti-inflammatoires et antibactériennes [2]. En plus de leurs propriétés complexantes, les oxadiazoles présentent d'excellentes propriétés protectrices contre la corrosion de l'acier en milieu acide [3]. Notre étude sur l'effet du 5-(2-hydroxyphényl) 1,3,4-oxadiazole 3-thiol sur l'inhibition de la corrosion de l'acier en milieu acide HCl 1M, montre que ces composés sont des inhibiteurs efficaces. Les résultats de cette étude seront détaillés dans le chapitre suivant. Il existe plusieurs types d'oxadiazoles :



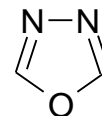
1,2,3-oxadiazole



1,2,4-oxadiazole



1,2,5-oxadiazole

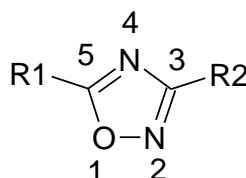


1,3,4-oxadiazole

Figure. II. 1. Structure moléculaire de différents oxadiazole

II. 2. Nomenclature des oxadiazoles

Afin de faciliter la lecture, il est nécessaire de donner quelques précisions sur la nomenclature des atomes du cycle qui permet de préciser de façon univoque la position des substituant. Ces hétéroatomes sont nommés en utilisant une extension du système de Hantzsch-Widman [4]. Les atomes sont numérotés à partir de l'atome d'oxygène afin de trouver l'atome d'azote le plus proche.



II. 3. Principaux modes de synthèse des oxadiazoles

II. 3. 1. Méthode de synthèse des dérivés 1,2,4-oxadiazoles

Il existe de nombreuses méthodes de synthèse permettant l'obtention des 1,2,4-oxadiazoles. Parmi ces méthodes : la condensation d'amidoxime avec des dérivés d'acide carboxylique sous forme de O-acylamidoximes, qui sous l'action de la chaleur se cyclisent en 1,2,4-oxadiazoles et la cycloaddition de 1,3-dipolaire entre l'amidoxime et l'oxydes de nitrile ou les nitriles. La méthode la plus utilisée pour la synthèse des 1,2,4-oxadiazoles est la cyclisation d'O-acylamidoximes. Le mécanisme de cette réaction a été étudié. Dans une version plus moderne, l'O-acylamidoxime est préparé in situ à partir d'amidoxime et de chlorure d'acyle dans la pyridine [5].

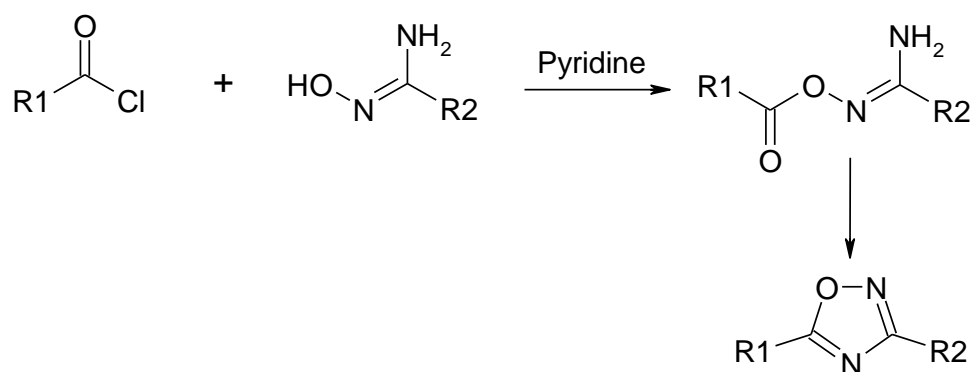


Schéma. II. 1. A partir d'un amidoxime et le chlorure d'acyle

L'O-acylation de l'amidoxime se produit avec un acide carboxylique en présence de dicyclohexylcarbodiimide comme agent activant concentré. Le chauffage de l'amidoxime avec un acide carboxylique donne un mélange de composés contenant des 1,2,4-oxadiazoles [6] :

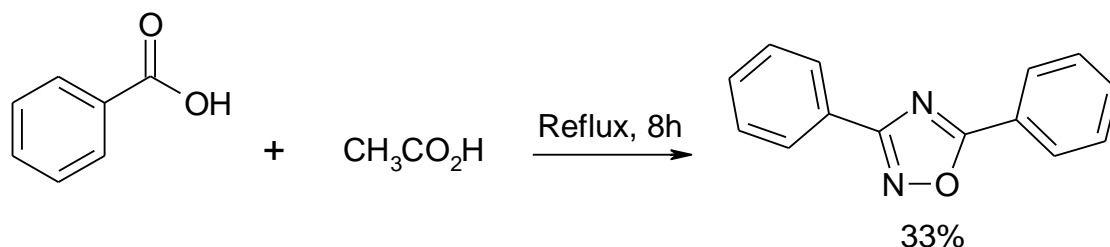


Schéma. II. 2. A partir d'un acide aromatique

Liang et Feng ont développé la synthèse des 1,2,4-oxadiazole en présence du chlorhydrate de 1-(Diméthylaminopropyl) 3-éthylcarbodiimide (EDC) [7]

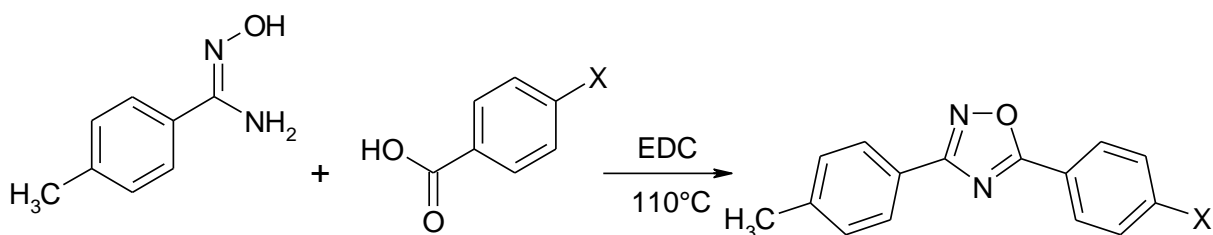


Schéma. II. 3. A partir d'un amidoxime, acide aromatique et le EDC

Lenears et coll. ont mis au point la synthèse de 1,2,4-oxadiazole en présence de l'O-benzotriazole-1-yl-N,N,N',N'tétraméthyluroniumtétrafluoroborate (TBTU), l'hydroxybenzotriazole (HOBT) et le N,N-diisopropyléthylamine (DIPEA) [8] :

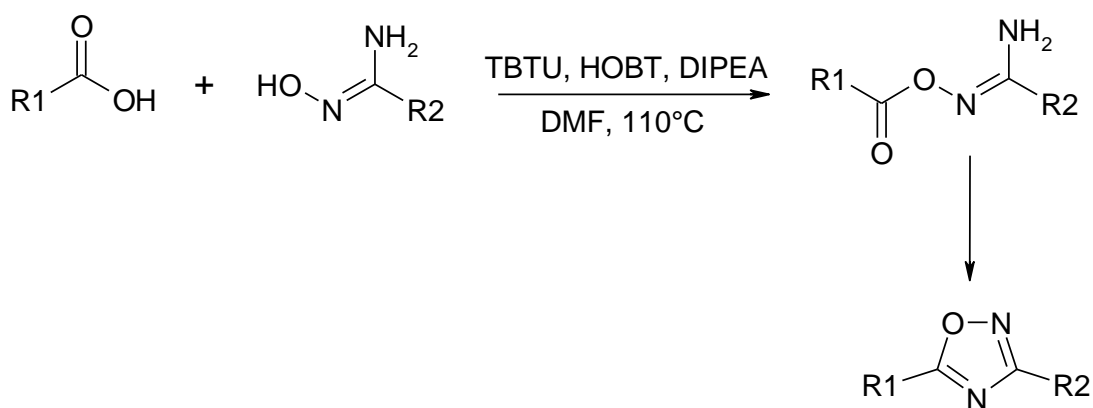


Schéma. II. 4. A partir d'un amidoxime, acide aromatique et le DIPEA

L'amidoxime est ainsi acylé avec des anhydrides d'acides carboxyliques, des esters d'acides carboxyliques, des benzotrichlorides, des nitriles, des carboxamides, des composés d'alkoxyimidoyl, des cétènes et autres. Des exemples sont cités ci-dessous :

La cycloaddition d'amidoxime et des nitriles en présence d'acide de Lewis et d'acide chlorhydrique conduit à la formation du 1,2,4-oxadiazole [9] :

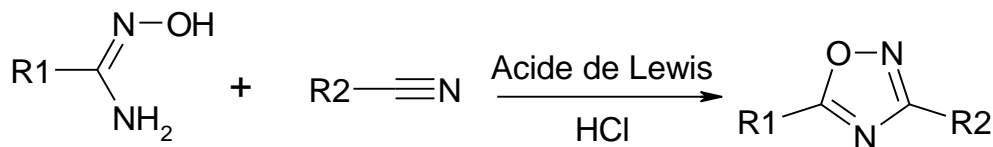
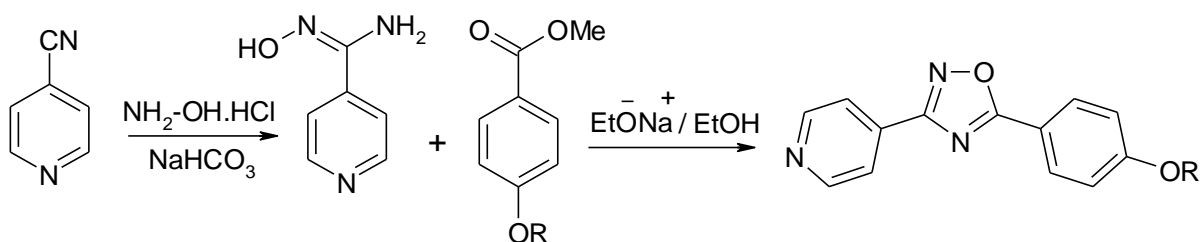


Schéma. II. 5. A partir d'un amidoxime et un dérivé nitrile

La condensation de nitrile avec le chlorhydrate d'hydroxylamine donne l'amidoxime correspondant qui réagit avec le 4-N-méthylalkoxybenzoate pour former le 1,2,4-oxadiazole [10].



R ; C_nH_{2n+1} Avec n=6-10

Schéma. II. 6. A partir d'un amidoxime et ester aromatique

La réaction des nitriles en présence du fluorure de tétrabutylammonium (TBAF) donne le 1,2,4-oxadiazole à température ambiante [11] :

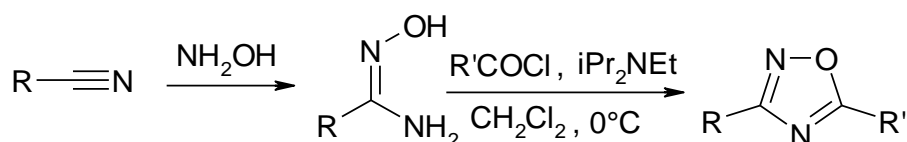


Schéma. II. 7. A partir d'un amidoxime et chlorure d'acyle

Le traitement des azidooximes O-acylés avec le triphénylphosphine amène aux iminophosphoranes, qui par la réaction intramoléculaire de Staudinger donnent des 1,2,4-oxadiazoles [12] :

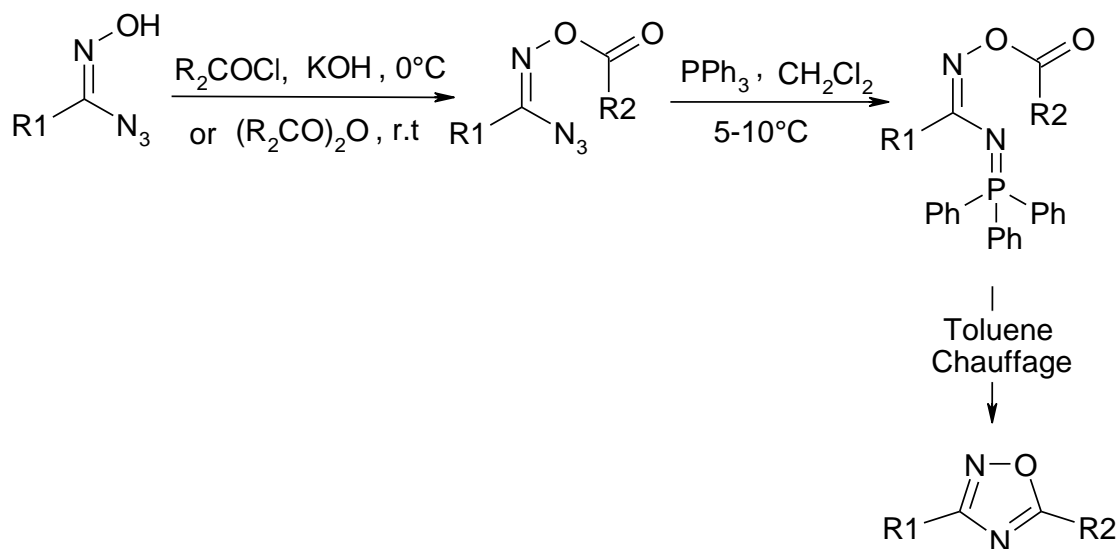


Schéma. II. 8. A partir d'un azidoxime et acide chlorure d'acyle

L'interaction d'amidoxime avec l'amide acétals forme le 1,2,4-oxadiazole correspondant [13] :

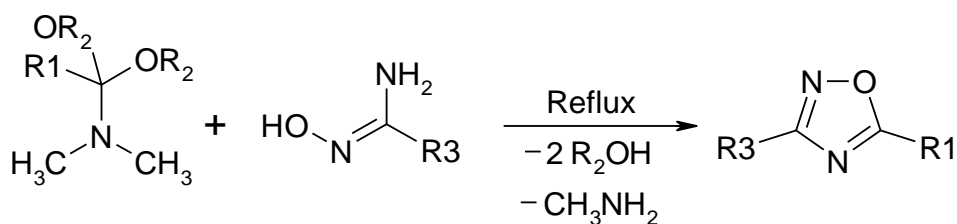


Schéma. II. 9. A partir d'un amidoxime et amide acétal

Le N-acylamidoxime se cyclise en 1,2,4-oxadiazole à plus basse température que l'O-acylamidoxime. A température ambiante le réarrangement de Beckmann se produit plus rapidement que la cyclisation [14].

La réaction des chlorures de N-acylamide avec l'hydroxylamine forment les N-acylamidoximes qui sont cyclisés en 1,2,4-oxadiazoles [15] :

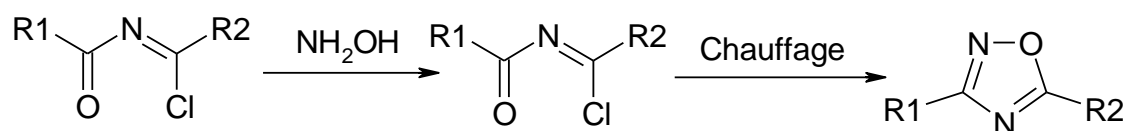


Schéma. II. 10. A partir d'un N-acylamide et hydroxylamine

Les 1,2,4-oxadiazoles peuvent être préparés selon le mécanisme précédent à partir des nitriles [16], des sels d'oxazinium [17] ou des monoesters d'acylamino malonique acycliques [18].

La réaction des amides avec du N-N-diméthylformamide diméthyl acétal donne des acylimidines, qui réagissent ensuite avec l'hydroxylamine pour former les 1,2,4-oxadiazoles [19] :

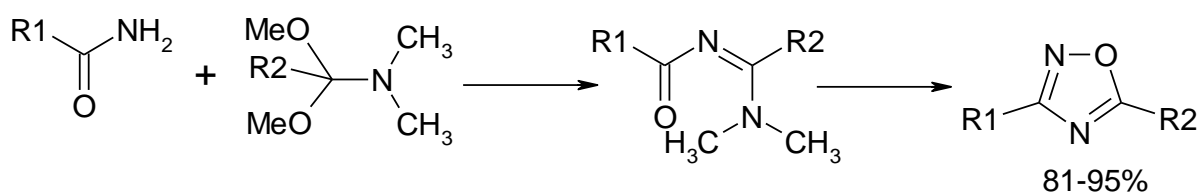


Schéma. II. 11. A partir d'un N-N-diméthylformamide diméthyl acétal et acylimidine

Lorente et coll. ont préparé le 1,2,4-oxadiazole à partir de N-(dicyanovinyl)amidoximes [20] :

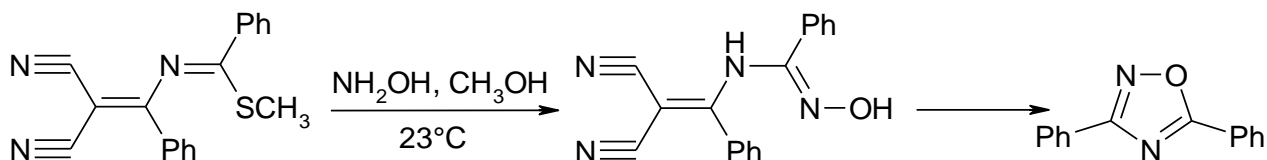


Schéma. II. 12. A partir d'un N-(dicyanovinyl)amidoxime

La cycloaddition des oxydes de nitriles avec des nitriles conduit à la formation des oxadiazoles. Les oxydes de nitriles sont fréquemment générés in situ par déshydrochloration de chlorures d'hydroxamoyl [21] :

La cycloaddition d'oxyde de nitrile avec l'amidoxime est une méthode générale pour la synthèse de l'oxyde de 1,2,4-oxadiazole qui est désoxygéné en présence des triméthylphosphite en 1,2,4-oxadiazole [22] :

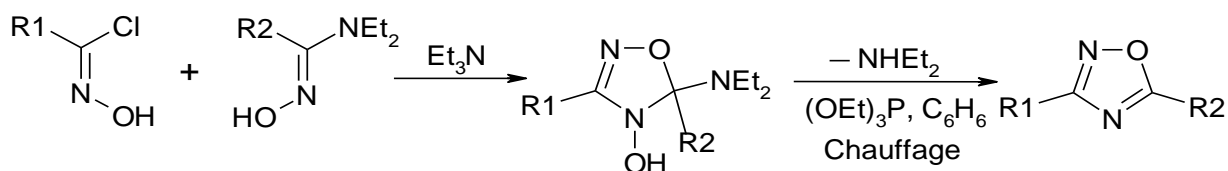


Schéma. II. 13. Par cycloaddition de nitrile avec l'amidoxime

La réaction de dés hydrochloration du N-chloroamidine donne du 1,2,4-oxadiazole [23]:

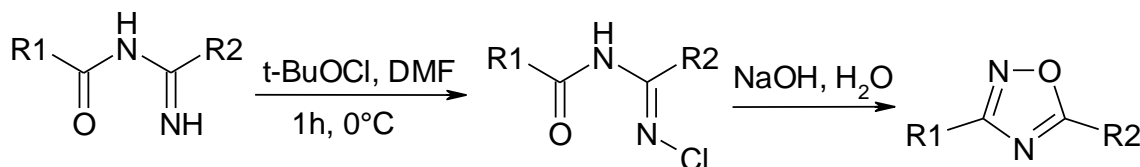


Schéma. II. 14. A partir d'un N-chloroamidine

Les 4,5-dihydro-1,2,4-oxadiazoles sont oxydés en 1,2,4-oxadiazoles en présence de l'air ou du permanganate de potassium, du chlore [24].

La cycloaddition des oxydes de nitrile avec les imidates fournit les 1,2,4-oxadiazoles [25] :

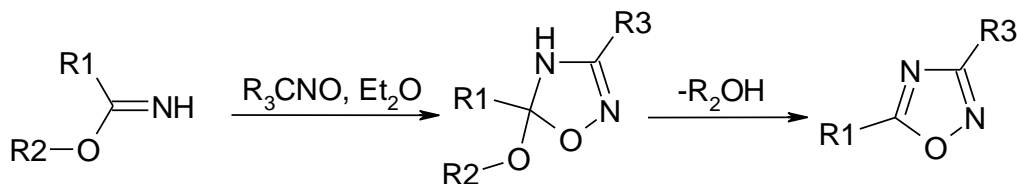


Schéma. II. 15. Par cycloaddition des oxydes de nitriles avec les imidates

II. 3. 2. Méthode de synthèse des dérivés 1,3,4-oxadiazoles

Vue l'importance des hétérocycles 1,3,4-oxadiazoles dans l'industrie chimique, notamment dans le domaine biologique et pharmaceutique. Les 1,3,4-oxadiazoles ont été préparés par différents procédés. Actuellement des nouvelles techniques et méthodologies de préparation sont rapidement développées.

Un bref compte rendu des méthodes adoptées jusqu'à présent pour la synthèse des hétérocycles 1,3,4-oxadiazole est décrit ci-dessous.

II. 3. 2. 1. A partir des composé N, N'-diacylhydrazides

La méthode ci-dessous est basée sur la cyclisation intramoléculaire déshydratante d'un dérivé N, N'-diacylhydrazide en présence de l'oxychlorure de phosphore avec une base, généralement la pyridine [26-29].

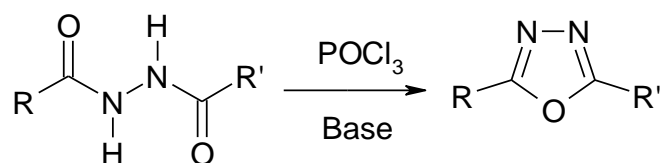


Schéma. II. 16. A partir cyclisation d'un N,N'-diacylhydrazines.

II. 3. 2. 3. A partir d'un aldéhyde

Les aldéhydes substitués ont été condensés avec les hydrazones d'acide trichloracétique en présence d'une base pour former les 1,3,4-oxadiazoles [30].

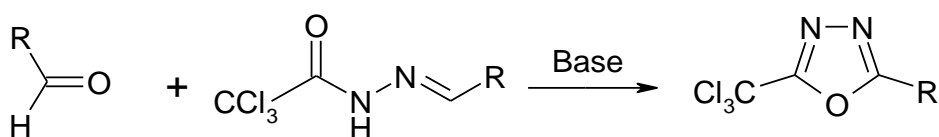


Schéma. II. 17. A partir d'un aldéhyde et hydrazone.

II. 3. 2. 4. A partir de trichlorophénylméthane

Les 2,5-diaryl 1,3,4-oxadiazole symétriques ont été préparés en faisant réagir le trichlorophénylméthane avec un excès d'hydrate d'hydrazine dans l'éthanol comme solvant [31].

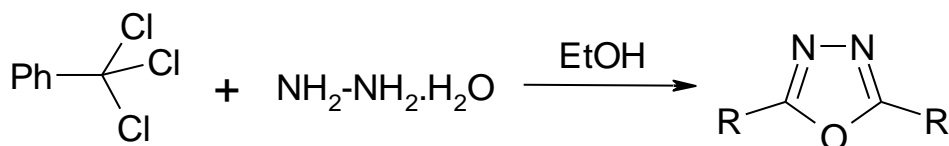


Schéma. II. 18 . A partir de trichlorophénylméthane

II.3. 2. 5. A partir de di-(benzotriazole-1-yl) methanimine

L'hétérocycle 2-amino 5-phenyl 1,3,4-oxadiazole a été obtenu par la réaction du benzohydrazide avec le di-(benzotriazol-1-yl)methanimine dans le THF [32].

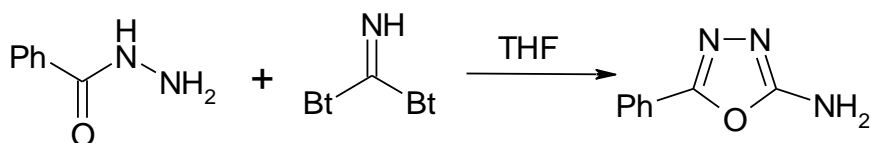


Schéma. II. 19 . A partir du benzohydrazide

II. 3. 2. 6. A partir d'un dérivé hydrazide et le disulfure de carbone

Les hétérocycles 1,3,4-oxadiazole 2-thiols (2-mercapto 1,3,4-oxadiazole) sont des composés potentiellement active, notamment comme inhibiteurs de corrosion de l'acier dans les solutions acides. A ce fait plusieurs protocoles expérimentales ont été proposés pour l'obtention des dérivés 1,3,4-oxadiazole 2-thiols. Le plus couramment utilisé et celui qui consiste à faire réagir un dérivé hydrazide avec le disulfure de carbone en présence d'une base tel que (KOH, NaOH ou la pyridine) [33, 34]. Cette méthode permettant l'obtention d'un sel intermédiaire qui est neutralisé par le HCl pour donner un oxadiazole substitué par un groupement thiol en position 2.

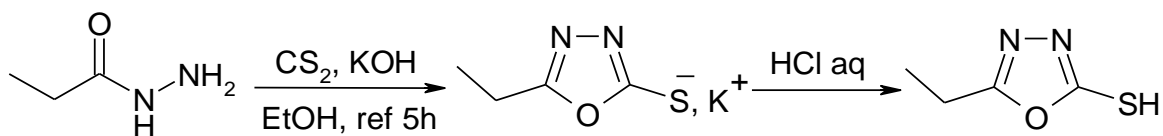


Schéma. II. 20 . A partir du benzohydrazide et le CS₂

Il intéressant de signaler que les composés 1,3,4-oxadiazole 3-thiol existent sous la forme d'un équilibre tautomérique comme indiquer la figure suivante : [35-37]

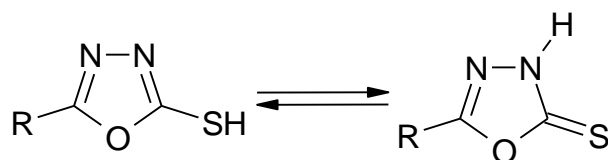


Figure. II. 2. Equilibre tautomérique thiol-thione

II. 4. Application des oxadiazole comme inhibiteurs de la corrosion

Au cours de ces quarante dernières années, la chimie des composés oxadiazoles a évolué de façon intensive. Cet intérêt pour les oxadiazoles et en particulier les molécules possédant l'entité 1,3,4-oxadiazoles provient de leurs propriétés particulières, notamment, leurs propriétés biologiques et pharmaceutiques [38-42]. Récemment les hétérocycles oxadiazoles ont émergé en tant que nouvelle classe d'inhibiteurs de corrosion de l'acier en milieu acide chlorhydrique. Ces inhibiteurs sont très efficaces même à très faible concentration, ce qui permet de limiter leur impact sur l'environnement [43].

Depuis longtemps de nombreuses revues et publications qui ont décrit la synthèse et l'étude des propriétés inhibitrice des oxadiazoles vis-à-vis de la corrosion de l'acier en milieu acide. Nous décrirons, dans la suite, quelques travaux récemment publiés concernant l'inhibition de la corrosion au moyen des dérivés oxadiazole, et en particulier les composés organiques contenant l'entité 1,3,4-oxadiazoles. Généralement ces molécules sont fortement adsorbées à la surface du métal pour que en diminuant la vitesse de corrosion.

L'efficacité inhibitrice de quelques composés organiques hétérocycliques de type 1,2,4-oxadiazoles, à savoir, le 3,5-bis(2-pyridyl) 1,2,4-oxadiazoles (**2-DPOX**), 3,5-bis(3-pyridyl) 1,2,4-oxadiazoles (**3-DPOX**) et 3,5-bis(4-pyridyl) 1,2,4-oxadiazoles (**4-DPOX**) sur l'inhibition de la corrosion de l'acier en milieu acide HCl 1M, a été étudiée par Moha. Outirite et coll [44]. Les 1,2,4-oxadiazoles sont d'excellents inhibiteurs de la corrosion de l'acier en milieu HCl 1M, même à très faible concentration. Le 3,5-bis(3-pyridyl) 1,2,4-oxadiazole (**3-DPOX**) présente une meilleure efficacité inhibitrice, de l'ordre de 97% pour la concentration 12×10^{-4} à $T=30^{\circ}\text{C}$ en milieu acide chlorhydrique. Les n-DPOX agissent par adsorption à la surface de l'acier selon l'isotherme de Langmuir. Les valeurs de ΔG_{ads} calculées et l'analyse XPS montrent que les 3,5-bis(n-pyridyl) 1,2,4-oxadiazoles sont chimisorbés sur la surface métallique. Cette étude a été réalisée en utilisant les courbes de polarisation et la spectroscopie d'impédance électrochimique.

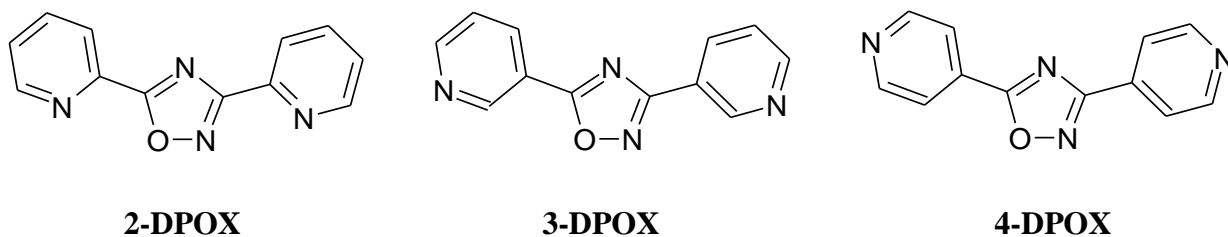


Figure. II. 3. Structure moléculaire des inhibiteurs 3,5-bis(*n*-pyridyl) 1,2,4-oxadiazoles

M. A. Quraishi et *coll.* ont étudié l'effet des trois hétérocycles de la famille de 5-mercaptop 1,3,4-oxadiazole substitués, à savoir, le 2-undecane 5-mercaptop 1,3,4-oxadiazole (**UMOD**), 2-Heptadecene 5-mercaptop 1,3,4-oxadiazole (**HMOD**) et 2-Decene 5-mercaptop 1,3,4-oxadiazole (**DMOD**) sur la corrosion de l'acier doux en milieu acide chlorhydrique à 15% en utilisant la méthode gravimétrique et électrochimique [45]. L'étude a montré que les trois composés sont de bon inhibiteur vis-à-vis de la corrosion de l'acier dans le HCl, mais la meilleure efficacité inhibitrice a été obtenue en présence du (**UMOD**) (**98% à $5.10^{-3}M$**). La corrélation entre la structure moléculaire et l'efficacité inhibitrice a révélée que celle-ci est influencée par la nature et le volume du substituant en position 2 dans le cycle 1,3,4-oxadiazole. Ainsi, le 2-undecane 5-mercaptop 1,3,4-oxadiazole contenant une chaîne saturée a 21 carbone en position 2 est avéré le meilleur inhibiteur.

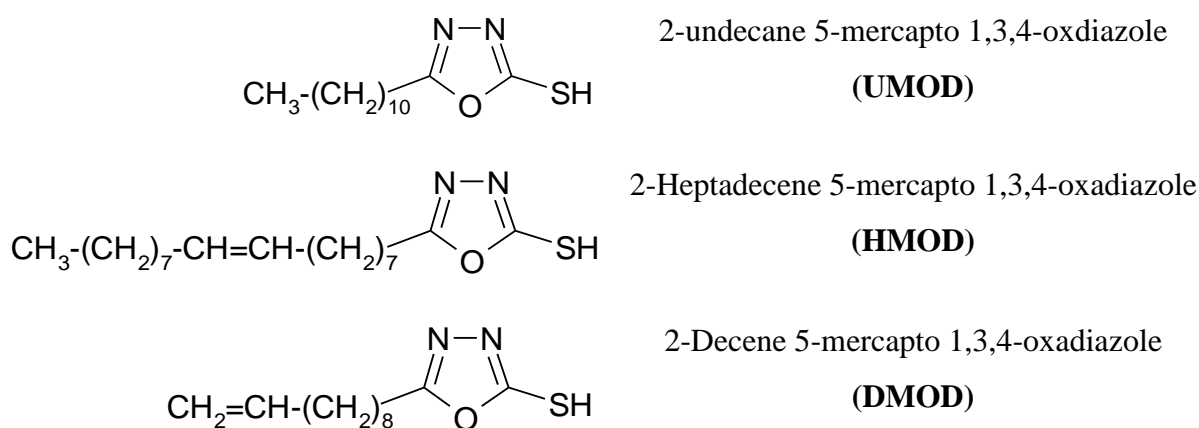


Figure. II. 4. Structure moléculaire des inhibiteurs 1,3,4-oxadiazoles

II. 5. Partie Expérimentale

II. 5. 1. Plan général de synthèse de 5-(2-hydroxyphényl) 1,3,4-oxadiazole 2-thiol

Une méthode de synthèse de 5-(2-hydroxyphényl) 1,3,4-oxadiazole 2-thiol, en trois étapes a été mise au point à partir de réactifs facilement accessibles. Cette synthèse est basée sur la condensation d'un dérivé hydrazide (**3**) avec le disulfure de carbone en milieu basique (KOH) dans un solvant polaire tel que l'éthanol. La réaction est effectuée à reflux pendant 5 heures sous agitation donne le sel intermédiaire (**4**) et qui sera neutralisé par une solution d'acide chlorhydrique pour aboutir à l'oxadiazole (**5**) comme indiqué dans le schéma suivante.

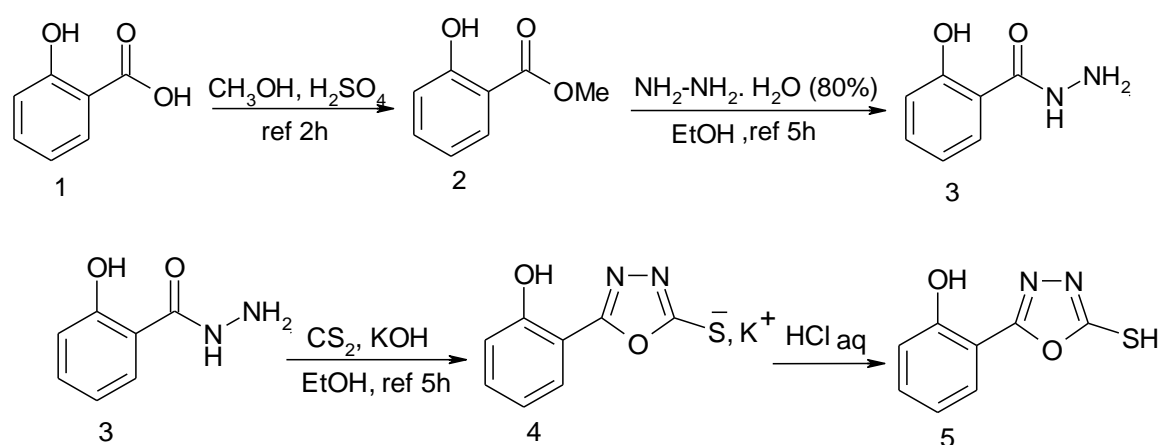


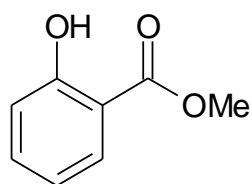
Figure. II. 5. Plan général de synthèse de 5-(2-hydroxyphényl) 1,3,4-oxadiazole 2-thiol

Le dérivé hydrazide (**3**) utilisé dans cette synthèse a été obtenu avec un bon rendement en faisant réagir l'ester correspondant (**2**) avec de l'hydrazine hydratée à 80% dans l'éthanol à reflux durant 5h. En outre, l'ester de départ a été préparé par estérification classique de l'acide salicylique (**1**) par le méthanol en présence d'une quantité catalytique d'acide sulfurique sous reflux pendant 2h [33, 34].

II. 5. 1. 1. Préparation du benzoate de méthyle 2

Dans un ballon de 250ml introduire (30g, 0,246mol) d'acide salicylique **1**, (57g 1,23mol) de l'éthanol et quelques grains de pierre ponce. Verser lentement 4ml d'acide sulfurique concentré. Chauffer à reflux pendant 2 heures. Après refroidissement transférer le contenu du ballon dans 150ml d'eau froide en agitant. Transférer le contenu dans une ampoule à décanter puis les deux phases sont séparées, on extrait la phase aqueuse avec le dichlorométhane, les phases organiques sont réunies, les laver avec 50ml d'eau puis 30ml de

solution bicarbonate de sodium à 5% et de nouveau avec 50ml d'eau distillée. La phase organique est séchée sur sulfate de magnésium anhydre, puis distillé à température ambiante.

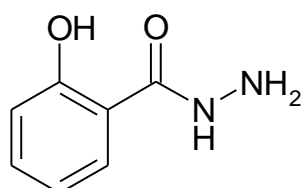


Salicylate de méthyle $C_8H_8O_3$

Rt=73%, $T_{eb}=220^{\circ}C$, $M=152g/mole$

II. 5. 1. 2. Synthèse de 2-hydroxy benzohydrazide **3**

Dans un ballon de 250 ml surmonté d'un réfrigérant, un mélange de salicylate de méthyle **2** (3g, 0.02 mole), hydrazine hydraté à 80% (1,2g, 0.024 mole), et l'éthanol absolu (50ml) est chauffé sous reflux et agitation magnétique pendant 6 heures. Après refroidissement, le dérivé hydrazide **3** précipite sous forme de cristaux blanc est filtré, lavé à l'eau, séché puis recristallisé dans l'éthanol.

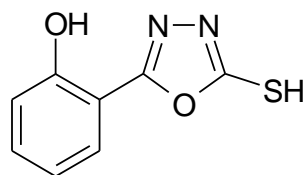


2-hydroxy benzohydrazide $C_7H_8O_2N_2$

Rt=70%, $T_f=130^{\circ}C$, $M=152g/mole$

II. 5. 1. 3. Synthèse de 5-(2-hydroxyphényl) 1,3,4-oxadiazole 2-thiol **5**

Dans un ballon de 250 ml surmonté d'un réfrigérant, un mélange de 2-hydroxy benzohydrazide **3** (0.93g, 0,0068 mol), hydroxyde de potassium (0.4g, 0.071mol) et le disulfure de carbone (0.6g, 1.2mol) est dissous dans 20 ml éthanol absolu. La réaction est portée à reflux et sous agitation magnétique durant 5h. Après refroidissement, la neutralisation du sel intermédiaire **4** obtenu avec une solution d'acide chlorhydrique conduit à la formation de dérivé 1,3,4-oxadiazole attendu. Le produit séparé a été filtré, lavé à l'eau, séché puis recristallisé dans l'éthanol.



5-(2-hydroxyphényl) 1,3,4-oxadiazole 2-thiol $C_8H_6O_2N_2S$

Rt=70%, Tf=225-231°C, M=194g/mole

II. 5. 2. Résultats Spectrales

Les points de fusion sont déterminés à l'aide d'un appareil banc kofler. Les spectres IR des composés synthétisés ont été enregistrés à l'état solide, sous forme de pastilles de KBr, sur un spectrophotomètre Jasco FT/ IR-4200 type A, entre 400 et 4000 cm^{-1} . Les spectres R.M.N. 1H sont enregistrés dans le DMSO sur un appareil spectromètre de résonance magnétique nucléaire de type « AVANCE 300MHz de BRUKER » ; les déplacements chimiques (δ) sont exprimés en ppm.

5-(2-hydroxyphényl) 1,3,4-oxadiazole 2-thiol 5

IR (KBr) cm^{-1} : 3333.28 (O-H); 3064.39-2935.32 (Ar-H); 2764.11 (S-H), 1610.67-1572.83 (C=N); 1351.62 (C=S).

RMN 1H (DMSO, 300 MHz, δ (ppm)): 14.65 (s, 1H, S-H); 10,47 (s, 1H, O-H); 6.93-7.65 (m, 4H, Ar-H).

RMN ^{13}C (DMSO, 300 MHz, δ (ppm)): 177,49 (C_1); 160,28 (C_2); 156,76-108,81 (C_3 - C_8).

Les hétérocycles 1,3,4-oxadiazole 3-thiol sont identifiés par leurs signaux caractéristiques présentés dans la littérature [33, 34]. Pour le composé 5-(2-hydroxyphényl) 1,3,4-oxadiazole 2-thiol le spectre RMN 1H indique la présence d'un pic sous forme d'un singulet à 14.65 ppm attribué au proton du groupement thiol (S-H) et un autre singulet vers 10.47 ppm correspond au proton phénolique (Ar-OH) [46], ainsi qu'un massif vers 6.93-7.65 ppm caractéristique les protons du substituant phénylique (Ar-H). Par ailleurs, le spectre IR montre une bande à 1351.62 attribué au groupement thione (C=S), ceci confirme la présence de l'hétérocycle 1,3,4-oxadiazole synthétisé sous la forme d'un mélange tautomérique (thiol-thione) en accord avec de la littérature [35-37].

II. 5. 3. Conclusion

Nous avons mis en évidence une méthode directe permettant la synthèse d'un hétérocycle à cinq chaînon contenant l'entité 1,3,4-oxadiazole avec une bonne pureté et de rendements satisfaisant, en utilisant le disulfure de carbone comme précurseur de synthèse. L'utilisation de cette stratégie permet l'obtention de composé désiré avec un rendement comparable à celle trouver dans la littérature. Vue l'efficacité inhibitrice de corrosion des oxadiazoles substitués vis-à-vis de la corrosion de l'acier en milieu acide, le composé synthétisé sera testé dans la suite de ce travail comme inhibiteurs de corrosion.

SPECTRES IR, RMN ¹H ET RMN ¹³C

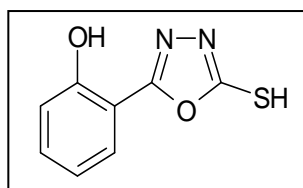


Figure II. 6. 5-(2-hydroxyphenyl) 1,3,4-oxadiazole 2-thione

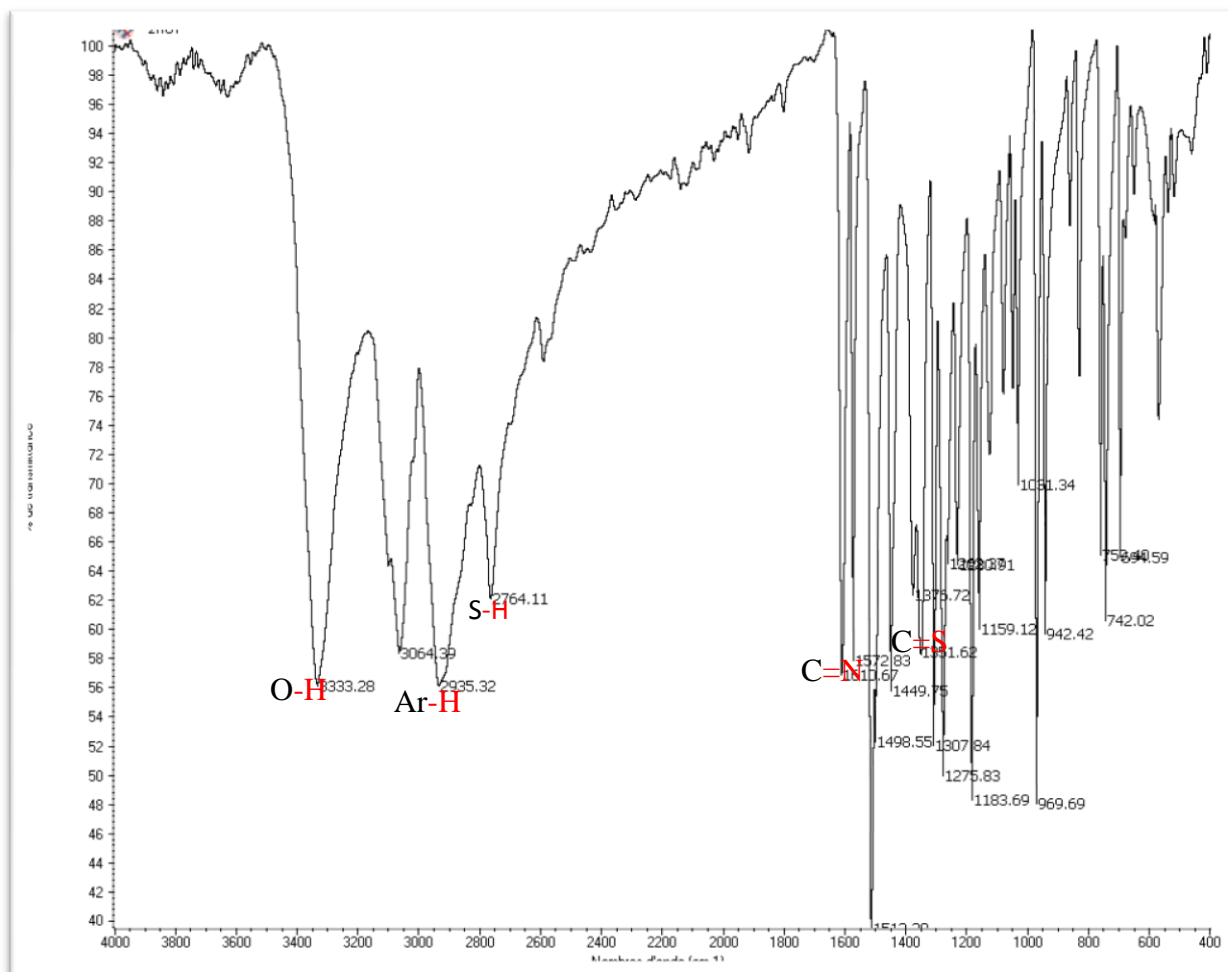


Figure II. 7. Spectre IR de 5-(2-hydroxy phenyl) 1,3,4-oxadiazole 2-thione

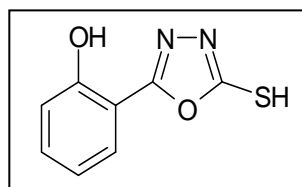
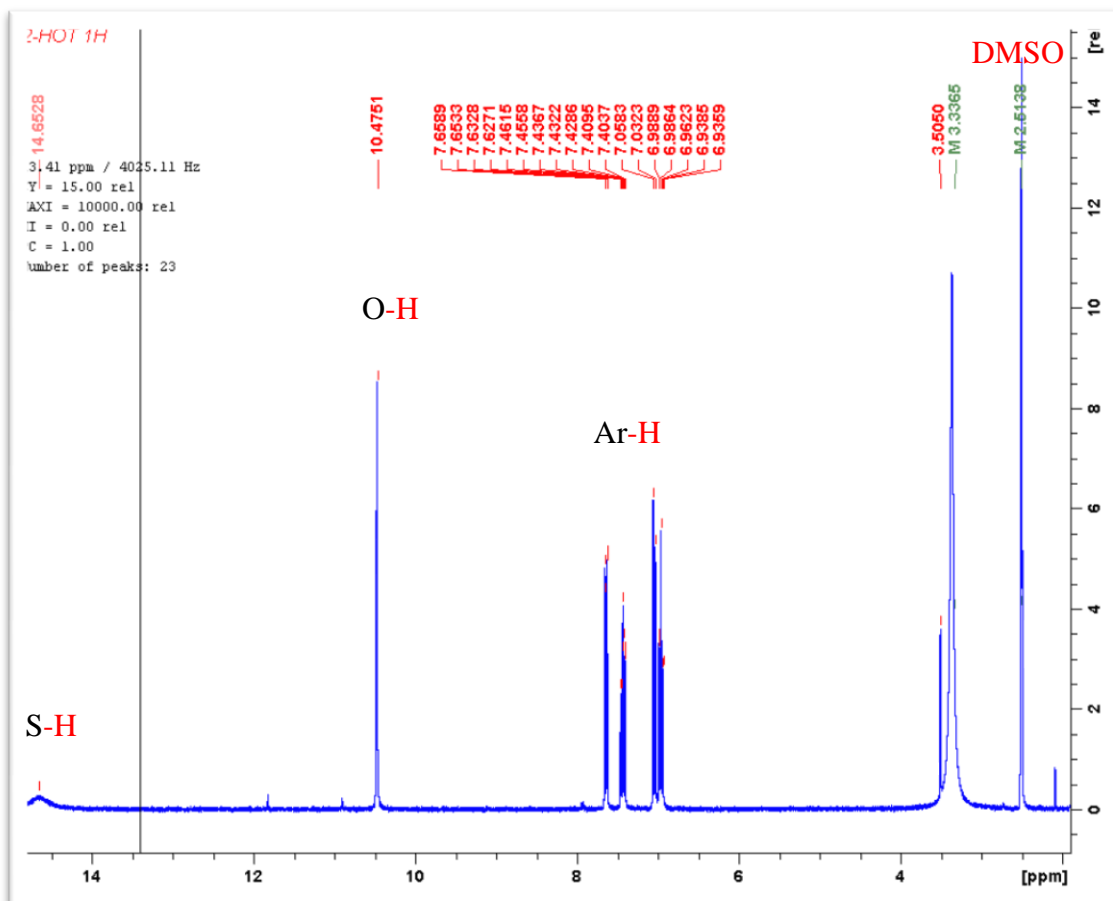


Figure II. 8. Spectre RMN H^1 de 5-(2-hydroxy phenyl) 1.3.4-oxadiazole 2-thione

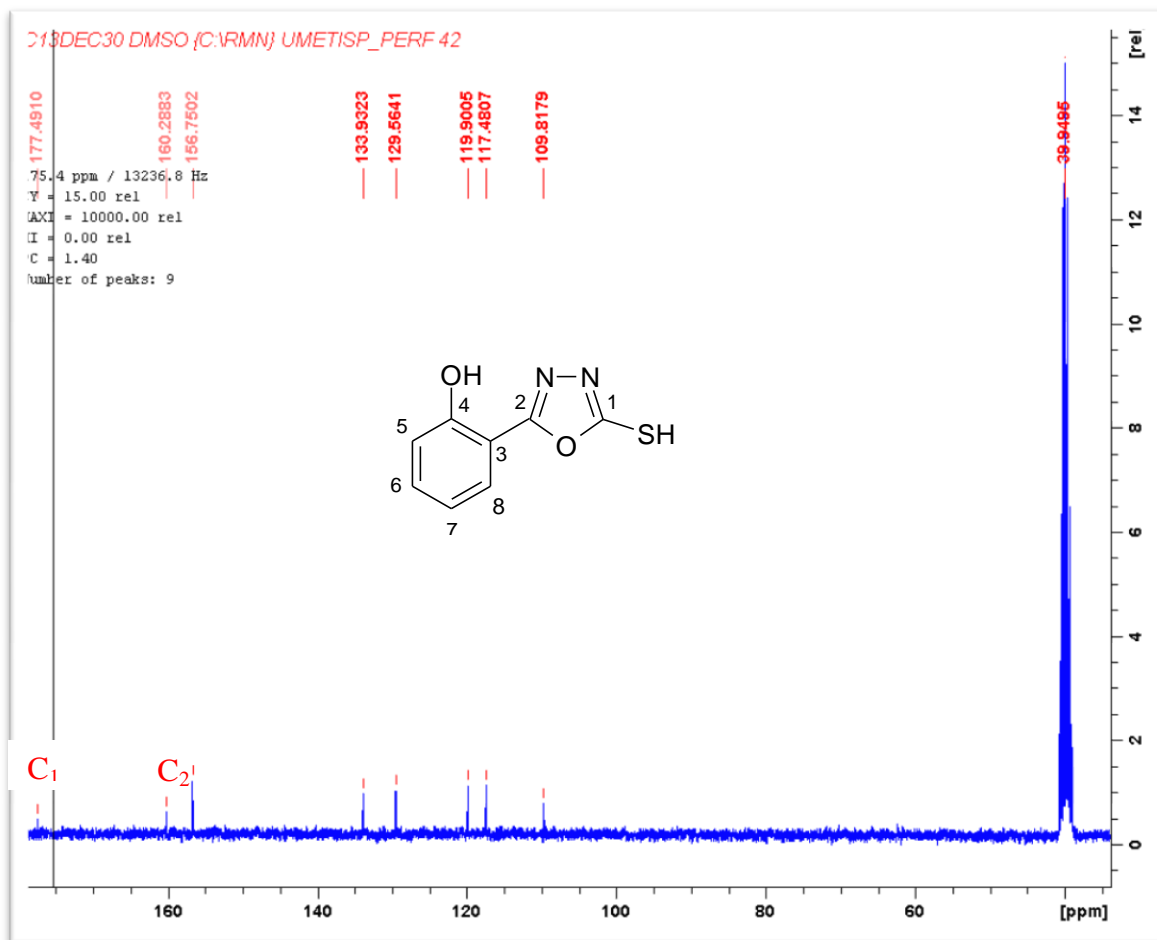


Figure II. 9. Spectre RMN C^{13} de 5-(2-hydroxy phenyl) 1,3,4-oxadiazole 2-thione

BIBLIOGRAPHIE

- [1] B. S. Orlek, F. E. Blaney, F. Brown, M. S. Clark, M. S. Hadley, J. Hatcher; G. J. Riley, H. E. Rosenberg, H. J. Wadsworth and P. Wyman, *J. Med. Chem.* **34**, (1991), 2726 M. Blouin, E. L. Grimm, Y. Gareau, M. Gagnon, H. Juteau, S. Laliberte, B. Mackay and R. Friesen, *PCT Int. Appl.* **59** (2006).
- [2] D. R. Kenneth and M. N. John, *Bioorganic & Med. Chem. Lett.*, **11**, 753 (2001). K. R. Alagawadi, C. S. Mahajanshetti and S. S. Jalalpure, *J. Heterocyclic Chem.*, **14**(4), 315 (2005). H. H. Gadebusch and H. I. Basch, *Antimicrobial Agents and Chemotherapy*, **6**(3), (1974), 263.
- [3] F. Bentiss, M. Lagrenee and M. Traisnel, *Corrosion (Houston)*, **56**, (2000), 733.
- [4] Revision of the Extended Hantzsch-Widman System of Nomenclature for Heteromonocycles, *pure Appl.Chem.*, **55**, (1983), 409.
- [5] S. Chiou and H.J. Shine, *J. Heterocyclic Chem.* **26**, 125 (1989). K. E. Andersen, B. F. Lundt, A. S. Joergensen and C. Braestrup, *Eur. J. Med. Chem.* **31**(5), (1996), 417.
- [6] L. F. C. Leite, R. M. Srivastava and A. P. Cavalcanti, *Bull. Soc. Chim. Belges*, **98**, (1989), 203.
- [7] G. B. Liang and D. D. Feng, *Tetrahedron Lett.*, **37**, (1996), 6627.
- [8] F. Eloy and R. Lenears, *Chem. Rev.*, **62**, 155 (1962).
- [9] V. N. Yarovenko, V. K. Taralashvili, I.V. Zavarzin and M. M. Krayushkin, *tetrahedron*, **46**, (1990), 3941
- [10] M. Parra, P. Hidalgo and J. Alderete, *Liq. Cryst.*, **32**, (2005), 449.
- [11] A. R. Gangloff, J. Litvak, E. J. Shelton, D. Sperandio, V. R. Wang and K. D. Rice, *Tetrahedron Lett.*, **42**, (2001), 1441.
- [12] P. Molina, M. Alajarin and A. Ferao, *Synthesis*, **10**, (1986), 843.
- [13] W. Steglich and T. Van Ree, *Synthetic Comm.*, **12**, (1982), 457.
- [14] Y. L. Chow and J. S. Polo, *J. Chem. Soc.* **5**, (1986), 727.
- [15] W. Ried and T. A. Eichhorn, *Archiv der Pharmazie*, **321**, (1988), 527.
- [16] M. A. Perez, C. A. Dorado, Soto and L. Jose, *Synthesis*, **6**, (1983), 483.
- [17] D. Korbonits, I. Kanzel-Szvoboda, C. Gonczi, K. Simon and P. Kolonits, *Chem. Ber.*, **122**, (1989), 1107.
- [18] H. Hellmann, H. Piechota and W. Schwiersch, *Chem. Ber.*, **94**, (1961), 757.
- [19] Y. Lin, S. A. Lang, M. F. Lovell and N. A. Perkinson, *J. Org. Chem.*, **44**, (1979), 4160.
- [20] A. Lorente, P. Gamez and M. Contreras, *Heterocycles*, **38**, (1994), 113.

-
- [21] P. Caramella, A. Corsaro, A. Compagnini and A. F. Marinone, *Tetrahedron Lett.*, **24**, (1983), 4377.
- [22] P. Quadrelli, A. G. Invernizzi, M. Falzoni and P. Caramella, *Tetrahedron*, **53**, (1997), 1787.
- [23] T. Fuchigami and K. Odo, *Bull. Chem. Soc.*, 49(12), 3607 (1976). N. Goetz and B. Zeeh, *Synthesis*, **4**, (1976), 268.
- [24] R. M. Srivastava, M. V. S. Freire, A. S. S. C.Chaves, T. M. Beltrao and G. B. Carpenter, *J. Heterocyclic Chem.*, **24**, (1987), 101. D. B. Repke, H. P. Albrecht and J. G. Moffatt, *J. org. Chem.*, **40**, (1975), 2481. M. Y. Yeh, H. J. Tien, T. Fuchigami and T. Nonaka, *J. Chin. Chem. Soc.*, **33**, (1986), 61.
- [25] P. Rajagopalan, *Tetrahedron Lett.*, **5**, (1969), 311.
- [26]. Sing, S,P; Batra; H, Sharma, P.K.,*J. Chem. Res.*, **5**, (1997), 468.
- [27]. Barin, C.T; paul, J.M; Long, Y; Oakby, Pt., *Tetrahed. Lett.*, **40**, (1999), 3275.
- [28]. Lutun, S; Hasiak, B; Couturier, D., *Synth. Commun*, **29**; (1999), 111.
- [29]. Cauliez, R.B; Fasseuer, P., *Synth. Commun B.*, 1981,192321; *Chem. Abstr.*, **112**, (1990), 1982269.
- [30]. El-Kaim, L; Menestrel, IL; Morgentin, R., *Tetrahed. Lett.*, **39**, (1998), 6885.
- [31]. Luiksaar, S.I; Li, B.K; Krayushkin, M.M; Menedeleev *Commun*, **4**, (1998), 136.
- [32]. Katritzky, A.R;Vvedensky,V;Cati,X;Rogovoy,B ;Steel,P.J.,*ARKIVOC*, VI,82, (2002),.
- [33] Munther Abdul-Jaleel Mohammed-Ali* and Nesreen Nadhum Majeed, *Journal of Chemical and Pharmaceutical Research*, **4**, (2012),:315-321.
- [34] Koparır, M.; Çetin, A.; Cansız, A. 5-Furan-2yl[1,3,4]oxadiazole-2-thiol, 5-furan-2yl-4H[1,2,4] triazole-3-thiol and their thiol-thione tautomerism. *Molecules* **10**, (2005), 475–480.
- [35]. Lee, C.H; Cho, H.I; Lee, K.J., *Bull. Korean Chem. Soc.*, **22**, 2001, 1153.
- [36]. M.Balkadi.these de doctorat, synthèse de C-acyclique nucleosides et leurs activités
- [37]. Vandadia, R.N; hansa, P., *J. Inst. Chem (India)*, **64**, 1992, 49.
- [38] Basavaraj KM, Agasimundin YS. *Indian J Chem* **22B**: (1983); 461.
- [39] Vaiday VP, Agasimundin YS. *Indian J Chem* **20B**: (1981); 461.
- [40] Shanbhag VR, Crider AM, Gokhale R, Harpalani A, Dick RM. *J Pharm Sci* **81**: (1992); 149.
- [41] Kumar PR, Raju S, Goud PS, Sailaja M, Sarma MR, Reddy GO et al. *Bioorg Med Chem* **12**: (2004); 1221.
- [42] Tanaka Y, Himori N. *Nippon Yakurigaku Zasshi* **1**: 1989; 61.
- [43] F. Bentiss, M. Traisnel, M. Lagrenée, *Corros. Sci.*, **42** (2000) 127.
-

[44]Moha Outirite , Michel Lagrenée , Mounim Lebrini , Michel Traisnel, Charafeddine Jama , Hervé Vezin , Fouad Bentiss. *Electrochimica Acta.*, **55**, (2010), 1670–1681.

[45] M.A.Quraishi, DanishJamal, *Materials Chemistry and Physics.*, **71**, (2001), 202–205.

[46] K. C. Ragenovic¹, V. Dimova¹, V. Kakurinov, D. Gabor Molnar, A. Buzarovska, *Molecules.*, **6**, (2001), 815-824.



CHAPITRE III

Etude de l'effet inhibiteur de 5-HOT vis-à-vis la
corrosion d'un acier doux en milieu HCl 1M



III. 1. Introduction

L'acier doux est un matériau bien connu et largement utilisé dans diverses industries. Un de ses défauts, c'est qu'il subit la corrosion dans différents environnements d'exploitation, mais dans une plus large mesure dans les acides. Or, les solutions aqueuses acides constituent généralement des milieux agressifs pour les métaux et alliages. Pour pallier ce phénomène indésirable, les inhibiteurs organiques dont le mode d'action résulte généralement de leur adsorption sur la surface du métal sont les plus fréquemment employés. Leurs sélections dépendent du type d'acide, de sa concentration, de la température et du matériau métallique exposé à l'action de la solution acide. Ainsi, les inhibiteurs contenant du soufre sont efficaces dans l'acide sulfurique [1-4], tandis que ceux contenant l'azote [5-7] sont efficaces en milieu chlorhydriques. Dans le but de tester l'efficacité inhibitrice de nouveaux hétérocycles azoté et sulfurés, nous présentons dans ce chapitre l'étude de l'effet d'inhibition de 5-(2-hydroxyphényl) 1,3,4-oxadiazole 2-thiol 5-HOT vis-à-vis la corrosion d'un acier doux en milieu HCl 1M avec différentes concentrations en inhibiteur et sous diverses conditions expérimentales en utilisant la gravimétrie.

Au cours de cette étude, nous avons étudié l'effet de la concentration et la température sur le taux d'inhibition de la corrosion de l'acier doux en milieu HCl 1M. L'influence du temps d'immersion sur le pouvoir inhibiteur a été également étudiée. Par ailleurs, nous avons calculé et commenté certaines valeurs thermodynamiques du processus d'adsorption à partir des isothermes d'adsorption.

III. 2. Etude de l'inhibition de 5-HOT dans le HCl 1M

III. 2. 1. Conditions expérimentales

III. 2. 1. 1. Inhibiteurs utilisés

L'inhibiteur utilisé le 5-(2-hydroxy-phényle)-1,3,4-oxadiazole-2-thiol **5-HOT** sous forme de poudre blanche de masse molaire $M = 194$ g/mol. La structure moléculaire de cet inhibiteur est la suivante :

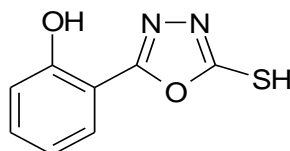


Figure III. 1 : Structure moléculaire de 5-HOT

III. 2. 1. 2 Matériau utilisé

Dans cette étude, nous avons utilisé des échantillons d'acier doux dont la composition suivant (pourcentage massique): $C \leq 0.1\%$, $Si \leq 0.03\%$, $Mn \leq 0.2\%$, $P \leq 0.02\%$, $Cr \leq 0.05\%$, $Ni \leq 0.05\%$, $Al \leq 0.03\%$ et le reste du fer utilisé comme électrode de travail.

III. 2. 1. 3. Préparation des plaques

Pour éliminer les pellicules d'oxyde ainsi que les différents dépôts qui se forment sur la surface des plaques et afin que celles-ci soient lisses, planes et plus uniformes, on procède avant tout essai gravimétrique au polissage mécanique à l'aide du papier abrasif à différentes granulométries (200-1200). Puis les plaques de l'acier sont rincés à l'eau distillée, dégraissées dans l'éthanol et en fin on sèche les plaques dans l'étuve.

III. 2. 1. 4. Préparation de la solution corrosive

Au cours de notre travail nous avons utilisé comme solutions corrosives la solution aqueuse d'acide chlorhydrique. La solution acide est préparée à partir de la solution commerciale, acide chlorhydrique (25%) en utilisant de l'eau distillée. La gamme des concentrations utilisées pour l'inhibiteur est de 10^{-4} M à 5.10^{-4} M.

III. 3. Etude gravimétrique

III. 3. 1. Résultats et discussions

III. 3. 1. 1. Effet de la concentration

L'étude de l'effet de la concentration sur le pouvoir inhibiteurs de l'oxadiazole testé est réalisée en utilisant des échantillons d'acier doux de dimension 14.55 x 11.9 x 1.95 mm. Ces échantillons ont été immergés dans HCl 1M, sans et avec addition de différentes concentrations en inhibiteurs. Le pouvoir inhibiteur est déterminé après 1 h d'immersion, à des températures de 30, 40, 50 et 60°C à l'aide d'un bain thermostat. La vitesse de corrosion de l'acier est donnée par la relation suivante.

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

Où $(\Delta m = m_0 - m_1)$ représentent la perte de poids de l'acier doux en absence et en présence d'inhibiteur.

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:

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

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 de l'oxadiazole.

Le tableau. III. 1 donne les valeurs de la vitesse de corrosion et l'efficacité inhibitrice calculées par gravimétrie pour différentes concentrations de 5-HOT en milieu HCl 1M à T= 30°C.

Nous remarquons que la vitesse de corrosion (V_{corr}) diminue tandis que l'efficacité inhibitrice croît avec la concentration en inhibiteur pour atteindre une valeur maximale de (94.8%) en présence d'une concentration de (5.10^{-4} M) en 5-HOT à T=30°C [8, 9].

Tableau. III. 1 : Vitesses de corrosion et efficacités inhibitrices pour différentes concentrations de 5-HOT dans HCl 1M à 30°C.

Inhibiteur	Conc. (Mol/L)	V_{corr} (mg/cm ² .h)	P (%)
	Blanc	4,1	----
	10^{-4}	1,317	68.60
5-HOT	2.10^{-4}	1,05	74.00
	3.10^{-4}	0,605	85.60
	4.10^{-4}	0,44	89.50
	5.10^{-4}	0,215	94.80

La figure. III. 2, représente l'évolution de la vitesse de corrosion de l'acier doux immergé dans le HCl 1M en fonction de la concentration de l'inhibiteur. La courbe révèle que la vitesse de corrosion diminue avec la concentration de 5-HOT tandis que celle ci est augmentée en fonction de la température, est par conséquent l'efficacité inhibitrice $P(\%)$ augmente lorsque la température diminue

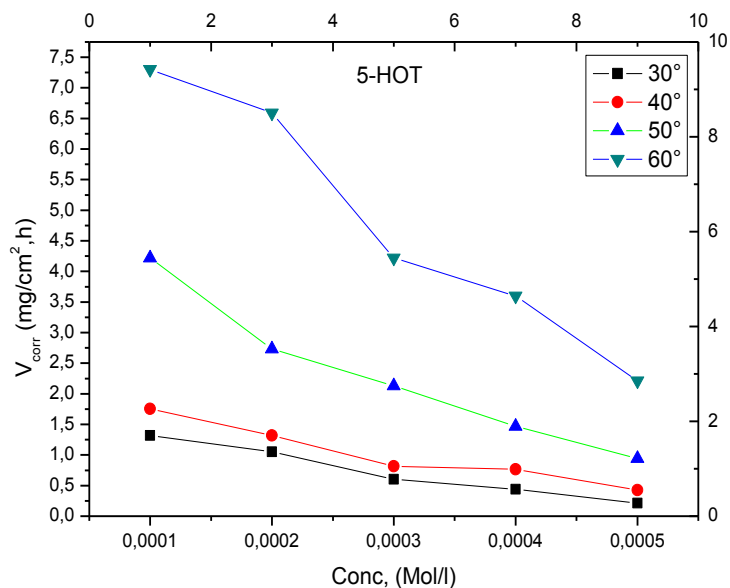


Figure. III. 2. Variation de la vitesse de corrosion de l'acier doux dans HCl 1M sans et avec addition de 5-HOT à différentes concentrations à T= 30, 40, 50 et 60°C.

La Figure. III,3 indique l'évolution du pouvoir inhibiteur en fonction de différentes température à partir du quelle nous remarquons une augmentation de l'efficacité d'inhibition avec la concentration pour atteindre une valeur au voisinage de (94.80%) à T=30°C. Par ailleurs cette figure révèle que l'élévation de la température se traduit par une diminution de taux d'inhibition au voisinage de (84.00%) pour le 5-HOT à T=60°C [10]. Ces résultats montre la performance de cette inhibiteur vis-à-vis de la corrosion de l'acier doux en milieu HCl 1M, résultat déjà décrit dans la littérature par des composés de la même famille [11, 12].

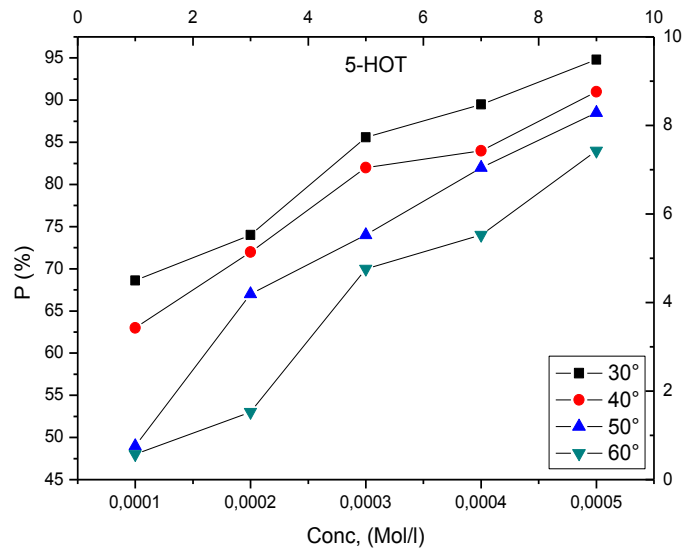


Figure. III. 3. Evolution du taux d'inhibition de l'acier dans HCl 1M en présence des différentes concentrations de 5-HOT à différentes température à 1 h.

III. 3. 1. 2. Influence du temps d'immersion sur la vitesse de corrosion.

La figure. III. 4 représente la variation de la perte de masse avec le temps d'immersion, pour une concentration optimale $5 \cdot 10^{-4} \text{M}$ en inhibiteur 5-HOT. Nous constatons que, la perte de masse moyenne de l'acier dans HCl 1M croit également avec le temps d'immersion. Ceci est du à la dissolution continue du métal dans le milieu corrosif. Par ailleurs, la présence de 5-HOT dans le milieu HCl entraîne une diminution considérable de la perte de masse et ralentit son évolution avec le temps d'immersion [13].

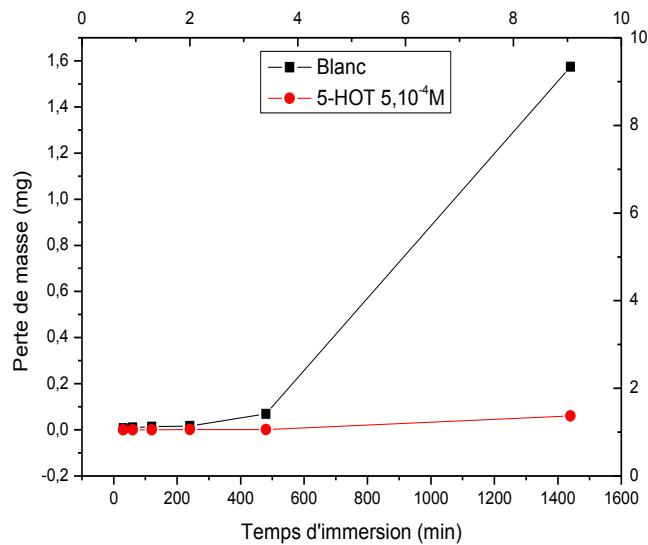


Figure. III. 4. Variation de la perte de masse de l'acier doux en fonction du temps d'immersion en absence et présence de 5-HOT dans HCl 1M à T=30°C.

La Figure. III. 5. Représente la variation de la vitesse de corrosion en fonction du temps d'immersion en l'absence et la présence de 5-HOT dans le HCl 1M.

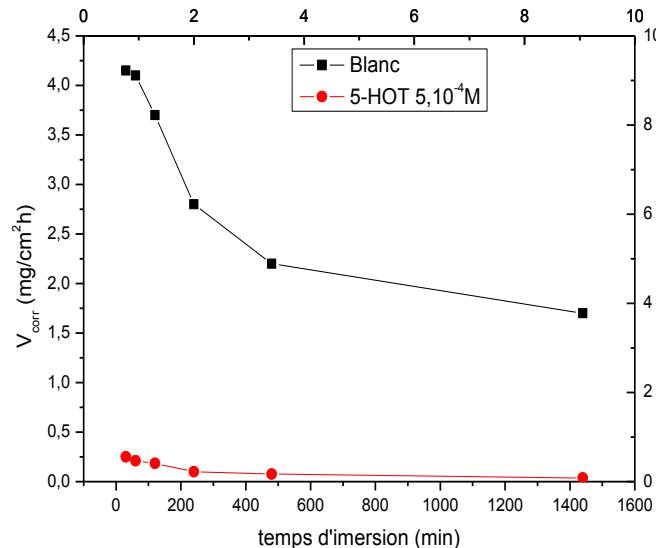


Figure. III. 5. Variation de vitesse de corrosion de l'acier doux en fonction du temps d'immersion en absence et présence de 5-(HOT) dans HCl 1M à T=30°C.

Le tableau. III. 2 illustre la variation des valeurs de l'efficacité inhibitrice de 5-HOT en fonction du temps. Les résultats montrent que, le pouvoir protecteur de 5-HOT est augmenté avec le temps d'immersion et stabilisé après 1440 min. cette augmentation de l'effet inhibiteur

se traduit par la forte adsorption de la molécule sur la surface de l'acier pour former une couche plus protectrice. Alors, d'autres chercheurs ont expliqués la diminution de l'inhibition pour une longue période à la désorption des molécules inhibitrices à la surface du métal [14, 15]. A partir de ces observations, nous pouvons constater que les dérivés oxadiazoles présente une excellente propriété inhibitrice contre la corrosion de l'acier doux dans l'acide chlorhydrique 1 M.

Tableau. III. 2. Taux d'inhibition en fonction du temps d'immersion de l'acier doux dans HCl 1M en présence de 5-HOT ($5.10^{-4}M$)

Temps (min)	5-HOT
30	93,80
60	94,80
120	95,00
240	96,40
480	96,50
1440	97,80

La Figure. III. 6. Illustre la variation du pouvoir inhibiteur en fonction du temps d'immersion en l'absence et la présence de (5-HOT) dans le HCl 1M et à une température égale 30°C.

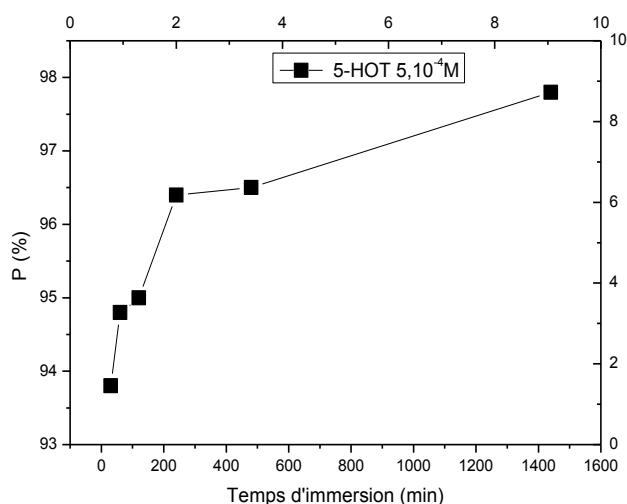


Figure. III. 6. Variation du pouvoir inhibiteur en fonction du temps d'immersion en l'absence et la présence de 5-HOT dans HCl à 1M à 30°C.

L'analyse de résultat présenté dans cette figure montre que l'efficacité de l'inhibition maximale et de l'ordre de 97% a été obtenue à la concentration optimale pour l'inhibiteur.

Nous pouvons remarquer que l'efficacité d'inhibition reste stable au voisinage de 1440 min. Ceci indique que la couche protectrice formée sur la surface de l'acier est stable et adhérente.

III. 3. 3. Effet de la température sur la corrosion de l'acier doux

La température est l'un des facteurs susceptibles de modifier le comportement d'un matériau dans un milieu corrosif. Elle peut modifier l'interaction métal-inhibiteur dans un milieu donné. Il a été déjà montré que l'augmentation de la température du milieu sulfurique 0,1M de 20°C à 83°C provoque un affaiblissement de la résistance à la corrosion d'un alliage métallique [16].

Pour déterminer l'effet de ce facteur sur le pouvoir inhibiteur de l'oxadiazole étudié, nous avons effectués une étude entre 30°C à 60°C à l'aide des mesures gravimétriques sans et avec addition de 5-HOT. Les résultats obtenus après 1h d'immersion sont récapitulés dans le tableau. III. 3.

Tableau. III. 3. Vitesse de corrosion et efficacités inhibitrices (P%) de l'acier doux dans HCl 1M sans et avec addition de 5-HOT à différentes concentrations après 1h d'immersion et à différentes température.

Température (K)	Conc. (mol/L)	V_{corr} (mg/cm².h⁻¹)	P(%)
303	Blanc	4,2	----
	10 ⁻⁴	1,317	68.60
	2. 10 ⁻⁴	1,05	74.00
	3. 10 ⁻⁴	0,605	85.60
	4.10 ⁻⁴	0,44	89.50
	5. 10 ⁻⁴	0,215	94.80
313	Blanc	4,70	----
	10 ⁻⁴	1,753	63.00
	2. 10 ⁻⁴	1,32	72.00
	3. 10 ⁻⁴	0,815	82.00
	4. 10 ⁻⁴	0,767	84.00
	5. 10 ⁻⁴	0,428	91.00
323	Blanc	8,20	----
	10 ⁻⁴	4,22	49.00
	2. 10 ⁻⁴	2,731	67.00
	3. 10 ⁻⁴	2,13	74.00
	4.10 ⁻⁴	1,47	82.00
	5. 10 ⁻⁴	0,943	88.50
333	Blanc	14,14	----
	10 ⁻⁴	7,3	48.00
	2. 10 ⁻⁴	6,59	53.00
	3. 10 ⁻⁴	4,22	70.00
	4.10 ⁻⁴	3,6	74.00
	5. 10 ⁻⁴	2,21	84.00

Nous remarquons, que pour toutes les concentrations en inhibiteur, la (V_{corr}) croit avec la température, mais prend des valeurs inférieures à des concentrations élevés en inhibiteur. Ce qui nous permet de constater que l'efficacité inhibitrice $P(\%)$ augmente lorsque la température diminue. Cette évolution est, cependant, plus marquée pour les plus fortes concentrations en inhibiteur.

La dépendance de la vitesse de corrosion en fonction de la température est donnée par l'équation d'Arrhenius [17-19]. Cette dernière permettant d'étudier l'effet de la température T sur la vitesse de corrosion.

$$\ln V_{corr} = \ln A - \frac{E_a}{RT} \quad (3)$$

Dans cette relation (V_{corr}) est la vitesse de corrosion (obtenue à partir des mesures de perte de poids), (A) est le facteur pré-exponentiel d'Arrhenius, (E_a) l'énergie d'activation apparente pour le processus de corrosion, (R) la constante des gaz parfait et (T) la température absolue. La valeur (E_a) correspond à celle de l'activation des ions hydrogène, en fait peut être considérée comme une vérification du processus cathodique de corrosion [20-23]. Les énergies d'activation apparentes (E_a) et le facteur pré-exponentiel (A) à des concentrations différentes de 5-HOT sont déterminées par régression linéaire entre $\ln V_{corr}$ et $1/T$ (Figure. III. 7).

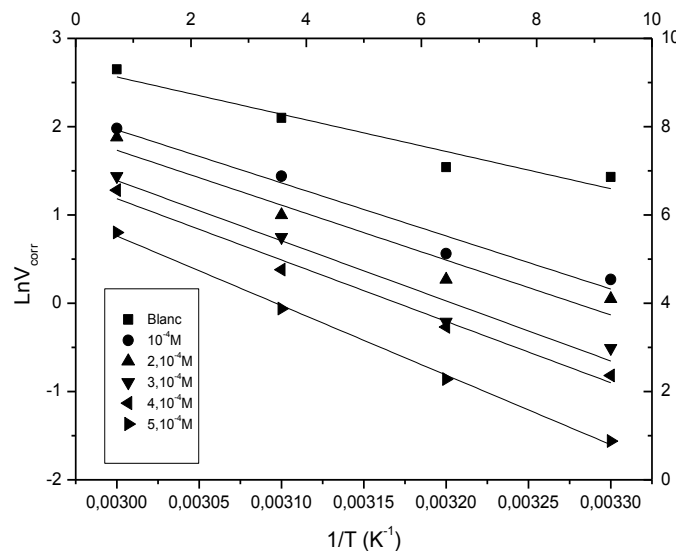


Figure. III. 7. Diagramme d'Arrhenius de la vitesse moyenne de corrosion de l'acier doux dans HCl 1M en absence et en présence des différentes concentrations en 5-HOT.

Les valeurs d'énergies d'activations en absence et en présence d'inhibiteur à différentes températures sont reportées dans le tableau. III. 5.

Tableau. III. 4. Les valeurs des paramètres d'activation pour l'acier doux dans le HCl 1M en l'absence et la présence de différentes concentrations de 5-HOT.

	Concentration (mol/L)	Facteur Pré-exponentiel	Coefficient de régression (r)	Ea (kJ/mol)
5-HOT	Blanc	$4,07.10^6$	0,97	35,08
	10^{-4}	$4,85.10^8$	0,98	50,00
	2.10^{-4}	$7,24.10^8$	0,97	51,71
	3.10^{-4}	$3,00.10^9$	0,98	56,62
	4.10^{-4}	$3,71.10^9$	0,99	57,78
	5.10^{-4}	$4,00.10^{10}$	0,99	64,10

Les valeurs des énergies d'activation Ea obtenues en présence d'inhibiteur sont supérieures qu'en absence de ce dernier. Ce comportement est du au phénomène de physisorption d'inhibiteur à la surface du métal [24-26]. Ce résultat indique que 5-HOT est adsorbé fortement à la surface de l'acier par des interactions électrostatiques en formant un film superficiel plus adhérent et donc plus efficace [27-30].

III. 3. 4. Isothermes d'adsorption

Il est à signaler que l'inhibition de la corrosion des métaux au moyen des composés organiques est expliquée par leur adsorption à la surface du métal. Cette dernière est sous trois formes très connues : 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 phénomène d'adsorption peut être mise en œuvre par [31] :

- L'étude des isothermes d'adsorption.
- L'examen de la surface à l'aide des méthodes spécifiques (MEB, XPS).

Dans le but d'étudier la variation de la quantité adsorbée en fonction de la concentration en inhibiteur, en supposant que l'adsorption de 5-HOT suit l'isotherme d'adsorption de Langmuir.

La vitesse de corrosion apparente de l'acier inhibé est proportionnelle au rapport de la partie de la surface couverte (θ), et de celle non couverte ($1-\theta$) par l'inhibiteur 5-HOT. Le taux de recouvrement de la surface métallique est donné par la relation :

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

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 :

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

La figure III.8 illustre la variation du rapport $\frac{C}{\theta}$ en fonction de la concentration en inhibiteur. Nous remarquons ainsi, que la variation du rapport $\frac{C}{\theta}$ est linéaire en fonction de la concentration du 5-HOT à T= 30 et 40°C. Cela montre clairement que, l'adsorption du 5-HOT sur la surface de l'acier en milieu HCl 1M obéit à l'isotherme d'adsorption de Langmuir avec une valeur de la pente égale à 1.

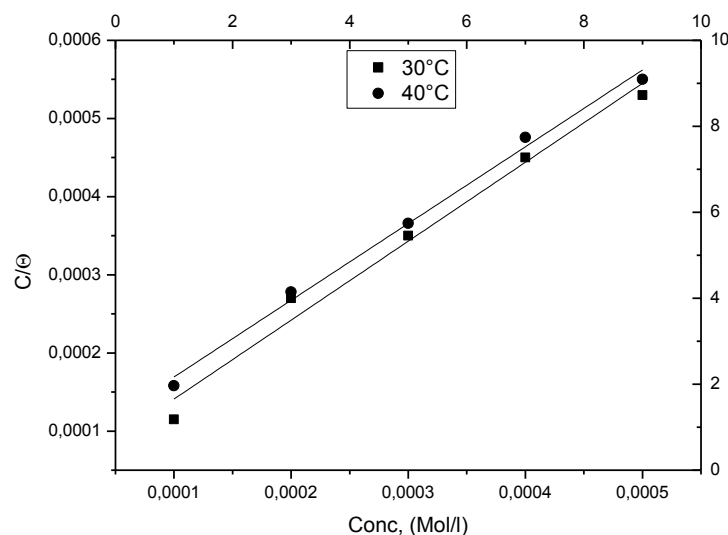


Figure. III. 8. Modèle de l'isotherme d'adsorption de Langmuir de l'acier doux dans HCl 1M à différentes concentrations en 5-HOT à T= 30 et 40°C.

Les coefficients de corrélations ont été utilisés pour choisir l'isotherme convenable (Tableau. III. 5). On constate que les coefficients de corrélation linéaires sont proches de 1 et toutes les valeurs des pentes sont voisines de 1. Les valeurs de K ont été calculées aussi. La constante d'adsorption K est liée à l'énergie libre standard d'adsorption (ΔG_{ads}) par l'équation suivante :

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

La valeur 55,5 est la concentration de l'eau en solution (mol.L^{-1}) [32]. Les valeurs de (ΔG_{ads}) calculées à partir de cette dernière sont regroupées dans le tableau. III. 5.

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

Inhibiteur	T (Kelvin)	K	R	Pente	ΔG_{ads} (kJ/mol)
5-HOT	303	$2,5.10^4$	0,99	1,01	-35,62
	313	$1,41.10^4$	0,99	0,98	-35,31

Les valeurs négatives de (ΔG_{ads}) obtenues indiquent que l'adsorption de 5-HOT sur la surface de la plaque est forte et spontanée. On outre, plusieurs auteurs, propose que pour les valeurs de (ΔG_{ads}) supérieure à -20 kJ / mol, cette énergie correspond aux interactions entre les molécules chargées et les charges du métal (physisorption), en revanche, lorsque (ΔG_{ads}) est inférieur à -40 kJ/mole, elle correspond à un transfert de charges entre les molécules d'inhibiteur et la surface du métal en formant des liaisons de coordination [33, 34]. Dans notre cas on peut remarquer que les valeurs de l'enthalpie libre d'adsorption sont au voisinage -35 kJ / mole à 30 et 40°C. Ceci montre que 5-HOT est fortement adsorbé sur la surface de l'acier par chimisorption impliquant un échange d'électrons entre les hétéroatome (N, S et O) existant dans la structure de 5-HOT et la surface de l'acier [35]. En outre, la second mode d'adsorption (physisorption) est possible si l'on examine également l'énergie d'activation qui augmente en présence d'inhibiteur. Ceci laisse penser que l'action inhibitrice de 5-HOT est due à des interactions électrostatiques entre leurs molécules chargées et le métal chargé (adsorption physique). Cette conclusion est soutenue par le fait que le pouvoir inhibiteur de ces composés diminue sensiblement à haute température [36].

Nous pouvons, constater que les deux modes d'adsorption peuvent être considérés, l'adsorption physique et la chimisorption [37-39].

III. 4. Conclusion

Nous nous sommes intéressés dans le présent travail à l'étude de l'inhibition de la corrosion de l'acier doux par le 5-(2-hydroxyphényl) 1,3,4-oxadiazole-2-thiol 5-HOT dans l'acide HCl 1M en utilisant la méthode gravimétrique ou perte de poids. Certaines valeurs thermodynamiques du processus d'activation et d'adsorption ont également été calculées afin de déterminer le mode d'action de cet inhibiteur. Cette étude a montré que :

- Le 5-HOT est un bon inhibiteur de la corrosion de l'acier doux en milieu acide chlorhydrique 1M, et cela même à très basse concentration. Son efficacité inhibitrice augmente avec sa concentration et atteint une valeur limite autour de 94% dès la concentration de 5.10^{-4} M en inhibiteur. Le pouvoir protecteur de 5-HOT est affecté par la température, en effet nous avons constaté que l'élévation de la température se traduit par une diminution de taux inhibition pour atteindre une valeur de 84% pour la même concentration à 60°C.
- L'étude thermodynamique a montré que l'adsorption de cet inhibiteur à la surface de l'acier suit le modèle de l'isotherme d'adsorption de Langmuir. Les valeurs négatives de la variation de l'énergie libre (ΔG_{ads}) mettent en évidence la spontanéité de l'adsorption du 5-HOT, et montrent une chimisorption de l'inhibiteur à la surface de l'acier testé.
- Plusieurs facteurs ont permis de mettre en évidence la nature physisorptive de 5-HOT . les valeurs d'énergie d'activation apparente du processus de dissolution de l'acier qui sont plus faible en absence de l'inhibiteur qu'en son présence suggèrent la physisorption de ce dernier à surface de l'acier sous étude.

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. Ferrara (1990) p. 873-883.
- [6] A. Frignani, M. Tasinari, Proc 7th Eur. Symp. Corr. Inh. Ferrara (1990) p. 895.
- [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] X. Li, S. Deng, H. Fu, *Corrosion Science.*, **52** (2010) 3413–3420.
- [11] D. Landolt, *Corrosion et Chimie de Surface des Métaux*, 1st Edn, Alden Press, Oxford, **495** (1993).
- [12] R. Solmaza, E. Altunba, G. Kardas, *Materials Chemistry and Physics.*, **125** (2011) 796–801.
- [13] N. O. Obi-Egbedi, I. B. Obot, A. O. Eseola, *Arabian Journal of Chemistry.*, (2010) doi:10.1016/j.arabjc.2010.10.025
- [14] D. F. Shriver, P.W. Atkins, C. H. Langford, *Inorganic Chemistry.*, second ed., Oxford University Press, Oxford, 1994. pp. 238.
- [15] I. Ahamad, R. Prasad, M.A. Quraishi, *Corros. Sci.*, **52** (2010) 1472.
- [16] J. Crousier, C. Antonione, Y. Massiani, J.P. Crousier, *Mat. Chem.*, **7** (1982) 587.
- [17] A. E. Stoyanova, E. I. Sokotova, S. N. Raicheva, *Corros. Sci.*, **39** (1997) 1595.
- [18] A. S. Fouda, S. S. El Kaabi, A. K. Mohamed, *Anti-Corrosion.*, **8** (1989) 9.
- [19] 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. **I**, p. 257.
- [20] B. Sanyal, K. Srivastava, *Br. Corros. J.*, **2** (1974) 103.
- [21] I. Ahamad, R. Prasad, M.A. Quraishi, *Corros. Sci.*, **52** (2010) 1472.
- [22] O. Benali, O. Mokhtar, *Arab. J. Chem.*, **4** (2011) 443.
- [23] N.P. Zhuk, Course on Corrosion and Metal Protection, Metallurgy, Moscow, 1976.
- [24] D. Ben Hmamou, R. Salghi, A. Zarrouk, H. Zarrok, O. Benali, M. Errami, B. Hammouti, *Res Chem Intermed.*, DOI 10.1007/s11164-012-0840-2.

-
- [25] D. Hmamou, R. Salghi, A. Zarrouk, B. Hammouti, O. Benali, H. Zarrok, S. Salim Al-Deyab, *Res Chem Intermed.*, DOI 10.1007/s11164-012-0892-3.
- [26] O. Benali, C. Selles, R. Salghi., *Res Chem Intermed*, DOI 10.1007/s11164-012-0960-8.
- [27] H. B. Ouici, O. Benali, Y. Harek, L. Larabi, B. Hammouti, A. Guendouzi, *Res Chem Intermed.*, DOI 10.1007/s11164-012-0821-5.
- [28] S. Martinez, I. Stern, *Appl. Surf. Sci.*, **83** (2002) 199.
- [29] M. A. Migahed, H. M. Mohamed, A. M. Al-Sabagh, *Mater. Che Phys.*, **80** (2003) 169.
- [30] S. Mai-tinez, L. Stem, *Appl. Surf. Sci.*, **199** (2002) 83.
- [31] E. Khamis, *Corrosion.*, **6** (1990) 46.
- [32] J. Flis, T. Zakroczymski, *J. Electrochem. Soc.*, **143** (1996) 2458 .
- [33] E. Kamis, F. Bellusci, R. M. Latanision, E. S. H. El-Ashry, *Corrosion.*, **47** (1991) 677.
- [34] F. Donahue, K. Nobe, *J. Electrochem. Soc.*, **112** (1965) 886.
- [35] W. Durnie, R.D. Marco, A. Jefferson, B. Kinsella, *J. Electrochem. Soc.*, **146** (1999) 1751.
- [36] O. Benali, L. Larabi, M. Traisnel , L. Gengenbre, Y. Harek, *Appl. Surf. Sci.*, **253** (2007) 6130.
- [37] M. Dahmani, A. Et-Touhami, S.S. Al-Deyab , B. Hammouti, A. Bouyanzer, *Int. J. Electrochem. Sci.*, **5** (2010) 1060.
- [38] A.H. Mehaute, G. Grepy, *Solid State Ionics.*, **17** (1989) 910.
- [39] G. Reinhard, U. Rammet, 6th European Symposium on Corrosion Inhibitors, Ann. Univ. Ferrara, Italy, **831** (1985).

CONCLUSION GENERALE

Conclusion

Le travail présenté dans ce mémoire s'articule autour de deux étapes consécutives.

La première étape est la synthèse multi étape d'un nouveaux composé organique destinés essentiellement à l'inhibition de la corrosion des métaux, en particulier, le l'acier doux en milieu acide chlorhydrique 1M. Le composé au quel nous nous sommes intéressés appartient à la famille des hétérocycles a cinq chaînon, à savoir les 1,3,4-oxadiazole 3-thione (1,3,4-oxadiazole 3-thiol). De nombreuses méthodes de synthèses ont été mises au point en utilisant soit l'irradiation micro-ondes, soit le chauffage classique. Le mode de préparation qui a été appliqué est celui de cyclisation intramoléculaire d'un intermédiaire acylthiosemicarbazide obtenu par condensation d'un hydrazide avec le disulfure de carbone dans solution d'hydroxyde de potassium. Ce protocole expérimental nous a permis d'obtenir un produit de grande pureté avec un rendement similaire à celle reporté dans la littérature.

Comme le montre la large part qu'il occupe dans ce rapport, le deuxième axe est consacré à l'étude physicochimique de nouvel hétérocycle azoté comme inhibiteur de la corrosion de l'acier en milieu acide chlorhydrique 1M. Il s'agit du 5-(2-hydroxyph2nyl)-1,3,4-oxadiazole 3-thione (**5-HOT**).

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 température, la concentration de l'acide et le temps d'immersion.

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 tiré les points suivants :

- L'effet inhibiteur du 5-HOT sur la corrosion du l'acier doux en milieu HCl 1M a été évalué par des mesures de perte de masse.
- L'utilisation de 5-HOT comme inhibiteur de la corrosion en milieu HCl 1M nous a permis d'obtenir des résultats satisfaisants. Cependant, nous avons trouvé une efficacité inhibitrice de l'ordre de 94,80 à faible concentration en inhibiteur pendant un temps d'immersion de 1 heure à 30°C.

➤ Les résultats obtenus en présence de l'oxadiazole montrent clairement la meilleure performance de ce composé. En effet les taux d'inhibition augmentent avec l'augmentation de la concentration en inhibiteur dans le HCl 1M à différentes températures.

➤ L'influence de la température sur la cinétique de la corrosion a aidé à la compréhension du mode d'action de cet inhibiteur ainsi que les mécanismes mis en jeu lors de cette corrosion. En effet, l'étude de l'influence de ce paramètre sur l'efficacité inhibitrice montre que celle-ci diminue avec l'augmentation de la température confirmant l'adsorption physique du composé hétérocyclique à la surface.

➤ L'action de ce composé est basée sur un mécanisme d'action par simple adsorption à la surface du métal, bloquant ainsi les sites actifs et par conséquent, diminuant la vitesse de corrosion de l'acier doux dans le milieu corrosif considéré. Leur adsorption à la surface métallique a conduit à la formation d'un film adhérent et stable.

➤ L'adsorption de 5-HOT sur la surface de l'acier se fait selon l'isotherme d'adsorption de Langmuir. Ce modèle suppose que l'adsorption est monomoléculaire et que les interactions entre particules adsorbées sont négligeables. Cette étude a également permis de mettre en évidence la chimisorption de la molécule oxadiazole sur la surface du métal.

A partir de l'équation de Langmuir, l'étude de la variation de C/θ en fonction de C (Mol/L) nous a permis d'obtenir une valeur très négative de l'enthalpie libre d'adsorption ($\Delta G = -35,62, -35,31 \text{ kJ.mol}^{-1}$), ce qui nous permet de dire que l'adsorption de l'inhibiteur 5-HOT sur la surface de la plaque est forte et spontanée.

➤ Le 5-HOT présente une meilleure performance en milieu chlorhydrique 1M.

Résumé

Les hétérocycles sont largement utilisés dans des solutions acides pour éviter la corrosion des métaux dans le processus de décapage à l'acide et le nettoyage industriel. Ces composés riches en hétéroatomes tels que le soufre, l'azote et l'oxygène constituent un intérêt particulier, de part leurs divers modes de synthèse ainsi que leurs propriétés biologiques remarquables. En effet, de nombreux hétérocycles tels les oxadiazoles sont connus pour leur pouvoir inhibiteur vis-à-vis de la corrosion en milieu acide, lorsqu'ils sont ajoutés en faibles concentrations ; ils peuvent réduire ou stopper la corrosion des métaux exposés aux milieux agressifs.

Ce travail décrit la synthèse et l'évaluation du pouvoir protecteur d'une série de composés organiques hétérocycliques de la famille 1,3,4-oxadiazole 2-thiols vis-à-vis de la corrosion de l'acier doux en milieu chlorhydrique. L'effet de l'addition de ces composés sur la corrosion de cet acier a été étudié en utilisant les mesures de pertes de poids dans un domaine de température de 20 à 50 °C.

Mots clés : Oxadiazole, Acier doux, Inhibiteur, Corrosion.

المخلص

المركبات العضوية الحلقية غير المتجانسة تستخدم على نطاق واسع في المحاليل الحمضية لمنع تآكل المعادن في عملية التنظيف الحمضي والتنظيف الصناعي. هذه المركبات الغنية بذرات الغير متجانسة مثل الكبريت ، النيتروجين والأوكسجين تشكل أهمية خاصة، وذلك لتنوع طرق تركيبها و خواصها البيولوجية الملحوظة. في الواقع، العديد من المركبات الحلقية من نوع أكسديازول معروفة بقدرتها تثبيطية اتجاه التآكل الفولاذ الطري في الوسط الحمضي، و ذلك عند إضافتها بتركيزات منخفضة، تستطيع الحد وربما وقف تآكل المعادن. هذا العمل يصف تركيب و تقييم القوة التثبيطية لسلسلة من المركبات العضوية الحلقية غير المتجانسة من عائلة أكسديازول ثيول اتجاه تآكل الفولاذ الطري في وسط حمض الهيدروكلوريك. وقد تم دراسة تأثير إضافة هذه المركبات على تآكل الفولاذ باستخدام قياسات فقدان الوزن، في مجال درجة حرارة تتراوح من 20-50 درجة مئوية.

الكلمات المفتاحية: أكسديازول ، فولاذ الطري، مثبط، تآكل.

Abstract

Heterocyclic compounds are widely used in acid solutions to prevent corrosion of metals in the process of acid pickling and industrial cleaning. These compounds rich in heteroatom's such as sulfur, nitrogen and oxygen are of particular interest, due to their various methods of synthesis and their remarkable biological properties. Indeed, many heterocyclic such as oxadiazoles are known for their inhibitory effect towards the corrosion in acidic medium, when added in low concentration, they can reduce or stop the corrosion of metals exposed to aggressive environments.

This work describes the synthesis and evaluation of the protective power of a series of organic compounds of the 1,3,4- oxadiazole 2-thiols family towards the corrosion of mild steel in hydrochloric acid medium. The effect of the addition of these compounds on the corrosion this mild steel has been studied using weight loss measurements, at temperature range 20-50 °C. Keywords: oxadiazole, Mild steel, Inhibitor, Corrosion.

LISTE DES ABREVIATIONS

Chapitre I

<u>Abréviation</u>	<u>Signification</u>
NACE	National Association of corrosion Engineers
Ogr	Substance organique
HIMO	Highest occupied molecular orbital
LIMO	Lowest unoccupied molecular orbital
θ	Taux de recouvrement
V_{corr}	Vitesse de corrosion
XPS	X-ray Photoelectron Spectroscopy
MEB	Microscopie électronique à balayage

Chapitre II

<u>Abréviation</u>	<u>Signification</u>
THF	Tetrahydrofurane
Teb	Temperature d'ébullition
Rdt	rendement
IR	Infra rouge
KBr	Bromure de potassium
RMN ^1H	Résonance magnétique nucléaire du proton
PPM	Partie par million

Chapitre III

<u>Abréviation</u>	<u>Signification</u>
R	Constant des gazes parfaits
r	Coefficient du regression
ΔG	L'énergie libre d'adsorption
Ea	L'énergie d'activation