

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

UNIVERSITE Dr. MOULAY TAHAR SAIDA

FACULTE DES SCIENCES
DEPARTEMENT DE CHIMIE

MEMOIRE

Présenté en vue de l'obtention du diplôme de

MASTER

Spécialité : CHIMIE

Option : **Chimie Organique**

*Approche expérimentale et théorique de la synthèse des hétérocycles
1,2,3,-traizoles via cycloaddition [3+1] des azides avec les dérivés
carbonylés : Application à l'inhibition de la corrosion*

Présentée par :

Mr. YOUSFI SALAHEDDINE

Mr. HARMATE ABDELMADJIDE

Soutenu le: 10 /07/2019 Devant le jury composé de:

Président: M ^r	Guendouzi Abdelkrim	MCB	Université Dr. Moulay Tahar de Saida.
Encadreur: M ^r	Ouici Houari	MCA	Université Dr. Moulay Tahar de Saida.
Examinateur: M ^r	Kebir Tahar	MCA	Université Dr. Moulay Tahar de Saida.
Examinateur: M ^{me}	Zaoui	MCB	Université Dr. Moulay Tahar de Saida.

Année Universitaire 2018– 2019

Remerciement

Le plus grand Merci tout d'abord revient à « Dieu » qui, lui seul, nous a guidé dans le bon sens durant notre vie et qui nous a donné le courage, la volonté, et la force pour élaborer ce travail de recherche.

Nous remercions

Tous les professeurs qui ont veillé à notre formation pédagogique et scientifique durant toutes nos années d'études.

Notre directeur de mémoire Dr.OUICI HOUARI BOUMEDIENE pour ces précieux conseils. Nous tenons à lui exprimer toutes nos reconnaissances pour la confiance qu'il nous a accordée, la rigueur et la qualité des commentaires et des suggestions dont il nous a fait part

Nos remerciements les plus vifs s'adresse également aux membres du jury l'intérêt qu'ils ont porté à notre recherches en acceptant d'examiner notre travail.

Enfin a tous ceux qui de près ou de loin ont apporté un effort pour l'élaboration et l'amélioration de ce modeste travail et leur bonne compagnie.

HARMAT-YO USSFI

Dédicace

Je tiens à dédier ce modeste travail :

Avant tout

A mon très chère père ‘H-KADDOUR’,

L’homme qui ma donné le désir d’apprendre et le savoir vivre.

A ma mère, ma fierté et mon bonheur.

A mes sœurs.

A mes frère «abdejalil», « mohammed», «med -jihad»

*A tous mes amis surtout « younes, salah, abdelkader ,lhcen.
assihmou abd el kader».*

*A tous les enseignants et les travailleurs de département
d’électrotechnique qui nous ont beaucoup aide pendant mes années
d’études à la promotion Master CHIMIE ORGANIQUE2019.*

HARMAT.

Dédicace

Je tiens à dédier ce modeste travail :

Avant tout

A mon très chère père ‘Y-ADDLEKARIM’,

L’homme qui ma donné le désir d’apprendre et le savoir vivre.

A ma mère, ma fierté et mon bonheur.

A mes sœurs.

A mes frère « Lamin », « Youcef », «inchirah »,

et «ferdousse»,

A tous mes amis surtout « madjid, mehdi, zouin,

hassan,berka ,touhami»

*A tous les enseignants et les travailleurs de département
d’électrotechnique qui nous ont beaucoup aide pendant mes années
d’études à la promotion Master CHIMIE ORGANIQUE2019.*

YUOSSFI.

Table des matières

Introduction générale 1

Chapitre I : Etudes bibliographiques sur la corrosion et les méthodes de
protections

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

I. 4. les inhibiteurs de corrosion	7
I. 4. 1. définition de corrosion	7
4. 2. Propriétés.....	7
I. 4. 3. Les classes d'inhibiteurs	7
I. 4. 3. 1. Les inhibiteurs organiques	8
3. 2. Les inhibiteurs minéraux	8
3. 3. Mécanismes d'action électrochimique	8
I. 4. 3. 3. 1. Les inhibiteurs anodiques.....	8
I. 4. 3. 3. 2. Les inhibiteurs cathodiques.....	9
I. 4. 3. 3. 3. Les inhibiteurs mixtes... ..	10
II.4. 3. 4. Mécanisme d'action interfaciale.....	10
facteurs de corrosion	11
I. 6. inhibition de la corrosion en milieu acide	11
I.6.1.Type d'adsorption	12
I. 6. 1. 1. Adsorption physique	12
I. 6. 1. 2. Adsorption chimique.....	13
I. 6. 2. Structure moléculaire des inhibiteurs.....	13
I. 6. 3. Influence de la densité électronique.....	14
I. 6. 4. Influence de la concentration	15
I. 6. 4. 1. Isotherme de Langmuir	15
I. 5. 4. 2. Isotherme de Temkin	16
I. 6. 5. Des hétérocycles utilisés comme inhibiteurs de corrosion en milieu acide	16
I. 7. les méthodes d'évaluation de la corrosion	20

I. 7. 1. La gravimétrie.....	20
I. 7. 2. Méthodes électrochimiques	20
I. 8. techniques d'analyses de surface	20
I. 8. 1. La spectroscopie des photo-électrons (XPS)	20
I. 8. 2. La microscopie électronique à balayage	21
Conclusion.....	21
References bibliographiques.....	22

ChapitreII : Etude bibliographique sur les dérivés

1,2,3-triazole

I. Réaction de cycloaddition dipolaire.....	26
Généralités sur les triazoles	26
I. 2. Concept de la « Click Chemistry.....	27
I. 3. Généralités sur les réactions de cycloaddition dipolaires-1,3	28
I. 3. 1. Principe.....	28
I. 3. 2. Mécanisme réactionnel.....	29
Facteur qui influencent la réaction de cycloaddition 1,3-dipolaire catalysée par Cu(I).....	31
Effets électroniques et stériques	32
I. 4. 2. Influence de solvants	32
I. 4. 3. Sources de cuivre (I)	32
I. 4. 3a. Utilisation directe de sels de cuivre (I).....	32
I. 4. 3b. Réduction in situ de sels de cuivre (II).....	33
I. 4. 3c. Oxydation du cuivre métal	33

I. 5. Limitation de la cycloaddition azoture/alcyne catalysé par le cuivre (I)	34
II. Les 1, 2,3-triazoles	35
II. 1. Méthodes de synthèse des 1,2,3-triazoles	36
II. 1. 1. Synthèse « one-pot » de 1,2,3-triazoles	36
II. 1. 2. Activation par micro-ondes.....	37
II. 1. 3. Utilisation de ligands organiques.....	38
II. 1. 4. Synthèse de 1,2,3-triazoles par cycloaddition avec des énamines... ..	39
II.1.5. Synthész de 1,2,3-triazoles par cycloaddtion des azide avec des carbonyles de 1,2,3- énolisables... ..	40
II. 2. Intérêt biologique des 1,2,3-triazoles.....	41
II. 3. Partie Expérimentale	42
II. 3. 1 Synthèse et caractérisation des dérivés 1,2,3- triazoliques... ..	42
II. 3. 2. Protocoles expérimentaux	44
II. 3. 2. 1. Synthèses de benzylazide.....	44
II. 3. 2. 2. Synthèses des triazoles TR1 et TR2.....	45
II. 4. Conclusion... ..	49
References bibliographiques.....	50

ChapitreIII: Application des 1.2.3-Traizole à l'inhibition de la corrosion

introduction	51
partie expérimentale	51
Inhibiteurs utilisés	52

Matériau utilisé	52
Préparation des plaques	52
Préparation de la solution corrosive.....	53
Résultats et discussions	53
Etude gravimétrique	53
Effet de la concentration des inhibiteurs sur la corrosion de l'acier	53
Effet de la température sur le comportement des inhibiteurs	56
III.3.1.3 Influence du temps d'immersion sur la vitesse de corrosion	58
III.3.1.4. Isothermes d'absorption	61
III. 4. Etude théorique de l'inhibition de la corrosion	65
III. 5. Conclusion.....	67
References bibliographiques.....	69
Conclusion Générale	73

LISTES DES FIGURES

Chapitre I

- Figure I.11** : Adsorption d'inhibiteur organique en milieu aqueux 8
- Figure I.12** : Formation des couches barrières anodiques interférant avec les réactions électrochimiques, dans le cas d'une étude en milieu acide 9
- Figure I.13** : Formation des couches barrières cathodiques interférant avec les réactions électrochimiques, dans le cas d'une étude en milieu acide 10
- Figure I.14** : Modes d'adsorption des inhibiteurs organiques sur une surface Métallique 14

Chapitre II

- Figure 2.01** : Structure moléculaire de 1,2,3-triazoles et 1,2,4-triazoles 20
- Figure 2.02** : Objectifs de la chimie click 22
- Figure 2.03** : Profil réactionnel de la 1,3-cycloaddition catalysée par le cuivre (I), déterminé par DFT 22
- Figure 2.04** : Exemples de ligands utilisés pour accélérer la réaction de cycloaddition [1+3] dipolaire 23
- Figure 2.05** : Dérivés 1,2,3-triazoliques à activité biologique. 25

Chapitre III

- Figure 2.07** : Structure moléculaire des inhibiteurs TR1 et TR2 24
- Figure 2.07** : Structure moléculaire des inhibiteurs TR1 et TR2 25
- Figure 2.08** : Variation de la vitesse de corrosion et l'efficacité inhibitrice de l'acier XC38 dans HCl 1M sans et avec addition de TR1 à T= 30°C 26
- Figure 2.09** : Variation de la vitesse de corrosion et l'efficacité inhibitrice de l'acier XC38 dans HCl 1M sans et avec addition de TR2 à T= 30°C 27
- Figure 2.10** : Variation de l'efficacité inhibitrice de TR1 et TR2 dans HCl 1M à T= 30° 28
- Figure 2.11** : Variation de l'efficacité inhibitrice de TR1 et TR2 dans HCl 1M à T= 40°C 32
- Figure 2.12** : Variation de la vitesse de corrosion de l'acier XC38 en fonction du temps d'immersion en absence et en présence de TR1 dans HCl 1M à T=30°C 33
-

Figure 2.13 : Variation de la vitesse de corrosion de l'acier XC38 en fonction du temps d'immersion en absence et en présence de TR2 dans HCl 1M à T=30°C	34
Figure 2.14 : Variation du pouvoir inhibiteur en fonction du temps d'immersion en l'absence et la présence de TR1 et TR2 dans HCl 1M à T= 30°C	34
Figure 2.15 : Modèle de l'isotherme d'adsorption de Langmuir de l'acier XC38 dans HCl 1M à différentes concentrations en TR1 à T= 30°C	35
Figure 2.16 : Modèle de l'isotherme d'adsorption de Langmuir de l'acier XC38 dans HCl 1M à différentes concentrations en TR1 à T= 40°C	36
Figure 2.17 : Modèle de l'isotherme d'adsorption de Langmuir de l'acier XC38 dans HCl 1M à différentes concentrations en TR2 à T= 30°C	36
Figure 2.18 : Modèle de l'isotherme d'adsorption de Langmuir de l'acier XC38 dans HCl 1M à différentes concentrations en TR2 ;T=40°C	39

LISTES DES SCHEMAS

Chapitre I

Schéma II.01 : Mécanisme de la cycloaddition de Huisgen

Schéma II.02 : Cycloaddition 1,3-dipolaire azoture/alcyne de Huisgen

Schéma II.03 : Formation d'un composé tétrazole par la cycloaddition 1,3-dipolaire azoture/nitrile

Schéma 2.04 : Cycloaddition sélective catalysée au cuivre (I)

Schéma 2.05 : Mécanisme de 1,3-cycloaddition catalysée par le cuivre (I)..

Schéma 2.06 : Synthèse stéréosélective des triazoles et des isoxazoles.

Schéma 2.07 : Exemple de cycloaddition-1,3 catalysée des sels de cuivre (I) décrite par Xiang et coll[33].

Schéma 2.09: Exemple de cycloaddition 1,3-dipolaire catalysée par le cuivre métal

Schéma 2.10: Mécanisme de l'homocouplage acétylénique catalysé par le cuivre

Schéma 2.11: Exemples des azotures potentiellement explosifs

Schéma 2.12: Les deux formes tautomères du 1,2,3-triazoles

Schéma 2.13: hèse « one-pot » de 1,2,3-triazoles

Schéma 2.14: Exemple de synthèse « one-pot » à partir d'époxyde.3

Schéma 2.15: Préparation de triazoles par couplage « one-pot » et micro-ondes

Schéma 2.16: Synthèse de 1,2,3-triazoles par la TBTA

Schéma 2.17: Méthode de synthèse des 1,2,3 triazoles bicycliques par les énamines

Schéma 2.18: Synthèse des 1,2,3 triazoles par élimination d'une molécule d'amine

Schéma 2.19: Synthèse de 1,2,3-triazoles par cycloaddition des azide avec Des carbonyles énolisables

Schéma 2.20: Synthèse des 1H-2,3-di hydro-1,2,3-triazoles par Sahu

LISTES DES TABLEAUX

Chapitre II

Tableau II.01 : Les principaux systèmes catalytiques pour la cycloaddition 1,3dipolaire 34

Tableau II.02 : La différence entre les réactions avec et sans chauffage par micro-ondes 37

Chapitre III

Tableau III.01: Forme cationique des pyrazoles le HCl 54

Tableau III.02: Vitesses de corrosion et efficacités inhibitrices pour différentes concentrations des inhibiteurs dans HCl 1M à 30°C 56

Tableau III.03: Vitesse de corrosion et efficacités inhibitrices (P%) de l'acier doux dans HCl 1M sans et avec addition de TR1 et TR2 à T=40°C 59

Tableau III.04: Taux d'inhibition en fonction du temps d'immersion de l'acier XC38 dans HCl 1M en présence de TR1 ($5 \cdot 10^{-4}$) et TR2 ($5 \cdot 10^{-4}$) à T= 30°C 62

Tableau III.05: Valeurs des paramètres d'adsorption de l'acier doux dans HCl 1M à T= 30, 40°C. 66

ABREVIATIONS

MEB	la microscopie électronique à balayage
XPS	la spectroscopie des photoélectrons-X
HOMO	l'orbitale moléculaire la plus haute en énergie occupée
LUMO	l'orbitale moléculaire la plus bas en énergie non occupée
QSAR	relation de structure
V_{ads}	vitesse d'adsorption
C_{inh}	la concentration en inhibiteur
Δm	perte de masse
P	l'efficacité inhibitrice
DFT	théorie de la densité fonctionnelle
TBTA	tris-(benzyltriazolylméthyl)amine
DMF	Diméthylformamide
DMSO	diméthylsulfoxyde
BPT	1-benzyle-4-phenyl-1H-1,2,3-triazole
BTM	(1-benzyl-1H-1,2,3-triazole-4-yl)méthanol
TR1	l'ethyl 1-benzyl-5-méthyl-1H-1,2,3-triazole-4-carboxylate
TR2	l'ethyl 1-benzyl-5-hydroxy-1H-1,2,3-triazole-4-carboxylate

INTRODUCTION GENERALE

Introduction générale

Dans notre vie quotidienne, nous rencontrons des nombreux phénomènes indésirables, parmi eux la corrosion ; qui est résulte d'une action chimique et/ou physique d'un métal ou alliage avec son environnement.

Les conséquences sont importantes dans divers domaines et en particulier dans l'industrie : arrêt de production, remplacement des pièces corrodées, accidents graves et risques de pollutions ; sont des événements fréquents avec parfois de lourdes incidences économique.

Les installations et équipements industriels susceptibles de se corroder peuvent être conçus et réalisés en tenant compte des traitements anticorrosion disponibles. Différents traitements contre la corrosion sont connus et applicables à des installations existantes.

Cependant l'utilisation des plusieurs métaux différents (ferreux et non ferreux).et l'interdiction d'inhibiteurs toxiques (chromate, nitrite....etc.) compliquent la mise en œuvre de traitements anticorrosion efficaces et justifient donc la recherche de nouveaux moyens de protection.

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

Les composés synthétisés et testés comme inhibiteurs dans ce travail rentrent dans le cadre de cette dernière catégorie.

Les inhibiteurs présentent l'originalité d'être la seule méthode d'intervention à partir du milieu corrosif, ce qui en fait une moyenne de contrôle de la corrosion facile à mettre en œuvre et peu onéreuse. Les nombreuses études consacrées, depuis une

cinquantaine d'années, à cette méthode d'inhibition de la corrosion, ont abouti à proposer des produits ou des mélanges de produits précis correspondant à des systèmes de corrosion métal/milieu bien déterminés. Chaque cas de corrosion reste cependant un cas particulier, et il est nécessaire de

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

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

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

Chapitre I : Présente un aperçu général sur les phénomènes de corrosion, les moyens de protections contre la corrosion et les méthodes d'évaluation de la corrosion en milieu acide.

Chapitre II : Est consacré à l'étude bibliographique sur la synthèse, les propriétés et l'intérêt des composés 1,2,3-triazoles. Le chapitre donne aussi la synthèse et la caractérisation de nouveaux composés hétérocycles de la famille des triazoles, plus particulièrement, les dérivés 1,2,3-triazoliques.

Chapitre III : Les résultats de l'inhibition de la corrosion de l'acier XC38 en milieu HCl 1M par les dérivés 1,2,3-triazole synthétisés sont présentés dans le chapitre III.

CHAPITRE 1

Etudes bibliographiques sur
la corrosion et les méthodes
de protections

I.1. Corrosion

I.1.1. Définition

La corrosion est définie comme étant l'interaction physico-chimique entre un métal et son milieu environnant entraînant des modifications dans les propriétés du métal et souvent une dégradation fonctionnelle du métal lui-même.

Une autre définition, considère que ce phénomène n'est autre que le retour des métaux et alliage à leurs états naturels de minerais. En tous cas quelle que soit la définition adoptée, la corrosion est une dégradation. Selon le milieu, la corrosion est dite sèche quand elle apparaît dans les environnements gazeux et humide, lorsqu'elle a lieu dans les électrolytes liquides [1,2].

I. 1. 2. Différents types de corrosion

La corrosion d'un métal ou d'un alliage peut se développer selon différents processus, qui caractérisent chacun un type de corrosion. On peut distinguer trois types de corrosion :

- Corrosion chimique,
- Corrosion électrochimique,
- Corrosion bactérienne (biocorrosion).

I. 1. 2. 1. Corrosion chimique

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

I. 1. 2. 2. Corrosion électrochimique

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

I. 1. 2. 3. Corrosion bactérienne (biocorrosion)

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

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

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

I. 2. Morphologie de corrosion

I. 2. 1. Corrosion uniforme

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

I. 2. 2. Corrosion localisée

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

I. 2. 2. 1. Corrosion par piqure

Dans certaines conditions d'environnement, les métaux et alliages protégés par un film passif peuvent subir une attaque par piqûration, lorsqu'il se produit une rupture localisée du film. Ces piqures se localisent en certains points de la surface métallique, elles développent de façon insidieuse et s'auto propagent : au fond de la cavité créée, l'hydrolyse des ions métalliques dissous entraîne une augmentation du degré d'acidité, ce qui entretient le phénomène de corrosion [5].

I. 2. 2. 2. Corrosion intergranulaire

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

I. 2. 3. Corrosion par crevasse

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

I. 2. 4. Corrosion galvanique

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

I. 2. 5. Corrosion et dissolution sélective

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

I. 2. 6. Corrosion par frottement

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

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

C'est une fissuration du métal qui résulte de l'action commune d'une contrainte mécanique (force de traction) et d'une réaction électrochimique. La corrosion sous l'effet de

la fatigue est due à l'application répétée des contraintes.

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

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

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

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

- La concentration en ion chlorure, l'acidité et la température de l'eau ;
- Les conditions hydrodynamiques de faible vitesse de circulation sont aggravantes car elles favorisent la fixation des ions chlorures sur la couche passive. à l'opposé, de fortes vitesses sont bénéfiques ;
- La présence de l'oxygène dissous dans l'eau favorise ces corrosions localisées ;

La composition métallurgique est un paramètre permettant d'améliorer la résistance des aciers inoxydables car la teneur élevée en chrome, molybdène et azote, en renforçant la couche de passivation et améliore la résistance à la corrosion par piqure et crevasses.

3. Lutte contre la Corrosion

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

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

La diminution de l'agressivité du milieu, par adjonction d'inhibiteurs, connaît, une large application industrielle, spécialement dans l'industrie de décapage et de détartrage, la stimulation des puits de pétrole et les circuits fermés. C'est un procédé facile à réaliser et

souvent acceptable sur le plan de revient. Cependant des conditions d'application abusives peuvent entraîner des conséquences dangereuses.

I.4. Les inhibiteurs de Corrosion

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

I.4.1. Définition

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

I.4. 2. Propriétés

D'une manière générale, un inhibiteur doit:

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

I.4.3. Les classes d'inhibiteurs

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

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

I. 4. 3. 1. Les inhibiteurs organiques

Les molécules organiques sont promises à un développement plus que certain en termes d'inhibiteur de corrosion : leur utilisation est actuellement préférée à celle inhibiteurs inorganiques pour des raisons d'écotoxicité essentiellement. Les inhibiteurs organiques sont généralement constitués de sous-produits de l'industrie pétrolière [10]. Ils possèdent au moins un centre actif susceptible d'échanger des électrons avec le métal, tel l'azote, oxygène, phosphore ou le soufre. Les groupes fonctionnels usuels, permettant leur fixation sur le métal, sont les suivants (-NH₂, -SH, -OH, -COOH,...).

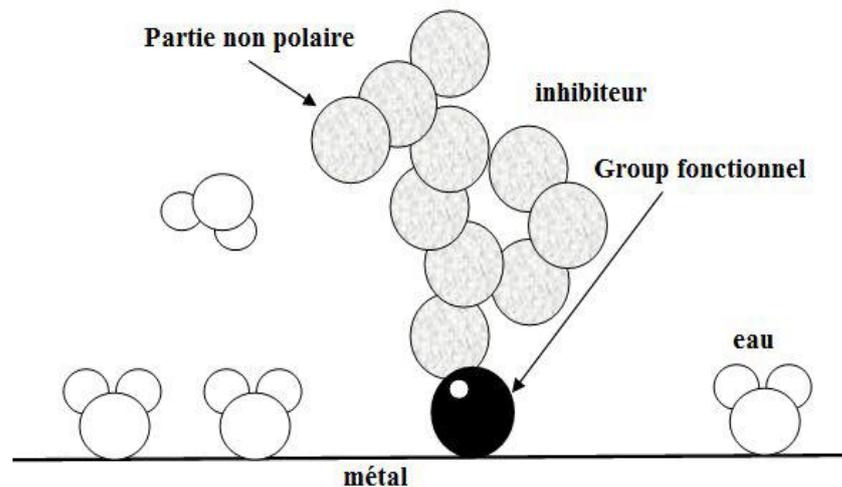


Figure (I.01) : Adsorption d'inhibiteur organique en milieu aqueux

I.4. 3. 2. Les inhibiteurs minéraux

Ces inhibiteurs sont souvent utilisés en milieu proche de la neutralité, voir en milieu alcalin, et plus rarement en milieu acide. Les produits se dissocient en solution et ce sont leurs produits de dissociation qui assurent les phénomènes d'inhibition (anions ou cations). Les principaux anions inhibiteurs sont les oxo-anions de type 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 composés efficaces présentent un côté néfaste pour l'environnement.

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

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

Les inhibiteurs anodiques sont très nombreux. Ce sont des substances inorganiques comme les orthophosphates, silicates, chromates. Leur mode d'action consiste à élever la

valeur du potentiel de corrosion du matériau afin de l'amener à une valeur pour laquelle il y a formation d'un film passif protecteur sur l'anode. Même si les inhibiteurs anodiques sont très efficaces et souvent utilisés, ils ont généralement une propriété indésirable: si la teneur en inhibiteur est/ou devient progressivement abaissée, la surface métallique n'est plus entièrement couverte, et elle fonctionne comme anode, obtenant ainsi une combinaison dangereuse, une petite anode et une grande cathode, conduisant à la corrosion par piqûres.

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

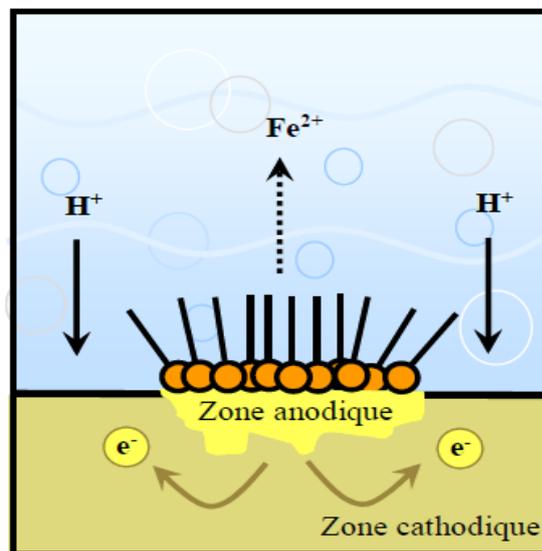


Figure (I. 2) : Formation des couches barrières anodiques interférant avec les réactions électrochimiques, dans le cas d'une étude en milieu acide

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

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

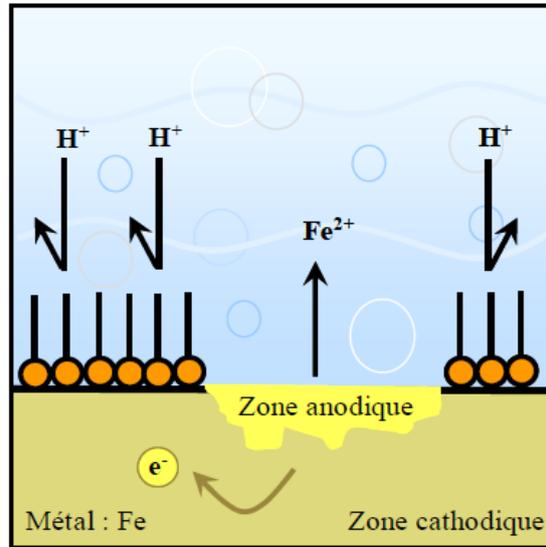


Figure (I. 3) : Formation des couches barrières cathodiques interférant avec les réactions électrochimiques, dans le cas d'une étude en milieu acide

I. 4. 3. 3. 3. Les inhibiteurs mixtes

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

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

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

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

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

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

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

I.5. Facteurs de Corrosion

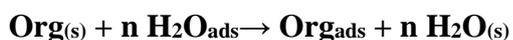
Les phénomènes de la corrosion dépendent d'un grand nombre de facteurs dont les principaux sont les suivants.

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

I. 6. Inhibition de la Corrosion en milieu acide

Dans les milieux acides, les inhibiteurs les plus fréquemment utilisés sont des molécules de type organique. Ces inhibiteurs agissent d'abord par adsorption à la surface des métaux, avant même d'intervenir dans les processus réactionnels de corrosion pour en diminuer la vitesse de corrosion.

Dans les solutions aqueuses, en raison de leur caractère polaire, les molécules d'eau s'adsorbent à la surface du métal. Les inhibiteurs organiques doivent donc déplacer les molécules d'eau adsorbées. D'après Bockris [19], l'adsorption d'une substance organique à la surface du métal peut être décrite par la réaction suivante:



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

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

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

- L'étude des isothermes d'adsorption.
- L'examen de la surface au moyen de techniques spécifiques : la microscopie électronique à balayage (MEB) et la spectroscopie des photoélectrons (XPS).

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

I.6.1 Type d'adsorption

L'adsorption des composés organiques peut être décrite par deux principaux types d'interaction à savoir l'adsorption physique et l'adsorption chimique. Ces deux types d'adsorption sont influencés par la nature et la charge du métal, la structure chimique du produit organique et le type d'électrolyte [20].

I.6.1.1 Adsorption physique

L'adsorption physique résulte d'une interaction électrostatique entre les ions ou les dipôles des molécules organiques et la surface du métal électriquement chargée. La charge du métal est définie par la position du potentiel de corrosion de ce métal par rapport à son potentiel de charge nulle (E_0) [21].

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

Le phénomène de synergie [22] observé dans l'inhibition de la corrosion du fer en milieu acide sulfurique par les cations ammoniums quaternaires, en présence des ions chlorure est interprété par la position de E_0 . Dans ce cas, l'inhibition est plus importante en présence des anions et des cations adsorbés que dans le cas où seuls les cations seraient adsorbés. Au potentiel de corrosion du fer en milieu H_2SO_4 , la charge du métal est positive et seule une très faible quantité des cations d'inhibiteurs s'adsorbe. Si on ajoute des ions chlorure à la solution acide, ils adsorbent à la surface du fer et déplacent E_0 vers des valeurs plus positives. Ainsi, l'anion Cl^- facilite l'adsorption des cations d'inhibiteur. Ce résultat explique la plus forte efficacité inhibitrice, de plusieurs cations organiques, de la corrosion du fer en milieu HCl comparée à celle obtenue en milieu H_2SO_4 [23].

I.6.1.2 Adsorption chimique

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

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

I. 6. 2 Structure moléculaire des inhibiteurs

Parmi les inhibiteurs pour solutions acides, on trouve un grand nombre de substances organiques différentes, notamment des molécules aromatiques et des macromolécules à chaînes linéaires ou branchées [24-43]. Ils s'adsorbent sur les sites actifs de la surface métallique, sans altérer le mécanisme des réactions électrochimiques partielles. Ils bloquent les sites et réduisent la vitesse de la corrosion cathodique, anodique ou mixte en relation avec le pourcentage des sites actifs recouverts par l'inhibiteur. Leur efficacité dépend, entre autre, de leur structure moléculaire et de leur concentration.

Les molécules organiques utilisées comme inhibiteurs, contiennent une partie non polaire, hydrophobe et relativement volumineuse, constituée principalement d'atomes de carbone et d'hydrogène, et une partie polaire, hydrophile, constituée d'un ou plusieurs groupes fonctionnels, tels que -NH_2 (amine), -SH (mercapto), -OH (hydroxyle), -PO_3^{-2} (phosphate)... La molécule se lie à la surface par son groupe fonctionnel, alors que sa partie non polaire, plus volumineuse, bloque partiellement la surface active (*Figure. I. 4*)[44].

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

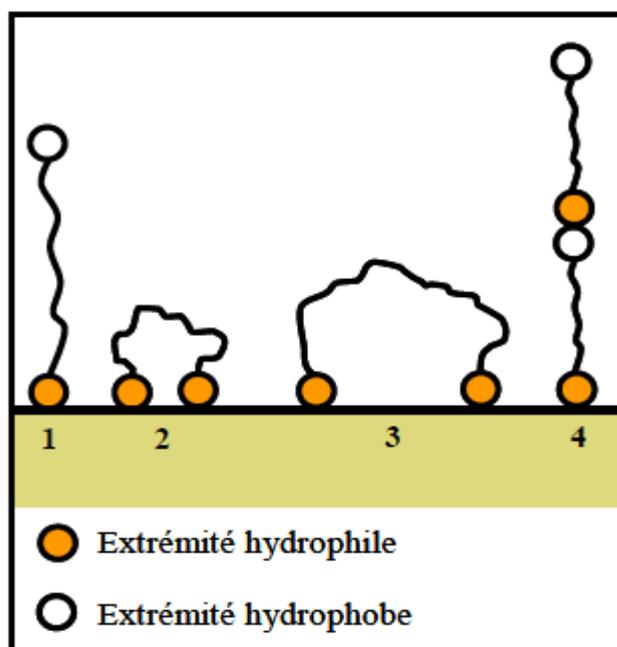


Figure (I. 4) : Modes d'adsorption des inhibiteurs organiques sur une surface métallique :

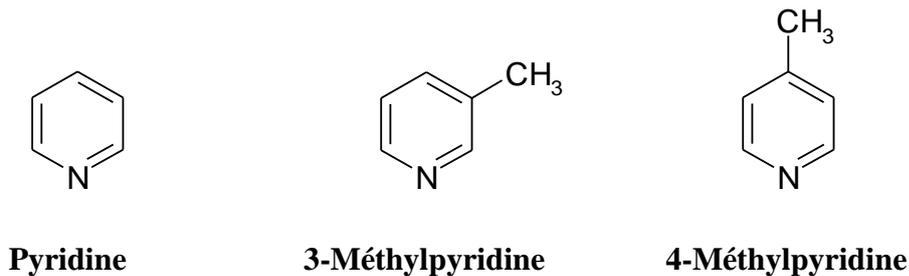
(1) Adsorption simple ; (2) Chélation de surface ; (3) Pontage de surface ;

(4) Adsorption en multicouche.

I. 6. 3 Influence de la densité électronique

L'inhibition de la corrosion en milieu acide implique généralement une chimisorption de l'inhibiteur. Plus les atomes fonctionnels ont tendance à former des liaisons avec le métal en donnant des électrons, plus les inhibiteurs sont efficaces. Pour une série de molécules organiques qui ne diffèrent que par leurs atomes fonctionnels, l'efficacité de l'inhibition varie inversement avec l'électronégativité de ces atomes fonctionnels [48, 49]. Elle augmente dans le sens suivant: $\text{O} < \text{N} < \text{S} < \text{Se} < \text{P}$

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, $-\text{CH}_3$, on augmente la densité des électrons sur l'azote, facilitant ainsi une liaison avec le métal. En effet, le groupe méthyle repousse les électrons (groupe électro-donneur). Le pouvoir inhibiteur des dérivés de la pyridine augmente donc dans l'ordre suivant [48]:



En revanche, si l'on remplace dans la molécule ci-dessus les groupements, méthyles par des substituants attracteurs d'électrons, tels que $-\text{Cl}$, l'inhibition diminue [49]. Par ailleurs, d'autres facteurs, et plus particulièrement les effets stériques, influencent l'adsorption des molécules organiques. Il n'existe alors pas de corrélation simple entre la densité électronique sur l'atome fonctionnel et l'efficacité inhibitrice.

I. 6. 4 Influence de la concentration

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

I. 6. 4. 1 Isotherme de Langmuir

Le modèle de **LANGMUIR** suppose qu'il existe à la surface un nombre fixe de sites. Chacun de ces sites ne peut adsorber qu'une seule particule. De plus, comme on néglige les interactions entre particules adsorbées, l'énergie d'adsorption est constante [50]. La vitesse d'adsorption est proportionnelle à la concentration en inhibiteur C_{inh} et à la fraction de sites d'adsorption non occupée $(1-\theta)$,

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

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

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

A l'équilibre, les deux vitesses sont égales.

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

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

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

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

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

Le réarrangement de l'équation (6) donne :

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

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

I. 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:

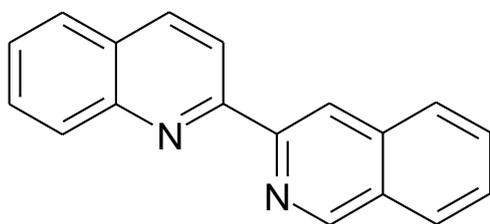
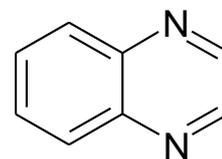
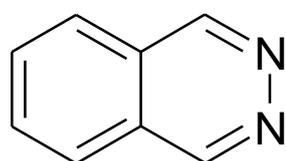
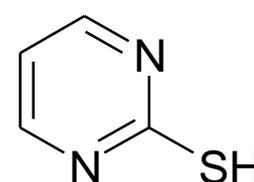
$$KC_{inh} = \frac{\exp(a\theta) - 1}{1 - \exp[-a(1 - \theta)]} \quad (8)$$

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

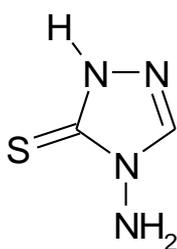
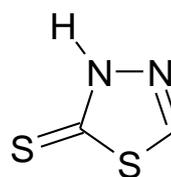
I. 6. 5 Des hétérocycles utilisés comme inhibiteurs de corrosion en milieu acide

Dans un nombre important d'articles, de revues et d'ouvrages, il a été évoqué l'utilisation des composés hétérocycliques comme inhibiteurs de corrosion des métaux en milieu acide [50-55]. Parmi les travaux les plus synthétiques, nous allons décrire d'une façon succincte des travaux récents, traitant particulièrement, le domaine de la protection du fer et de l'acier contre la corrosion en milieu acide par des composés hétérocycliques [56-62]. L'influence de quelques composés hétérocycliques ; contenant des hétéroatomes (N, S, O..); sur la corrosion de l'acier en milieu acide chlorhydrique 1M a été étudiée par de nombreux auteurs dans le but d'établir une corrélation entre la structure moléculaire et l'efficacité

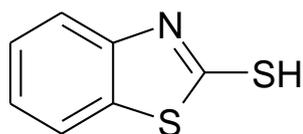
inhibitrice en utilisant la 2-bis-quinoline**1**, la quinoxaline**2**, la phtalazine**3** et la 2-mercaptopyrimidine **4** [64]. Ces substances ont montré de bonnes efficacités inhibitrices (80-90 %) dans un domaine de température de 25 à 60 °C.

**1****2****3****4**

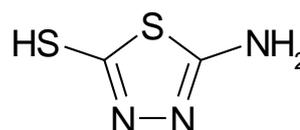
L'effet du 4-amino 3-thio 1,2,4-triazoline **5** et du 2-amino 5-thio 1,3,4-thiadiazole **6** sur l'inhibition de la corrosion de l'acier en milieu H_2SO_4 3 M a été étudié par Osman et *coll.* [65]. La présence d'un atome supplémentaire de soufre dans le composé **2** augmente notablement son efficacité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

**5****6**

Chaudhary et *coll.* [66] ont étudié l'effet du 2-mercapto benzothiazole**7** et du 2-amino5-mercapto1,3,4-thiadiazole **8** sur la corrosion de l'acier inoxydable 304 en milieu sulfurique 10M, dans un domaine de température de 20 à 40°C, par la perte de poids, les courbes de polarisation et la spectroscopie d'impédance électrochimique. L'efficacité inhibitrice augmente avec l'augmentation de la concentration et diminue avec la température.

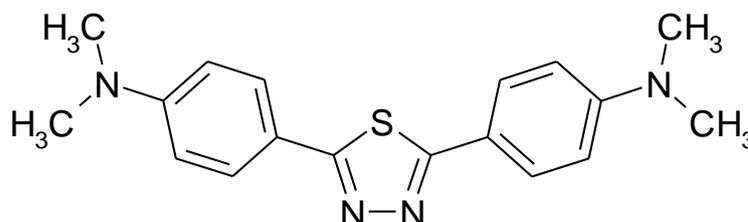


7

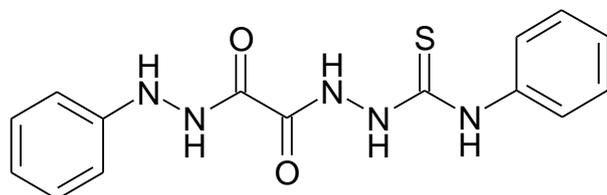
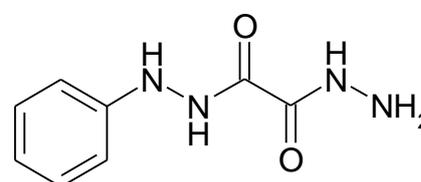


8

Bentiss et *coll.* [67] ont synthétisé une nouvelle classe d'inhibiteurs de corrosion, à savoir le 2,5-bis (4-diméthylaminophenyl)1,3,4-thiadiazole. Son pouvoir inhibiteur sur la corrosion de l'acier en milieu chlorhydrique et sulfurique a été étudié par la perte de poids, les courbes de polarisation et la spectroscopie d'impédance électrochimique. Les courbes de polarisation ont prouvé que le 2,5-bis (4-diméthylaminophenyl)1,3,4-thiadiazole est un inhibiteur mixte. La diminution de l'énergie libre d'adsorption a montré que l'inhibiteur est chimisorbé sur la surface métallique.

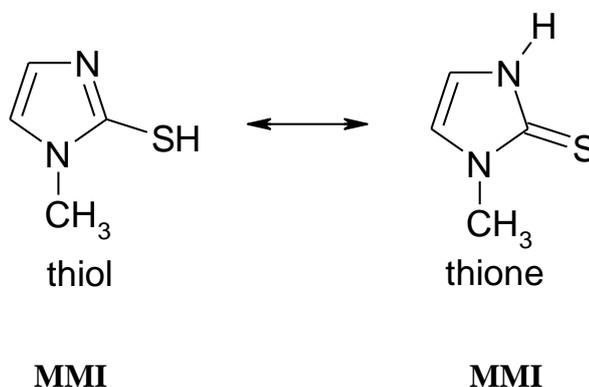


Larabi et *coll.* ont consacré leur études à la synthèse et l'étude de l'effet d'inhibition du N-phénylhydrazide-N'-phénylthioisemicarbazide oxalique (**PHPTO**) et du N-phényldihydrazide oxalique (**PDHO**) vis à vis de la corrosion d'un acier doux dans HCl 1M et du cuivre dans HNO₃ 1M [68, 69]. Les 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 [70, 71].

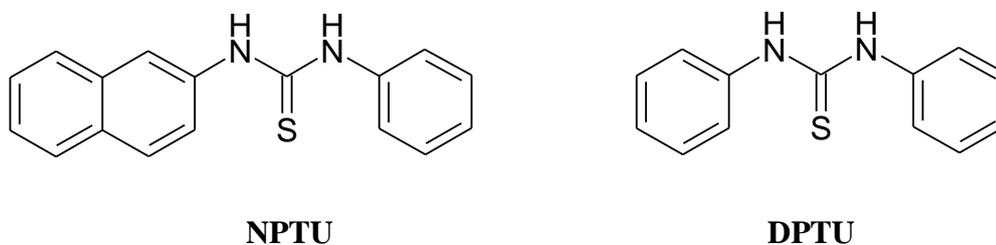
**PHPTO****PDHO**

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 [72, 73] et du cuivre dans H₂SO₄ 0,5M et HCl 1M [74, 75]. On autre, l'effet du MMI sur

la corrosion de l'acier doux a été également étudié en milieu HCl 5% [76]. En effet Le pouvoir inhibiteur du MMI a été étudié par la méthode de mesure de pertes de masse, puis l'extrapolation des droites de Tafel à partir du tracé des courbes intensité-potentiel et enfin les diagrammes d'impédance électrochimique.



Les même chercheurs ont synthétisé et étudié l'efficacité inhibitrice de deux composés [77-79] : 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.



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 des deux composés montre que le NPTU le meilleur inhibiteur vis-à-vis de la corrosion de l'acier laminé à froid que ce soit dans 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. 7. LES METHODES D'EVALUATION DE LA CORROSION

I. 7. 1 La gravimétrie

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

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

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

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

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

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

I. 7. 2 Méthodes électrochimiques

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

- Méthodes stationnaires,
- Méthodes transitoires.

I. 8. TECHNIQUES D'ANALYSES DE SURFACE

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

I. 8. 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. 8. 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. 9. CONCLUSION

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

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

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

- [18] P. Olav Gartland, « *Choosing the right positions for corrosion monitoring on oil and gas pipelines* », Corr Ocean USA, Paper n°83, Nace, Houston, (1998) 83.
- [19] J. O'M. Bockris, D. A. D. Swinkels, *J. Electrochem. Soc.*, **111** (1965) 736.
- [20] J. G. N. Thomas, 5th European Symposium on Corrosion Inhibitors, Ann. Univ. Ferrara, Italy, **453** (1980).
- [21] L. I. Antropov, 1st International Congress on Metallic Corrosion, Butterworths London, **147** (1962).
- [22] I. L. Rosenfeld, *Corrosion Inhibitors*, McGrawHill, New York (1981).
- [23] T. Murakawa, N. Hackerman, *Corros. Sci.*, **4** (1964) 387.
- [24] B. Sathianandhan, K. Ralahrishnan, N. Subramyan, *Corros. J.*, **5** (1970) 270.
- [25] F. Zucchi, G. Trabanelli, G. Brunoro, *Corros. Sci.*, **33** (1992) 1135.
- [26] J. Uhrea, K. Aramaki, *J. Electrochem. Soc.*, **138** (1991) 3245.
- [27] J. O'M. Bockris, B. Yang, *J. Electrochem. Soc.*, **138** (1991) 2237.
- [28] G. Banerjee, S. N. Malhotra, *Corrosion*, **48** (1992) 10.
- [29] G. Schmitt, *Corros. J.*, **19** (1984) 165.
- [30] G. Lewis, *Corros. Sci.*, **22** (1982) 579.
- [31] S. Rengamani, T. Vasudevan, S. V. K. Iyer, *Ind. J. Technol.*, **31** (1993) 519.
- [32] A. B. Tadros, B. A. Abdenaby, *J. Electroanal. Chem.*, **246** (1988) 433.
- [33] R. J. Chin, K. Nobe, *J. Electrochem. Soc.*, **118** (1971) 545.
- [34] R. Agrawal, T. K. G. Nambodhiri, *J. Appl. Electrochem.*, **22** (1972) 383.
- [35] N. Elkadar, K. Nobe, *Corrosion*, **32** (1976) 128.
- [36] B. Mernari, H. Elattari, M. Traisnel, F. Bentiss, M. Lagrenée, *Corros. Sci.*, **40** (1998) 391.
- [37] F. Bentiss, M. Lagrenée, M. Traisnel, J. C. Hornez, *Corros. Sci.*, **41** (1999) 789.
- [38] G. Xue, J. Ding, *Appl. Surf. Sci.*, **40** (1990) 327.
- [39] D. Chadwick, T. Hashemi, *Corros. Sci.*, **20** (1978) 88.
- [40] C. Tornkvist, D. Thiery, J. Bergam, B. Liedberg, C. Leygraf, *J. Electrochem. Soc.*, **136** (1989) 58.
- [41] G. Xue, J. Ding, P. Lu, J. Dong, *J. Phys. Chem.*, **95** (1991) 7380.

- [42] R. Walker, *Corrosion*, **31** (1975) 97.
- [43] C. Oneal, R. N. Borger, *Mater. Perform.*, **15** (1976) 9.
- [44] D. C. Zoher, *Mater. Perform.*, **15** (1976) 33.
- [45] R. R. Annand, R.M. Hurd, N. Hacherman, *J. Electrochem. Soc.*, **112** (1965) 138.
- [46] G. Trabanelli, F. Zucchi, G. Gullini, V. Carassiti, *Werkstoffe und Korrosion*, **20** (1968) 407.
- [47] F. Zucchi, G. Trabanelli, G. Gullini, *Eletrochimica Metallorm.*, **3** (1968) 407.
- [48] E. McCafferty, *Corrosion Control by Coatings*, H. Leidheiser editor, Science Press, Princeton, N.J., **279** (1979).
- [49] G. Trabanelli, *Corrosion Mechanisms*, F. Mansfeld editor, Marcel Dekker, New York, **119** (1987).
- [50] F. H. Donahue, K. Nobe, *J. Electrochem. Soc.*, **112** (1965) 886.
- [51] G. Schmitt, B. Olbertz, *Werkstoffe und Korrosion*, **29** (1978) 451.
- [52] N. S. Rawat, G. Udayabhanu, R. K. Arora, *Trans. Seast.*, **20** (1985) 63.
- [53] A. Kozłowska, H. Kryszczyńska, E. Radomska et S. Włodarczyk, *Powłoki Onchr.*, **14** (1986) 8.
- [54] T. Das, *Metalloberfläche*, **41** (1987) 465.
- [55] B. Skorupska, M. Studnicki, J. Leskiewicz, *Ochr. Prized, Korz.*, **29** (1986) 231.
- [56] S. L. Granese, B. M. Rosales, 10th International Congress on Metallic Corrosion, Madras, India, **3** (1987) 2733.
- [57] W. Machu, 3rd European Symposium on Corrosion Inhibitors, Ann. Univ. Ferrara, Italy, 107 (1971).
- [58] N. Harckerman, R. M. Hurd, 1st International Congress on Metallic Corrosion, Butterworths, London, 166 (1962).
- [59] B. Sathianandan, K. Balakrishnan, N. Subramanyan, *Corros. J.*, **5** (1970) 270.
- [60] P. N. G. Shankar, K. I. Vasu, *J. Electrochem. Soc. India*, **32** (1983) 47.
- [61] K. Shekhter, N. Likhonya, V. Kollot, E. Tamilets, T. Tallin, *Politekh. Inst.*, **542** (1983) 95.
- [62] A. G. Alshkel, M. Hefny, A. R. Ismail, M. A. El-basiony, *Corros. Prev. & Cont.*, **34** (1987) 155.
- [63] R. L. Every, O. L. Riggs, *Mat. Prot.*, **3** (1964) 46.

- [64] F. Zucchi, G. Trabanelli, 7th European Symposium on Corrosion Inhibitors, Ann. Univ. Ferrara, Italy, 330 (1990).
- [65] M. M. Osman, E. Khamis, A. Micheal, *Corros. Prev. & Cont.*, **41** (1994) 60.
- [66] R. S. Chaudhary, A. Singh, *J. Electrochem. Soc. India.*, **46** (1997) 119.
- [67] F. Bentiss, M. Traisnel, M. Lagrenée, *J. Appl. Electrochem.*, **31** (2001) 41.
- [68] L. Larabi, Y. Harek, O. Benali, S. Ghalem, *Prog. Org. Coat.*, **54** (2005)256].
- [69] Y. Harek, L. Larabi, *Kem. Ind.*, **53** (2004) 55.
- [70] L. Larabi, O. Benali, Y. Harek, *Port. Electrochim. Acta.*, **24** (2006) 337
- [71] L. Larabi, Y. Harek, M. Traisnel, A. Mansri, *J. Appl. Electrochem.*, **34** (2004) 833.
- [72] L. Larabi, Y. Harek, *Portugaliae Electrochimica Acta.*, **22** (2004)227.
- [73] O. Benali, L. Larabi, B. Tabti, Y. Harek, *Anti-Corros. Meth. Mater.*, **52** (2005) 280.
- [74] O. Benali, L. Larabi, M. Traisnel, L. Gengembre, Y. Harek, *Appl. Surf. Sci.*, **253** (2007) 6130.
- [75] L. Larabi, O. Benali, S. M. Mekelleche, Y. Yarek, *Appl. Surf. Sci.*, **253**(2006)1371.
- [76] H. B. Ouic1, O. Benali, Y. Harek, S.S. Al-Deyab, L. Larabi, B. Hammouti, *Int. J. Electrochem. Sci.*, 7 (2012)2304 – 2319.
- [77] O. Benali, L. larabi, S. M. Mekelleche, Y. Yarek, *J. Mater. Sci.*, **41** (2006) 7064.
- [78] L. Larabi, O. Benali, Y. Yarek, *Mater. Lett.*, **61** (2007) 3287.
- [79] O. Benali, L. Larabi, Y. Harek, *J. Appl. Electrochem.*, **39** (2009) 769.

I. Réaction de cycloaddition dipolaire

I.1. Généralités sur les triazole

Les triazole sont des hétérocycles azotés penta-atomique constitués d'un cycle à cinq chaînon, ils comportent également deux double liaisons, deux atomes de carbones et 3 atomes d'azote et donc de formule brute $C_2H_3N_3$. Elles sont aromatiques et font partie des cycles excédentaires en électrons. Selon la position des atomes d'azote, on distingue les 1,2,3-triazole (appelées V-triazole) et les 1,2,4-triazole (appelées S-triazole).

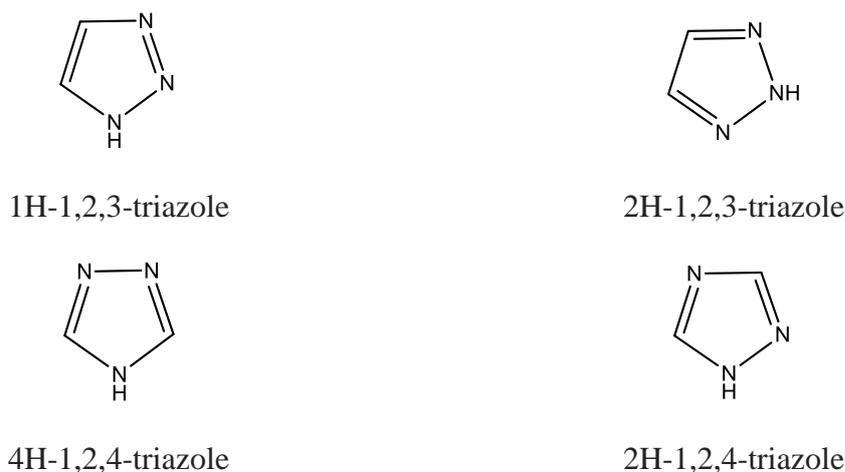


Figure (II.01) : Structure moléculaire de 1,2,3-triazoles et 1,2,4-triazoles

Les hétérocycliques azotés tels que les 1,2,3-triazole connus depuis plus d'un siècle [1], ils possèdent des propriétés biologiques et pharmacologiques très intéressantes comme l'activité anti-VIH, activité antimicrobienne contre les bactéries à Gram positif [1]. Les 1,2,3-triazoles ont également trouvés une large utilisation dans des applications industrielles comme colorants, phot stabilisateurs, matériel photographique, agrochimiques, et comme inhibiteur de la corrosion des métaux comme l'acier [2].

A certain temps, Les composés 1,2,3- triazole ont pas été utilisés aussi largement que les autres aroles de la même famille comme par exemple les dérivés de 1,2,4- triazole, en raison de la difficulté trouver dans la synthèse de ces hétérocycles de 1,2,3- triazoles, et qui probablement due aux nombres limités de procèdes et méthodes de synthèse conduisant à ces hétérocycles. Parmi ceux-ci on peut cité la cycloaddition [1+3] dipolaire de Huisgen entre les azotures et les alcynes qu'est bien comme la seul méthode d'accès direct aux 1,2,3-triazoles fonctionnalisés [3]. Bien que la réaction de Huisgen est fortement exothermique (environ -50 à 65 kcal / mol), la barrière énergétique élevée (25-26 kcal/mol) de l'azoture de et l'alcyne se traduit par des rendements de réaction extrêmement faible pour les réactifs non activés même à température élevée [4].

I. 2. Concept de la « Click Chemistry »

Depuis longtemps la recherche des réactions chimiques à la fois modulables et efficaces fait partie des priorités de la communauté scientifique. Forts de cette idée, Sharpless et collaborateurs introduisent en 2001 le concept de la « click chemistry ou la chimie click », ayant pour objectif de développer une large gamme de molécules sélectifs, modulables et facilement assemblables pour un vaste champ d'application [12]. Selon cette définition, la chimie click englobe toutes les réactions répondant à une série de critères précis (Fig. II. 2).

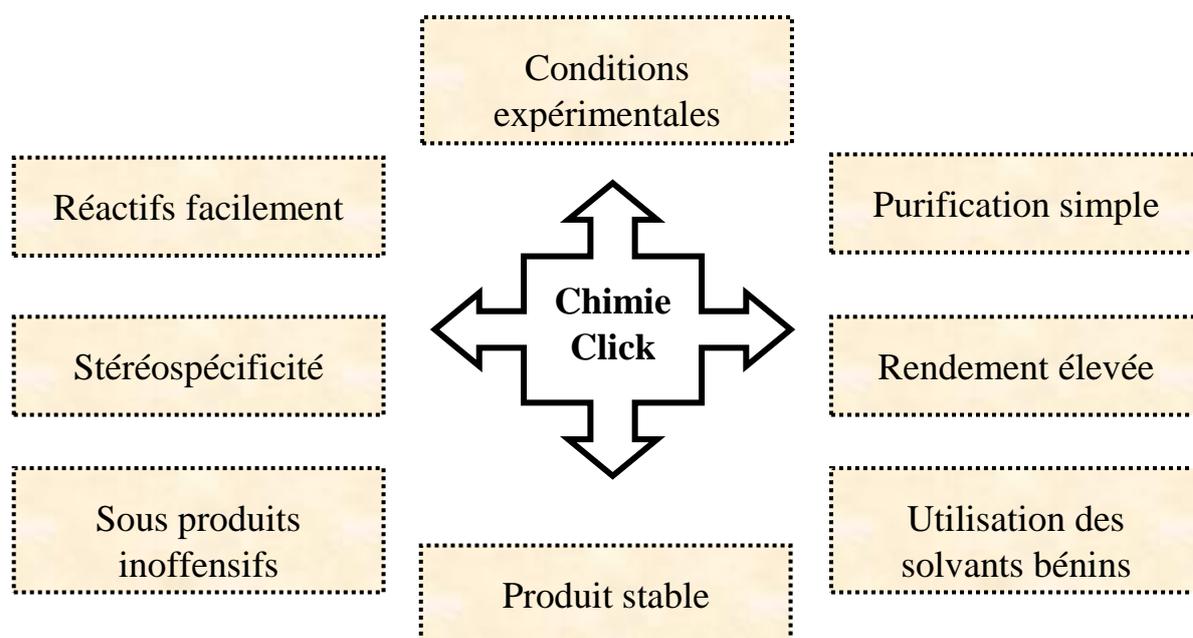


Figure (II.02) : Objectifs de la chimie click

Les réactions remplissant ces critères nécessitent généralement une forte enthalpie de réaction ($\Delta H > 20 \text{ kcal.mol}^{-1}$), afin de conduire rapidement à un produit unique. Ainsi, selon Sharpless, plusieurs classes de transformations chimiques peuvent être considérées comme réactions de la chimie click, à savoir, la cycloadditions [1+3] dipolaire des substrats insaturées (réactions de Diels-Adler), certaines substitutions nucléophiles (ouverture d'hétérocycles électrophiles comme les oxirane), addition sur la double liaisons (époxydation, dihydroxylation, aziridination, additions de Michael),... [2]. Cependant, ces dernières réactions ont rapidement été éclipsées par la cycloaddition [1+3] dipolaire catalysée par le Cu (I) entre un alcyne et un azoture, simultanément découverte en 2002 par les équipes de Mèla et Sharpless [5]. Sa simplicité et sa fiabilité en font rapidement « la crème de la crème » des réactions de la chimie click. Ainsi, les recherches en chimie click sont principalement consacrées à cette dernière réaction, qui concentre la grande majorité des

publications sur le sujet. Elle est si efficace qu'elle est désormais devenue un outil incontournable aussi bien pour les biologistes que pour les organiciens, faisant de la chimie click une véritable «philosophie».

I. 3. Généralités sur les réactions de cycloaddition dipolaires-1,3

Le rotor est constitué d'une âme cylindrique composée de tôles d'acier. Les fentes
Comme décrit plus haut, la réaction de chimie « clic » la plus étudiée et la plus représentative est la cycloaddition [1+3] dipolaire, elle appartient à une catégorie de réactions assez répandue et sur lesquelles de nombreuses études ont été effectuées notamment par Huisgen en 1963 qui a fait une étude exhaustive des réactions possible entre les dipôles et les dipolarophiles ce qui a permis de mieux comprendre les réactions de cycloaddition [1+3] dipolaire [6].

Les réactions de cycloaddition sont des réactions mettant en jeu deux partenaires. Au cours de la réaction, les deux partenaires vont se lier pour former un cycle. Les réactions de cycloaddition [1+3] dipolaires sont aussi des réactions de cycloadditions. Elles font intervenir des dipôles possèdent quatre électrons π repartis sur trois atomes voisins. Chaque dipôle présent au moins une structure de résonance où les charges opposées sont dans une relation 1,3 c'est cette caractéristique structurale qui a conduit à l'appellation de réaction de cycloaddition [1+3] dipolaire. Cette réaction est une méthode de choix pour la synthèse des composés cycliques et hétérocycliques à cinq chaînons [7], [8]. Ces réactions sont également utilisées pour la synthèse des produits naturels comme les dérivés de sucres[9], les β -lactames[10], les aminoacides[11], les alcaloïdes[12],[13] et des produits d'intérêt pharmacologique comme les pyrazolines ayant plusieurs activités biologiques (antiinflammatoire, analgésique et les herbicides)[14].

I. 3. 1. Principe

La cycloaddition [1+3] dipolaire de Huisgen est une réaction entre un dipolarophile (alcène, alcyne, carbonyle, nitrile) et un composé 1,3-dipolaire (azoture, oxyde de nitrile, diazo-alcane) qui conduit à la formation d'un hétérocycle à cinq atomes (Sché. II. 1).

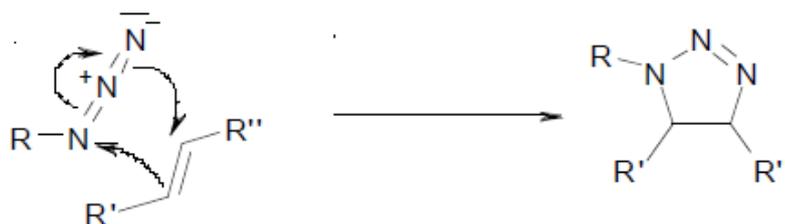


Schéma (II.03) : Mécanisme de la cycloaddition de Huisgen[15]

La cycloaddition dipolaire [3+2] de Huisgen permet donc d'obtenir de manière rapide, reproductible et quantitative une grande variété d'hétérocycles à cinq membres, par l'intermédiaire de liaisons hétéro-atomiques. La réaction de Huisgen proprement dite est une addition entre un alcyne vrai et un azoture pour former un cycle triazole, les conditions classiques de cette réaction nécessitent des températures élevées, des temps des réactions longs et conduisent à un mélange de deux triazoles isomères disubstitués 1,4 et 1,5 (Sché.II.2) [15], [16].

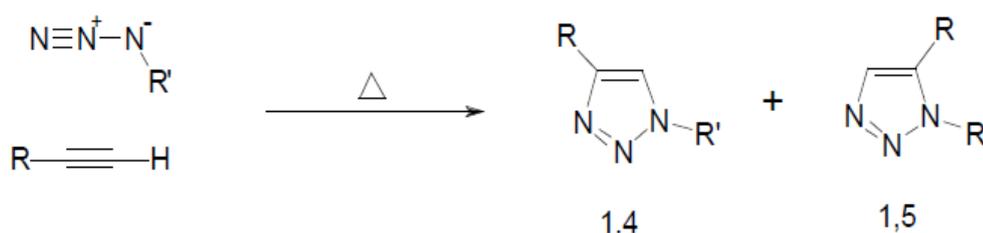


Schéma (II.03) : Mécanisme de la cycloaddition de Huisgen[15]

Après son identification comme réaction type de la chimie « clic » en 2001, la cycloaddition 1,3-dipolaire thermiquement activée est utilisée en 2002 par Sharpless et coll. pour synthétiser des composés tétrazoles, à partir de fonctions azoture et nitrile (Shé.II.3) [17], [18].

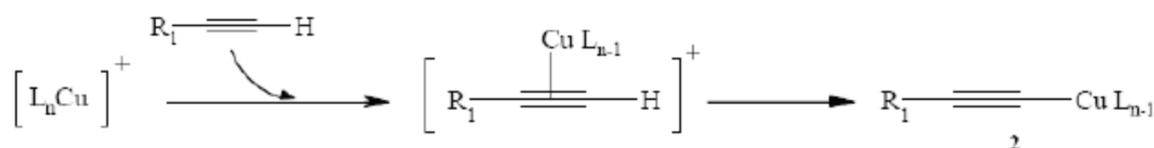


Figure (II.04) : Formation d'un composé tétrazole par la cycloaddition 1,3-dipolaire azoture/nitrile

I. 3. 2. Mécanisme réactionnel

Le mécanisme réactionnel de la cycloaddition 1,3-dipolaire catalysée par le cuivre (I), est proposé par Sharpless et coll[21], il est composé de cinq étapes (Sché. II. 5)

- *Etape 1:* L'alcyne (1) forme un complexe " avec le cuivre puis l'acétylénure de cuivre par déprotonation de l'alcyne (2) de la manière suivante:



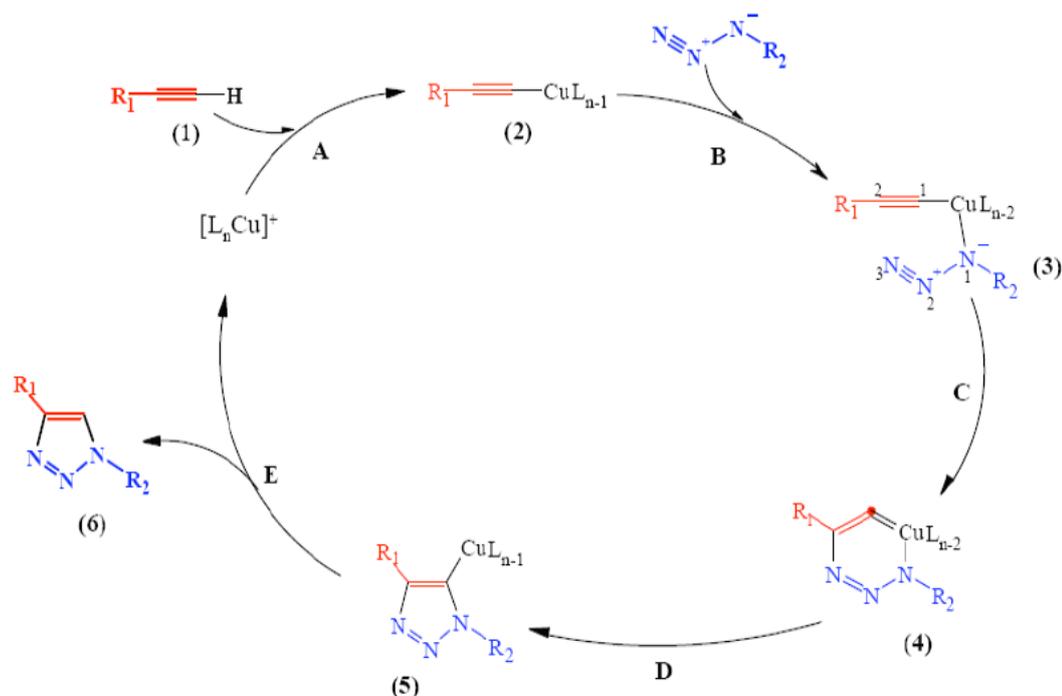
Cette étape nécessite des ligands labiles autour de l'atome de cuivre, afin de permettre une compétition avec la fixation de l'azote.

- Etape 2: L'atome de cuivre active la fonction azoture, qui se substitue à un ligand pour former l'intermédiaire (3).

- Etape 3: Les deux parties réactives peuvent alors se présenter face à face, rendant possible l'attaque du carbone 2 de l'acétylène sur l'azote 3 de l'azoture pour donner le métallacycle à 6 chaînons (4).

- Etape 4: La contraction du métallacycle (4) conduit au dérivé cuivre-triazole (5).

- Etape 5: Enfin, la protonation du dérivé cuprate de triazole permet d'isoler le composé triazolé 1,4-disubstitué (6) souhaité et de régénérer le catalyseur de cuivre.



Schéma(II.05) : Mécanisme de 1,3-cycloaddition catalysée par le cuivre (I).

Ce mécanisme a été confirmé par les travaux de Straub [22] et aussi par ceux de Nolte et coll [23]. La formation du triazole utilise donc ce cycle catalytique qui explique cette stéréosélectivité: obtention du triazole 1,4-disubstitué. La même stéréosélectivité a été observée par Himo et coll. [21], lors de la synthèse des triazoles et des isoxazoles en utilisant la catalyse du cuivre (I) par réaction des acétylène-cuprates sur des alcynes vrais et des oxides de nitrile respectivement (Sché. II. 6).

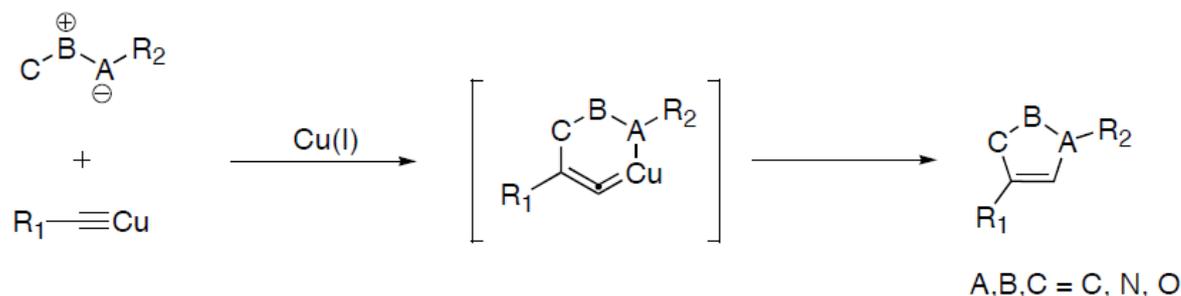


Schéma (II.06) : Synthèse stéréosélective des triazoles et des isoxazoles[21]

Le mécanisme de la cycloaddition de l'azote sur le dérivé acétylénique par voie thermique est de type concerté. Par contre, des calculs de modélisation en théorie de la densité fonctionnelle (DFT) [21], [24] effectués sur des complexes "Cu-acétylène" (2) issus de la cycloaddition catalysée par le cuivre (I) indiquent que le mécanisme concerté est fortement défavorisé au profit d'un mécanisme asynchrone. Le profil réactionnel détaillé sur la (Fig.II.7), met en évidence les intermédiaires du mécanisme précédent, ainsi que deux états de transition déterminés par calculs de DFT.

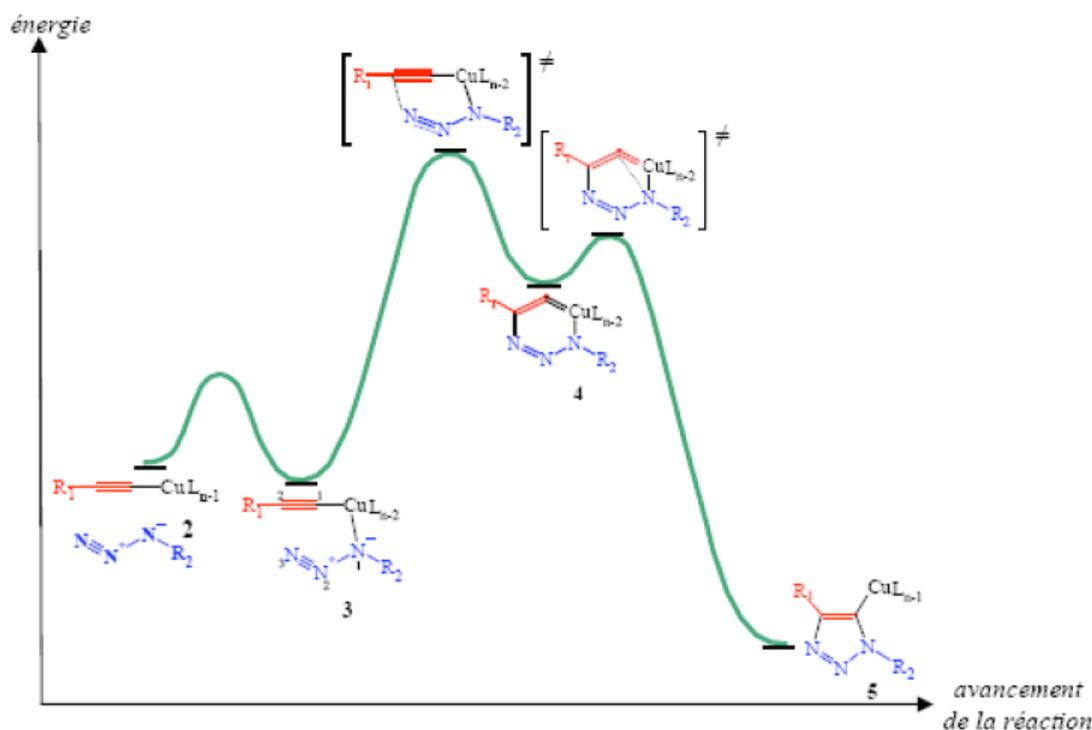


Figure (II.07) : Profil réactionnel de la 1,3-cycloaddition catalysée par le cuivre (I), déterminé par DFT[21], [24].

I.4.Facteur qui influencent la réaction de cycloaddition 1,3-dipolaire catalysée par Cu(I)

Plusieurs paramètres sont à prendre en compte pour la réalisation de la réaction de cycloaddition [1+3] dipolaire catalysée par le cuivre (I).

I.4.1. Effets électroniques et stériques

La réaction n'est pas affectée par les propriétés stériques et électroniques apportées par des groupements fonctionnels attachés aux centres réactionnels azotures ou alcynes, par exemple, des azotures portant des groupements, primaires, secondaires, tertiaires; des groupements riches ou pauvres en électrons, et des substituants aliphatiques, aromatiques, hétéro-aromatiques réagissent bien avec des alcynes terminaux variablement substitués[25], [26], [27].

I. 4. 2. Influence de solvants

Quelle que soit l'origine des sels de cuivre (I), ainsi que la nature des azotures et des alcynes employés, la réaction de cycloaddition [1+3] dipolaire peut fonctionner avec une grande variété de solvants, polaires ou apolaires. Le mélange ter-butanol/eau (t-BuOH/H₂O) est le plus couramment rencontré, mais on trouve également d'autres solvants (seuls ou en mélange avec de l'eau) tels que le toluène, le tétrahydrofurane, le N,N-diméthylformamide, le diméthylsulfoxyde, l'acétone, le chloroforme, l'acétonitrile ou encore l'eau seule. Plusieurs études montrent que l'eau joue un rôle important au cours de cette réaction. Les réactions de la chimie « clic » peuvent fonctionner dans l'eau, même lorsque un ou plusieurs réactifs ou produits apparaissent insolubles dans ce milieu.

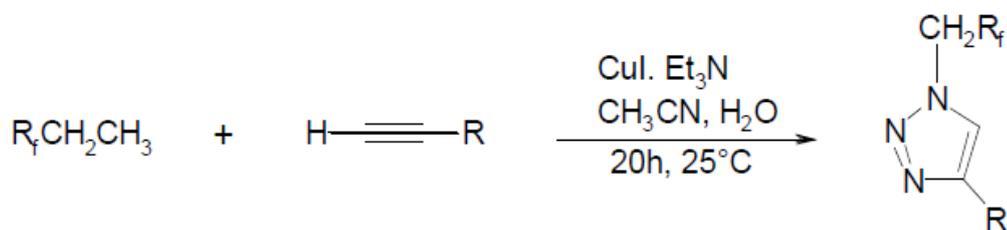
I. 4. 3. Sources de cuivre (I)

D'après la littérature, plusieurs sources permettant d'obtenir des ions Cu (I) dans le mélange réactionnel.

I. 4. 3a. Utilisation directe de sels de cuivre (I)

Utilisation directe de sels de cuivre (I) apparaît comme la méthode la plus sensible aux conditions réactionnelles. La réaction catalysée par le cuivre (I) est approximativement 10⁷ fois plus rapide que celle non catalysée [25], régiosélective et se fait le plus souvent à entre 0 et 25°C. Un certain nombre de sources de cuivre (I) peuvent être utilisés pour cette réaction, généralement le cuivre (I) est apporté sous forme des sels de cuivre (I) comme l'iodure de cuivre (CuI) et le bromure de cuivre (CuBr), ou encore par des complexes de coordination tels que [Cu(CH₃CN)₄]PF₆³⁻ (EtO)³PCuI[28], [Cu(PPh₃)₃]Br.[29], [30] et CuOTf.C₆H₆[31] peuvent être utilisés directement. Cette approche nécessite la présence d'une base comme la triéthylamine, la N,N-diisopropyléthylamine (DIPEA) et la pyridine, surtout en milieu organique, afin de faciliter la formation de l'acétylène de cuivre, mais aussi de limiter la formation de sous produits. De plus, un excès de base permet d'améliorer le rendement de la

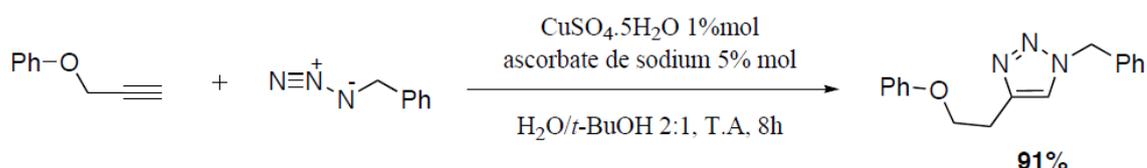
réaction en limitant la dégradation des ions (CuI) par oxydation [32], un exemple récent est présenté sur la (Sché. II. 7).



Schéma(II.07) : Exemple de cycloaddition-1,3 catalysée des sels de cuivre (I) décrite par Xiang et coll[33].

I. 4. 3b. Réduction in situ de sels de cuivre (II)

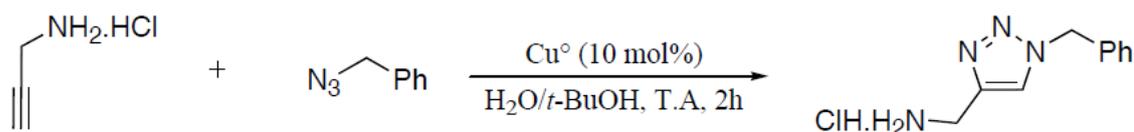
Une autre méthode d'obtention du catalyseur, l'une des plus employées car elle ne nécessite pas d'addition d'une base. Elle consiste la réduction in situ des sels de cuivre (II) apportés sous forme de sulfate de cuivre pentahydrate $\text{CuSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ou l'acétate de cuivre $\text{Cu}(\text{OAc})_2$ est la méthode la plus couramment rencontrée. Elle nécessite l'introduction d'un agent réducteur en excès, généralement l'ascorbate de sodium [22]. Cette réaction est plus souvent réalisée dans un mélange eau-alcool, même si des co-solvants organiques (DMSO, THF, DMF) sont également envisageables [34], [35], [36] (Sché. II. 8).



Schéma(II.08) : Exemple de cycloaddition par réduction in situ des sels de Cuivre (II) [19]

I. 4. 3c. Oxydation du cuivre métal

Les ions Cu (I) peuvent également être obtenus par oxydation du cuivre métallique, sous forme de copeaux [22] ou de nanoparticules [37], [38]. La réaction se fait en ajoutant un large excès de tournure de cuivre au mélange azoture/alcyne. Cette méthode nécessite cependant des temps de réactions longs ainsi qu'une plus grande quantité de cuivre [34], [36]. Le cuivre solide peut également être utilisé sous forme de poudre, en présence de sels de chlorhydrate de triéthylamine pour catalyser l'oxydation [36]. La présence de cuivre sous forme solide permet de faciliter la purification du produit. Le prix élevé des nano-poudres de cuivre limite cependant leur application [34] (Sché. II. 9).



Schéma(II.09) : Exemple de cycloaddition 1,3-dipolaire catalysée par le cuivre métal[39]

Meldal et coll. [39] ont établi la liste exhaustive des sources de cuivre (I) utilisé entre 2001 et 2008, ainsi que les conditions expérimentales. Le tableau. II. 1, résume les principaux systèmes catalyseur-solvant cités dans la majorité des publications de la chimie « clic ».

Tableau. II. 1. Les principaux systèmes catalytiques pour la cycloaddition 1,3-dipolaire

Degré d'oxydation initial	Catalyseurs (0,25-2 mol%)	Agent réducteur ou oxydant	Bases additionnelles	Solvants
Cu^{I}	CuI	Aucun	Triéthylamine	DMF
	CuBr		2,6-lutidine	THF
	Cu(PPh ₃) ₃ Br		DIPEA	Toluène
			PMDETA	CH ₃ CN
Cu^{II}	CuSO ₄ ·5H ₂ O	Ascorbate de sodium	Aucune	1:1 H ₂ O/ <i>t</i> -BuOH 1:1 H ₂ O/EtOH
Cu^0	Cuivre métal Poudres/ nanoparticules	Sel d'ammonium	Aucune	2:1 H ₂ O/ <i>t</i> -BuOH

I. 5. Limitation de la cycloaddition azoture/alcyne catalysé par le cuivre (I)

Nous avons vu que la cycloaddition azoture/alcyne catalysé par le cuivre (I) est une réaction fiable et efficace, mais il y a quelques limitations comme les réactions secondaires qui peuvent limiter les rendements et provoquer la formation de sous-produit. L'homocouplage de deux fonctions alcynes terminales, également catalysé par le cuivre, qui perturbe certaines réactions de la cycloaddition azoture alcyne catalysé par le cuivre (Sché.II.10) [34]. L'utilisation de bases possédant un grand volume stérique permettrait toutefois de ralentir cette réaction.

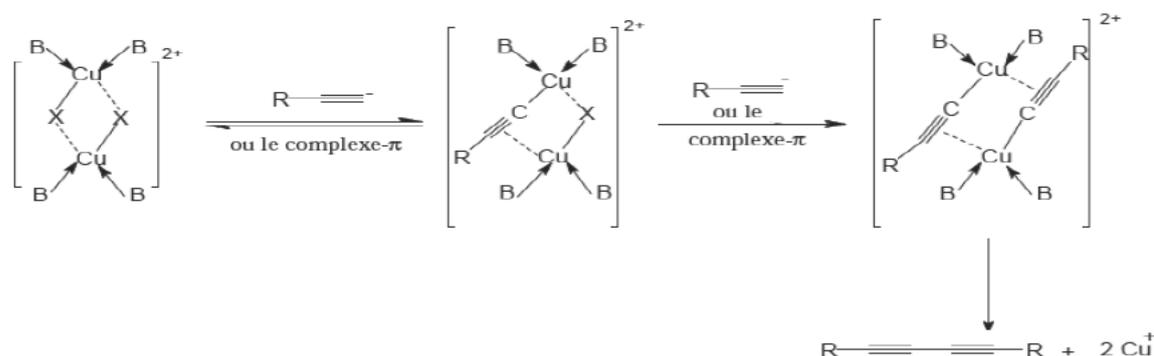


Schéma (II.10) : Mécanisme de l'homocouplage acétylénique catalysé par le cuivre.

Dans le laboratoire, il est important de prendre des précautions pour manipuler les azotures en toute sécurité. Des précautions particulières s'imposent pour la manipulation de l'azoture de sodium (NaN_3), qu'il est très utilisé dans la synthèse des azotures, mais il est très toxique et peut être absorbé par contact avec la peau. Enfin, il est important de signaler que certains azotures organiques peuvent se décomposer de façon explosive. Dans la catégorie des composés azoture synthétisés mais potentiellement explosifs on trouve le triazidotrinitrobenzène (a), l'azidotétrazole (b), le diazidométhane (c) et l'azidométhane (d) (Sché. II. 11) [40]. Cependant, il est possible que d'autres dérivés d'azoture de faible masse molaire puissent également se décomposer de façon imprévisible.

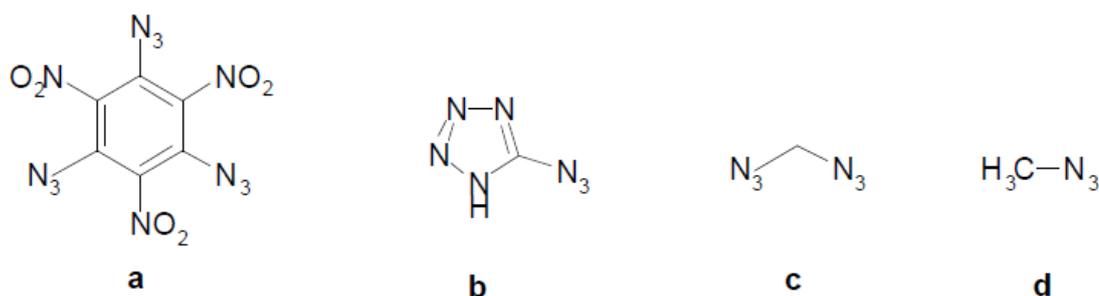


Schéma (II.11) : Exemples des azotures potentiellement explosifs.

II. Les 1, 2,3-triazoles

Les 1,2,3-triazole (v-triazole) sont des hétérocycles pentaatomiques d'origine synthétique et n'existent pas à l'état naturel. Les 1,2,3-triazole possèdent une structure pseudo-aromatique, qui se traduit notamment par une interaction entre les liaisons π , ainsi qu'un grand moment dipolaire et une grande capacité à former des liaisons hydrogène. Elguero et coll. [41] se sont intéressés à l'équilibre acido-basique et à la tautomérisation des

1,2,3-triazoles, qui sont à l'origine de la plupart de leurs propriétés biologiques, chimiques et physico-chimiques. Ainsi, les 1,2,3-triazoles existent sous la forme 2H-1,2,3-triazole en phase gazeuse et sous les formes 1H-1,2,3-triazole et 2H-1,2,3-triazole en phases solides et liquide (Sché. II. 12).

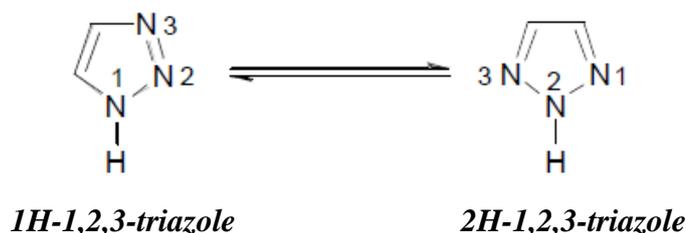


Schéma (II.12) : Les deux formes tautomères du 1,2,3-triazoles

II. 1. Méthodes de synthèse des 1,2,3-triazoles

II. 1. 1. Synthèse « one-pot » de 1,2,3-triazoles

La synthèse de triazoles par la méthode « one-pot » a été largement étudiée dans la littérature[42], [43], [44], [45], par exemple Fokin et coll. [46], proposent la synthèse de 1,2,3-triazoles 1,4-disubstitué à partir des alcynes, de dérivés halogénures aliphatique et aromatique passent par les azotures organiques comme des intermédiaires potentiellement instables. Enfin, la formation de triazoles correspondants catalysée par le cuivre. Cette méthode « one-pot » a également permis la synthèse de triazoles avec des bons rendements (Sché. II. 13).

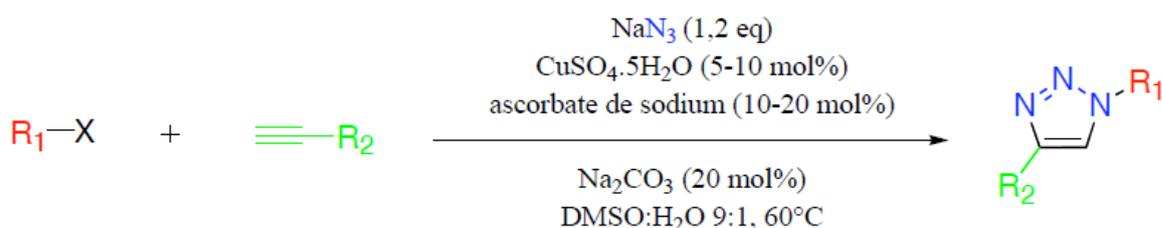


Schéma (II.13) : Synthèse « one-pot » de 1,2,3-triazoles

Un autre travail qui a été effectué par Chary et son équipe permet la préparation de 1,2,3-triazoles par la méthode « one-pot » à partir d'époxydes (Sché. II. 14) [47].

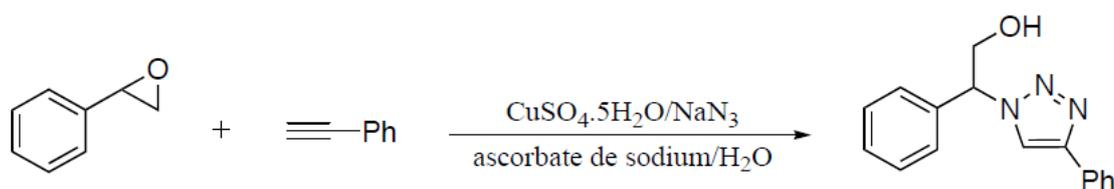


Schéma (II.14) : Exemple de synthèse « one-pot » à partir d'époxyde.3.

II. 1. 2. Activation par micro-ondes

La chimie sous micro-ondes est une technique de plus en plus utilisée dans le domaine de la chimie « clic ». À la fois simple à mettre en oeuvre, rapide et sélective, elle présente de nombreux intérêts. Balderas et coll.[48] rapportent que les réactions de 1,3-cycloaddition par la chimie « clic » peuvent être couplées à une activation micro-onde. Tout en conduisant à des rendements similaires, cette approche permet de ramener les temps de réactions de plusieurs heures à quelques minutes. Le tableau 2 présente les résultats de synthèse de triazoles avec et sans chauffage micro-ondes. Pour ce dernier cas, on observe que le temps de réaction considérablement réduit, variant entre 5 et 45 minutes suivant les réactifs.

Tableau.II.2.la différence entre les réactions avec et sans chauffage par micro-ondes[49].

entry	R ¹	R ² / core	product	conditions ^a	t (min/h)	yield (%)
		$R^1 \text{---} \text{C} \equiv \text{C} \text{---} \text{H}$ (1)	$(\text{N}_3)_n \text{---} \text{Core}$ (6)	$\text{Core} \text{---} \left(\text{N} \text{---} \text{C} \text{---} \text{N} \right)_n \text{---} R^1$ (7)		
1			7a	A E	6 min 24 h	53 48
2			7b	A E	6 min 72 h	85 88

^a Conditions: (A) (Ph₃P)₃CuBr, DIPEA, MW; (E) (Ph₃P)₃CuBr, DIPEA, T.A.

Par ailleurs, l'activation par micro-onde peut être couplée à la méthode « one-pot ». Plusieurs travaux [49],[50],[51] qui ont utilisé ces deux techniques pour synthétiser les triazoles, ont démontré les avantages de la combinaison de ces deux méthodes : diminution du temps de la réaction et éviter la manipulation des azotures qui sont par fois dangereux (Sché.II.15).

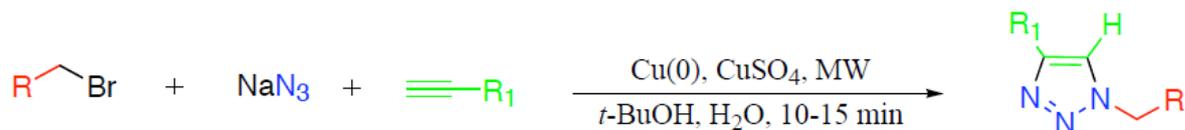


Schéma (II.15) : Préparation de triazoles par couplage « one-pot » et micro-ondes

II. 1. 3. Utilisation de ligands organiques

Bien que la réaction de cycloaddition dipolaire entre un alcyne vrai et un azoture soit efficacement catalysée et ne demande pas l'utilisation d'un ligand, elle peut être accélérée par des certains ligands, qui sont utilisés pour augmenter la vitesse de la réaction et pour protéger les ions Cu (I) de l'oxydation. Fokin et coll. ont montré l'efficacité des certains ligands de types triazolamine et bipyridine dans la synthèse de triazoles[52]. Il apparait que les ligands les plus rencontrés en tant que stabilisants du Cu (I) sont des oligotriazoles dérivés de composés type propargylamine, en particulier la tris-(benzyltriazolyméthyl)amine ou TBTA. Ce ligand est d'ailleurs souvent utilisé dans des réactions de chimie « clic » en milieu biologique [53], [54]. Parfois même en l'absence d'agent réducteur [55] (Sché. II. 16).

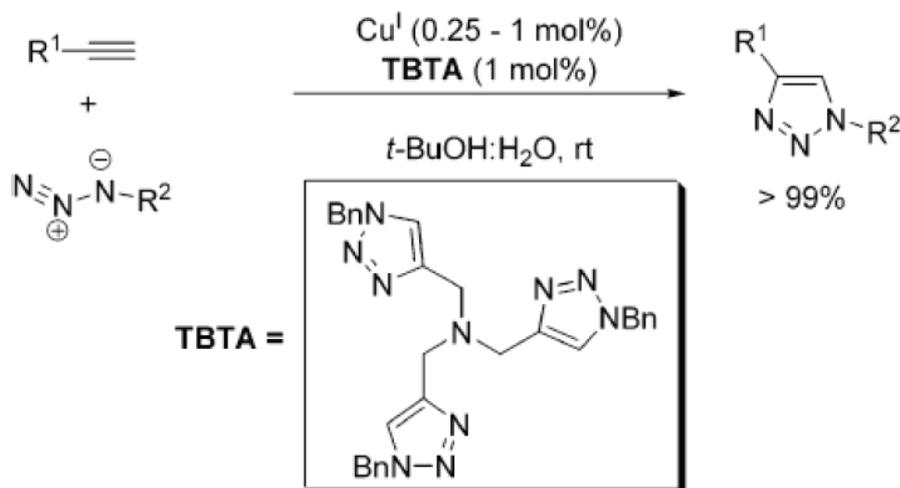


Schéma (II.16) : Préparation Synthèse de 1,2,3-triazoles par la TBTA[52]

D'autres exemples des ligands utilisés en milieu non hydro-alcoolique ont été étudiés dans la littérature. Par exemple Finn et coll[56] ont montré l'efficacité d'autres ligands de type bis(oxazoliny)pyridine pour accélérer la réaction de cycloaddition [1+3] dipolaire dans le dichlorométhane (Fig. II. 4).

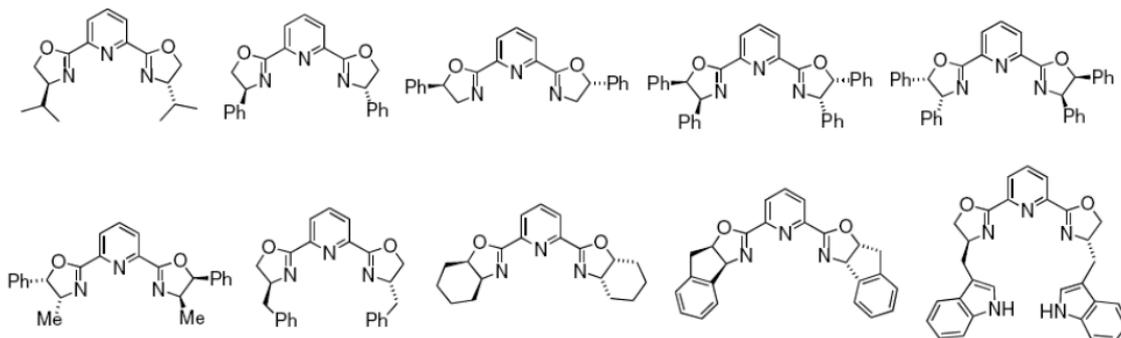


Figure (II.04) : Exemples de ligands utilisés pour accélérer la réaction de cycloaddition [1+3] dipolaire.

L'équipe de Matyjaszewski[57] a étudié les effets de différents ligands sur l'avancement de la réaction de cycloaddition dipolaire en milieu organique. Cette étude a montré que les ligands constitués d'amines aliphatiques permettent d'obtenir des réactions de façon plus rapides par rapport aux réactions avec les ligands à base de la pyridine. Cette différence peut être expliquée par les bonnes propriétés nucléophiles et la forte basicité des amines aliphatiques.

II. 1. 4. Synthèse de 1,2,3-triazoles par cycloaddition avec des énamines

L'emploi d'oléfine comme dipolarophile (énamine) conduit également à la formation de 1,2,3-triazoles. C'est une voie alternative d'accès à ces hétérocycles. L'énamine réagit facilement avec des azides organiques par réaction de cycloaddition [1+3] dipolaire conduisant à des 1,2,3-triazoles d'une façon hautement régiosélective. Cette méthode permet de synthétiser des triazoles bicycliques à partir d'énamines cycliques facilement accessibles (Sché. II. 17).

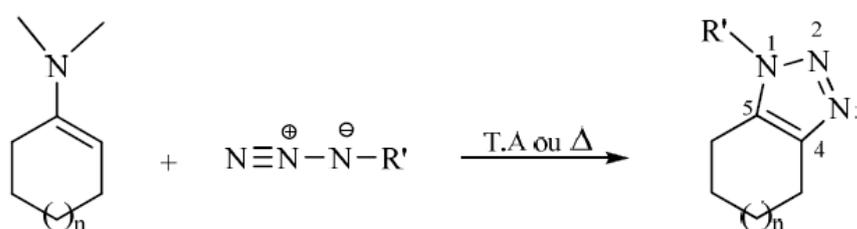


Schéma (II.17) : Méthode de synthèse des 1,2,3 triazoles bicycliques par les énamines

L'introduction du groupement électrodonneur (amine) sur l'oléfine permet de diminuer la différence d'énergie entre la LUMO de l'azide et la HOMO de l'énamine et d'orienter l'approche de telle sorte que la fonction amine reste du même côté que le substituant de l'azide donnant ainsi un seul régio-isomère du triazole. De nombreux travaux rapportés dans la littérature montrent que la triazoline formée à partir d'énamine et d'azide s'aromatise spontanément ou par traitement acide en triazole avec élimination d'une molécule d'amine (Sché. II. 18) [58].

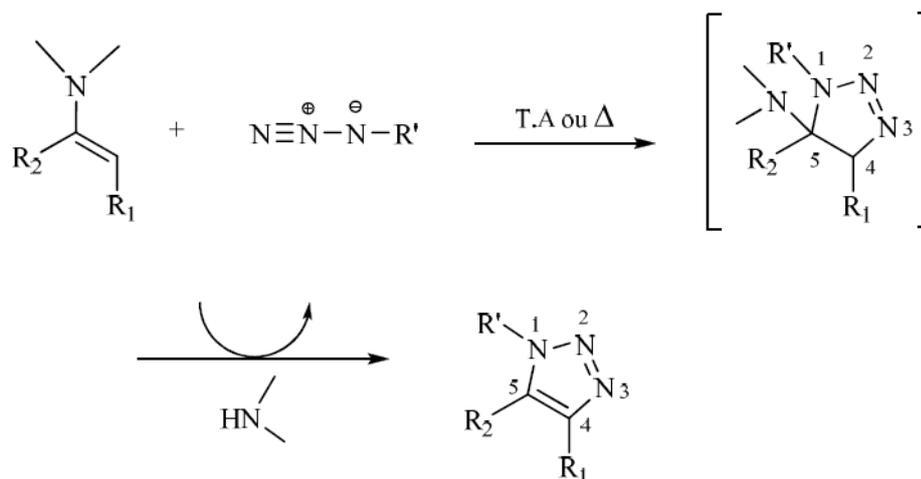


Schéma (II.18) : Synthèse des 1,2,3 triazoles par élimination d'une molécule d'amine

Dans notre étude, nous nous sommes proposés de mettre au point une méthode de synthèse organocatalysée permettant la conversion, avec un haut degré de régio et chimiosélectivité, de cétones non activées en 1,2,3-triazoles trisubstitués en présence d'arylazides[59].

II.1.5. Synthész de 1,2,3-triazoles par cycloaddtion des azide avec des carbonyles de 1,2,3- énolesibles

Les dérivés 1,2,3-triazoles peuvent aussi être préparer par réaction de cycloaddition dipolaire entre des carbonyles énolesibles tel que les β -cétoesters ou les dérivés 1,3-dicarbonylés avec les azides organiques. La réaction s'effectue dans des solvants polaire comme (CH₃CN, DMF, EtOH ou DMSO) en présence d'une base généralement l'éthanolate de sodium (EtONa), carbonate de sodium (K₂CO₃) ou même la triéthylamine (N(Et)₃) [60] (Sché. II. 19).

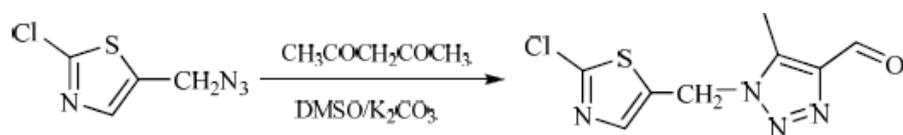


Schéma (II.19) : Synthèse de 1,2,3-triazoles par cycloaddition des azide avec des carbonyles énolesibles

Les dérivés des 1H-2,3-dihydro-1,2,3-triazoles biologiquement actifs sont synthétisés avec de bons à excellents rendements en trois étapes par l'emploi des dérivés de l'aniline (sché. II. 20) [61].

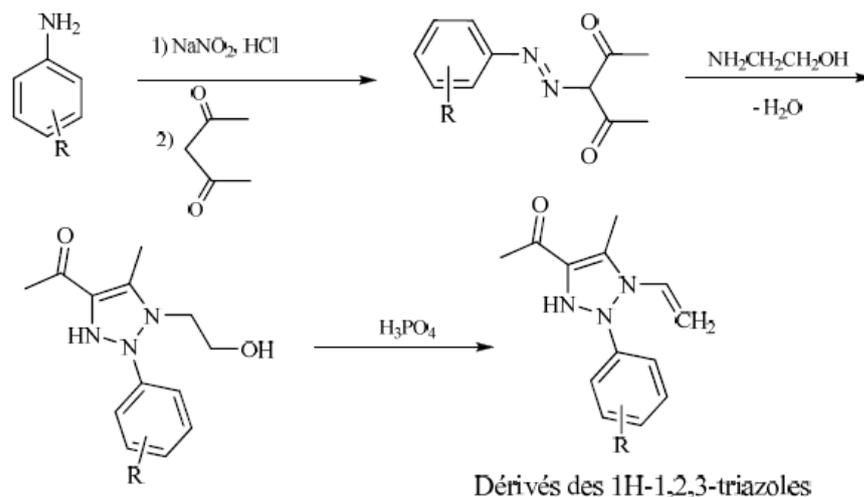


Schéma (II.19) : Synthèse des 1H-2,3-dihydro-1,2,3-triazoles par Sahu

II. 2. Intérêt biologique des 1,2,3-triazoles

Le motif 1,2,3-triazolique est présent dans de nombreux composés qui présentent des activités biologiques multiples et variées : antibactérienne, fongicide, anti-inflammatoire, antivirale, antiallergique, herbicide, insecticide, inhibiteur de VIH, régulateur de la croissance des végétaux[62],A titre indicatif, quelques structures de composés, incluant le cycle 1,2,3-triazolique, à activité médicamenteuse sont donnés ci-après :

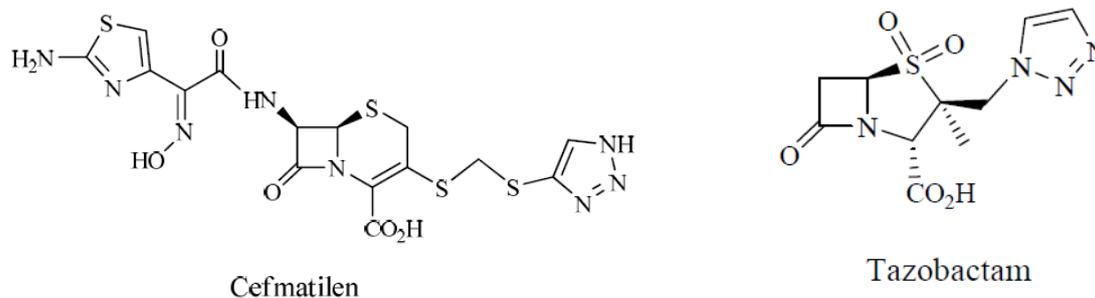
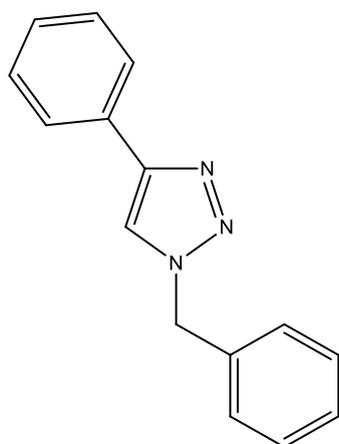


Figure (II.05) : Dérivés 1,2,3-triazoliques à activité biologique

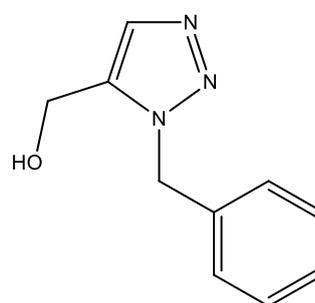
Le Tazobactam présente une activité inhibitrice sur les b-lactamases des bactéries [63]. Associé à la pépiracilline, il constitue un antibiotique commercialisé sous le nom de Tazocilline.

Aussi des molécules comportant le motif 1,2,3-triazolique ont montrés des propriétés inhibitrices très importantes vis-à-vis de la corrosion des métaux en milieu acide.

Ces composés peuvent être utilisés pour contrôler ou même réduire la corrosion de certain métal dans les solutions acides, plus particulièrement la corrosion des aciers dans les milieux acides chlorhydrique. Généralement, ces molécules sont fortement adsorbées à la surface du métal pour que en diminuant la vitesse de la corrosion. L'efficacité inhibitrice de la corrosion de quelques composés organiques hétérocycliques de type 1,2,3-triazolique, à savoir, 1-benzyl-4-phenyl-1H-1,2,3-triazole (BPT) et à été étudiée par plusieurs de chercheurs on montrant que cette classe de composés organiques possèdent un pouvoir inhibiteur très important vis-à-vis de la corrosion de l'acier, notamment l'acier doux en milieu acide.



1-benzyl-4-phenyl-1H-1,2,3-triazole
(BPT).



(1-benzyl-1H-1,2,3-triazole-4-yl)methanol
(BTM)

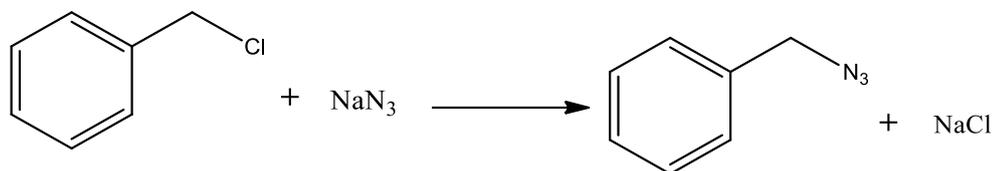
II. 3. Partie Expérimentale

II. 3. 1 Synthèse et caractérisation des dérivés 1,2,3- triazoliques

Cette partie de notre travail est consacré à la synthèse de deux dérivés 1,2,3-triazoliques à savoir, l'éthyl 1-benzyl-5-méthyl-1H-1,2,3-triazole-4-carboxylate (**TR1**) et l'éthyl 1-benzyl-5-hydroxy-1H-1,2,3-triazole-4-carboxylate (**TR2**). Ces hétérocycles ont été préparés en deux étapes ; la première étape est la synthèse de benzylazide par réaction de chlorure de benzyle et l'azide de sodium en utilisant plusieurs protocoles expérimentaux sous des conditions variées dans des solvants différents tel que de diméthylsulfoxyde (DMSO) et l'acétone (CH₃COCH₃) en présence d'une quantité catalytique de l'iodure de potassium (KI). Le chlorure de benzyle obtenu est ensuite réagit avec deux types de carbonyles éolisables à savoir, le acétoacétate d'éthyle et le malonate d'éthyle en utilisant l'éthanol (C₂H₅OH), diméthylsulfoxyde (DMSO), le diméthylformamide (DMF) et l'acétonitrile (CH₃CN) comme solvant et en présence des bases suivantes : l'éthanoate de sodium (C₂H₅ONa) et carbonate de

potassium (K_2CO_3), respectivement. La séquence réactionnelle générale de notre synthèse est donnée dans la figure suivante.

1- Etape I : Synthèse de benzylazide



la figure

2- Etape II : Synthèse des dérivés de 1,2,3-triazole (TR1) et (TR2)

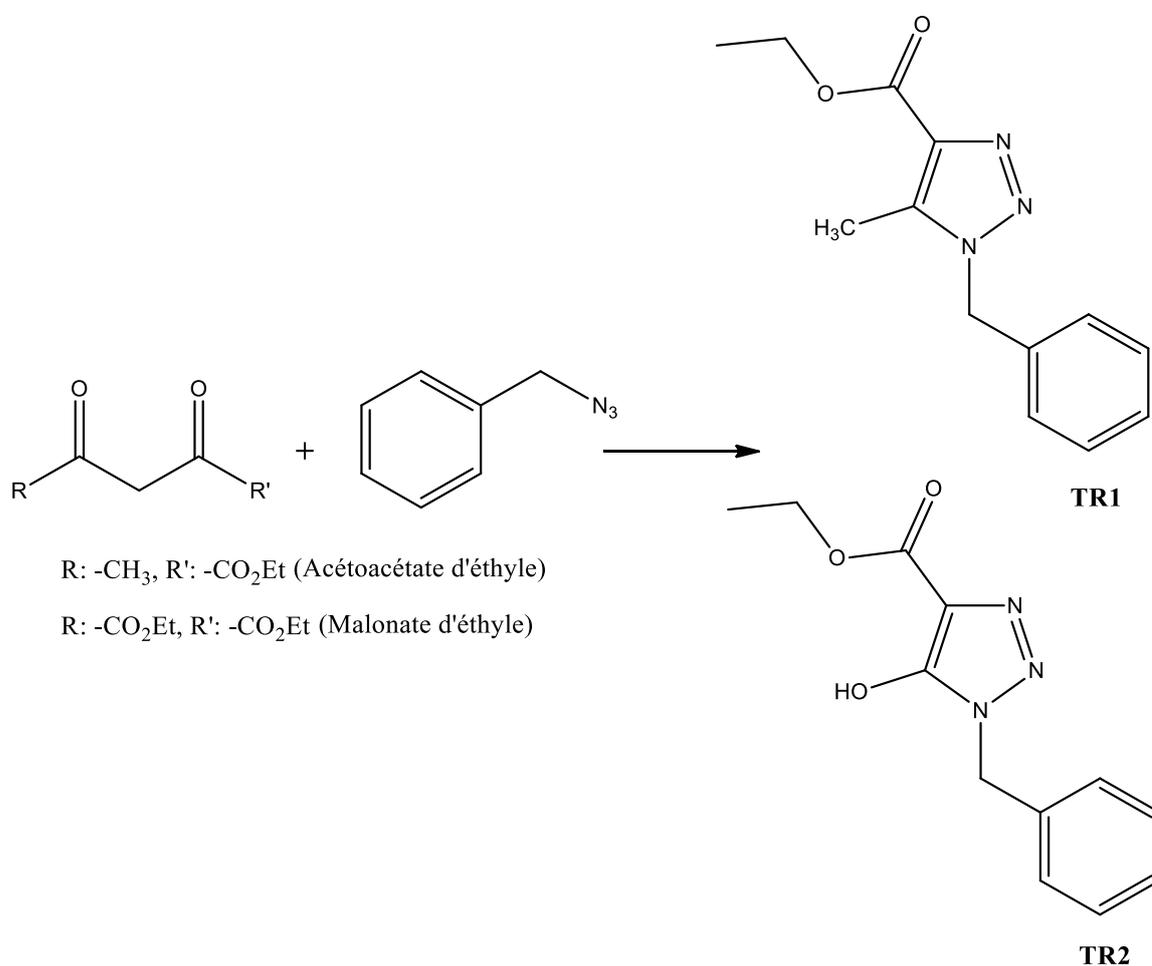
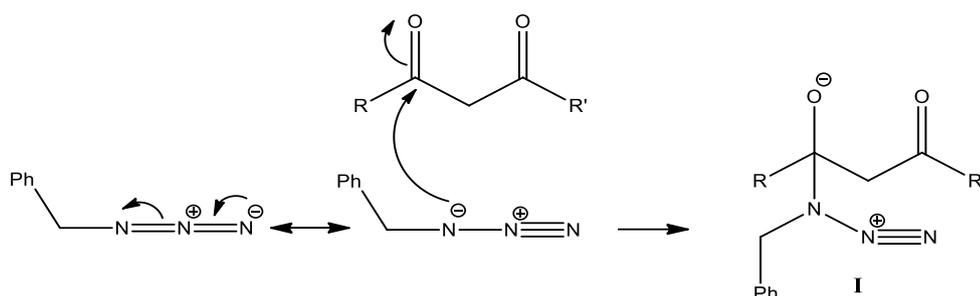


Schéma (II.21) : Plan générale de synthèse des 1,2,3-triazole TR1 et TR2

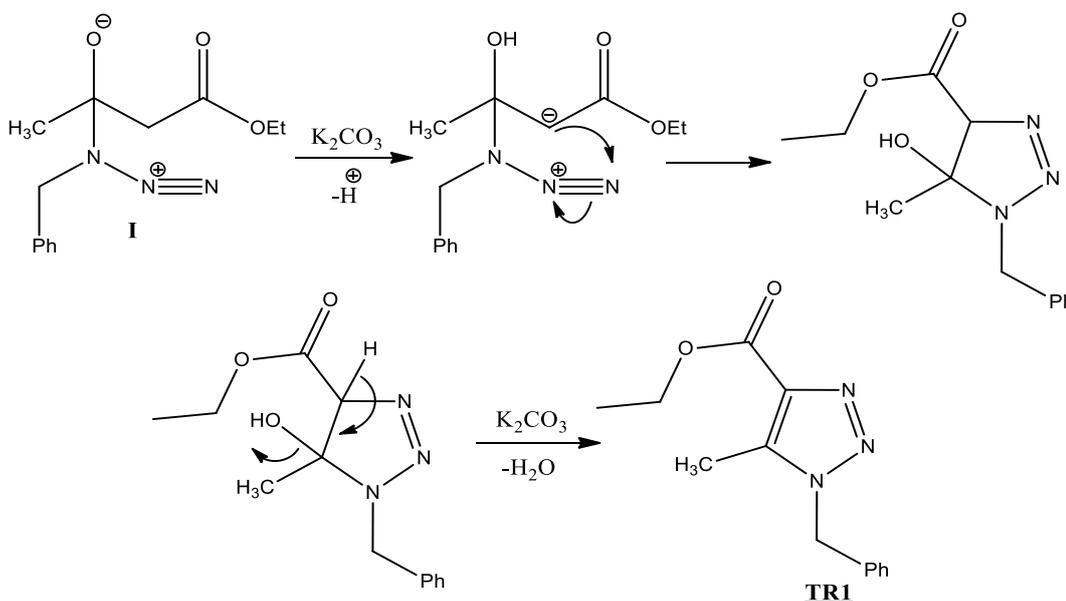
La séquence réactionnelle donnée plus haut montre la méthode de synthèse de triazoles **TR1** et **TR2** qui passe par deux étapes ; dont la première étape est consacré à la synthèse de benzylazide par réaction de substitution nucléophile de chlorure de benzyle avec l'azide de sodium dans un solvant polaire comme (DMSO et CH_3COCH_3). L'azide obtenu est engagé

dans une de cycloaddition [3+1] avec des carbonyles énolisables comme l'acétoacétate d'éthyle et le malonate d'éthyle dans des solvants différents comme (C₂H₅OH, DMSO, DMF et CH₃CN) en présence des bases suivantes : l'éthanoate de sodium (C₂H₅ONa) et carbonate de potassium (K₂CO₃) qui sert d'arracher le proton en (α) du carbonyle pour générer un carbabnion qui participe à la cycloaddition. Les différents réactifs sont utilisés afin d'améliorer le rendement de la réaction. Le mécanisme proposé est donné dans le schéma suivant (Sché. II. 22) [64,65].

Mécanisme de formation de TR1 et TR2



- Si : R = -CH₃, R' = -OEt



II. 3. 2. Protocoles expérimentaux

II. 3. 2. 1. Synthèses de benzylazide

Dans un ballon de 250ml, on introduit 5g (0.039mole) de chlorure de benzyle (PhCH₂Cl) et 3g (0,046mol) de l'azide de sodium (NaN₃) dans 30 ml de (DMSO ou CH₃COCH₃), ensuit on ajoute une pointe de spatule de l'iodure de potassium (KI) comme catalyseur. Le mélange est porté sous agitation pendant une nuit à température ambiante 25°C. Le mélange est versé dans l'eau et la phase aqueuse est extrait deux fois avec de l'éther

diéthylique ($C_2H_5OC_2H_5$) ou dichlorométhane (DCM). La phase organique est séchée sur sulfate de magnésium anhydre ($MgSO_4$). Le solvant est chassé pour obtenir le benzylazide ($PhCH_2N_3$) sous forme d'une huile jaune avec les rendements donnés dans le tableau (Tab.II.3).

Tab. II. 3. Résultats des rendements de benzylazide obtenu dans deux solvants différents

Réactifs	Solvant	Catalyseur	Conditions	Rendement (%)	Aspect
$PhCH_2Cl + NaN_3$	Acétone	KI	25°C, 12h	76.11	Huile jaune
$PhCH_2Cl + NaN_3$	DMSO	KI	25°C, 12h	71.72	Huile jaune

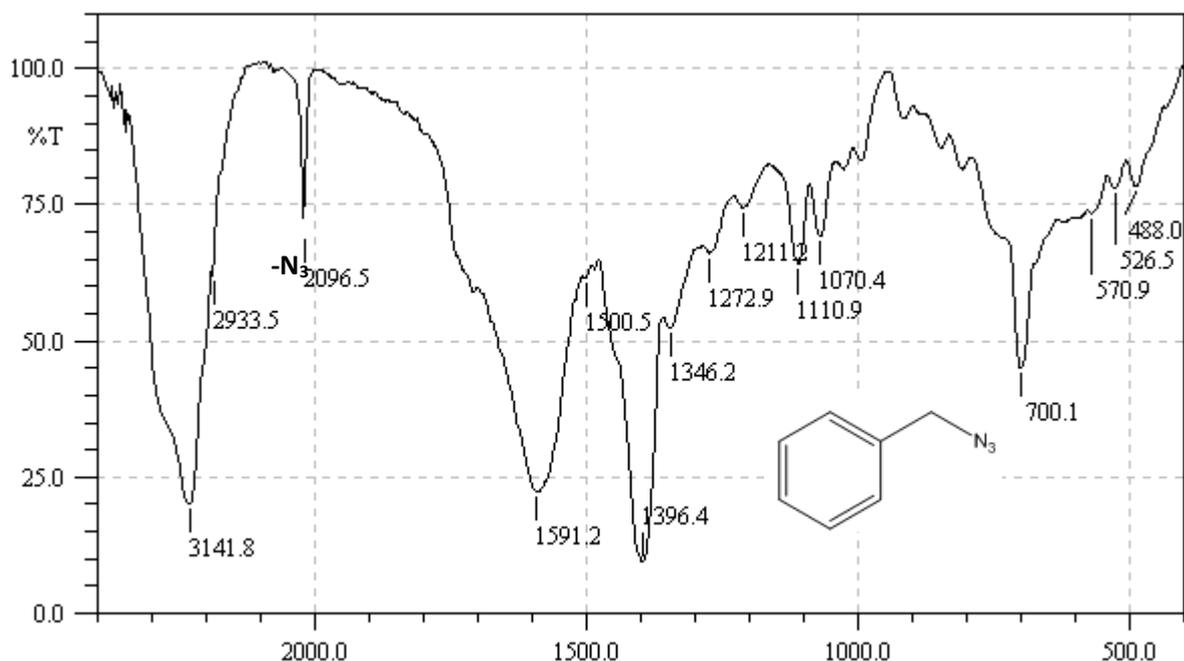
II. 3. 2. 2. Synthèses des triazoles TR1 et TR2

Dans un ballon de 250 ml muni d'une agitation, dissoudre 3g (0.021) de carbonate de potassium (K_2CO_3) dans 20ml de (DMSO). Puis ajouter ensuite 1.5g (0.011mole) de benzylazide ($PhCH_2N_3$) et 1.46g (0.011mole) d'acétoacétate d'éthyle ($CH_3COCH_2CO_2Et$). Agiter et porter le mélange pendant une nuit à température ambiante. Verser le mélange réactionnel dans l'eau et extraire la phase aqueuse deux fois avec de l'éther diéthylique ($C_2H_5OC_2H_5$) ou dichlorométhane (DCM). Les phases organiques réunies sont séchées sur sulfate de magnésium anhydre ($MgSO_4$). Le solvant est chassé pour obtenir **TR1** sous forme d'une huile rouge brique. Le **TR2** est obtenu de la même façon et dans des conditions similaire que le **TR1**. Les rendements de préparation de **TR1** et **TR2** sont donnés dans le tableau (Tab. II. 4).

Tab. II. 4. Résultats des rendements de TR1 et TR2 dans des conditions différentes

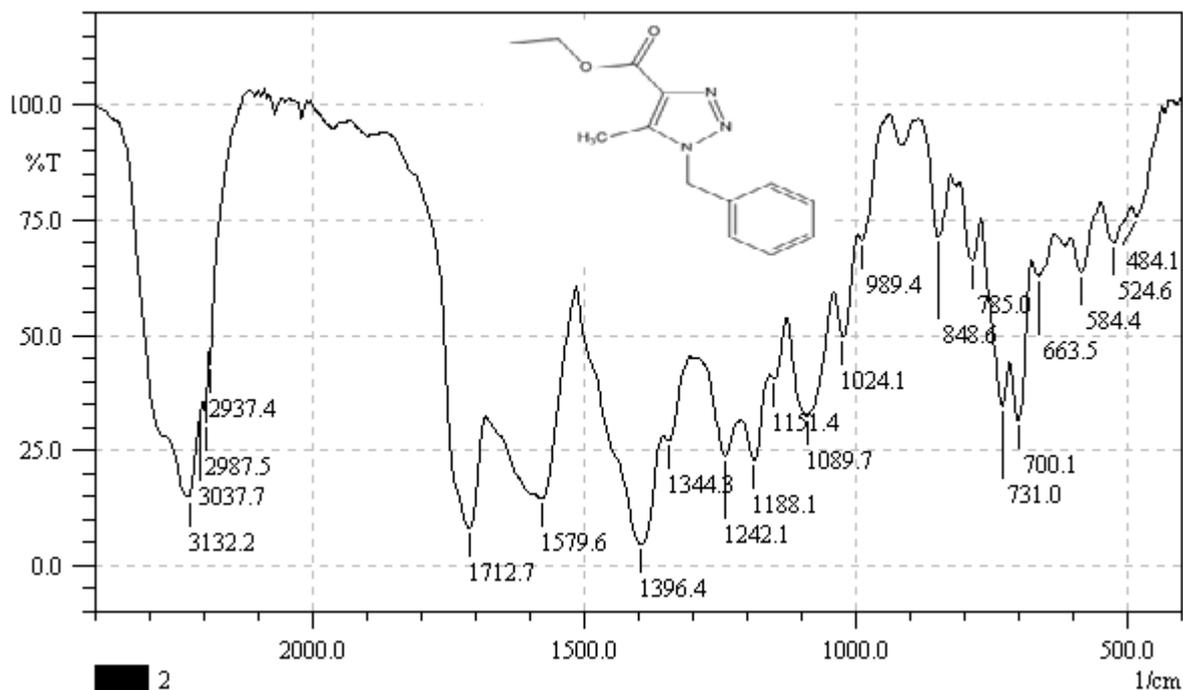
Réactifs	Solvant	Base	Conditions	Rt(%)	Aspect
$PhCH_2N_3 + CH_3COCH_2CO_2Et$	EtOH	EtONa	40°C, 5-6h	42.44	Rouge brique
$PhCH_2N_3 + CH_3COCH_2CO_2Et$	DMSO	K_2CO_3	40°C, 12h	53.46	Rouge brique
$PhCH_2N_3 + CH_3COCH_2CO_2Et$	DMF	K_2CO_3	70°C, 12h	36.03	Rouge brique
$PhCH_2N_3 + CH_2(CO_2Et)_2$	CH_3CN	K_2CO_3	40°C, 24h	40.81	Rouge brique
$PhCH_2N_3 + CH_2(CO_2Et)_2$	DMF	K_2CO_3	70°C, 24h	65.30	Rouge brique

IR Phenylazid



Benzylazide (76.11%); IR (cm⁻¹): (C=C) aromatique 700.1, (C-N; benzyl) (1110.9-1272.9); (C=C) aromatique (1500.5-1591.2); (N=N, N3) (2100-2270); (N₃, azide) 2096.5; (C-H CH₃) 2933.5; 3141.8 (C-H; aromatique).

IR TR1(ETOH) (l'ethyl 1-benzyl-5-methyl-1H-1,2,3-triazole-4-carboxylate);

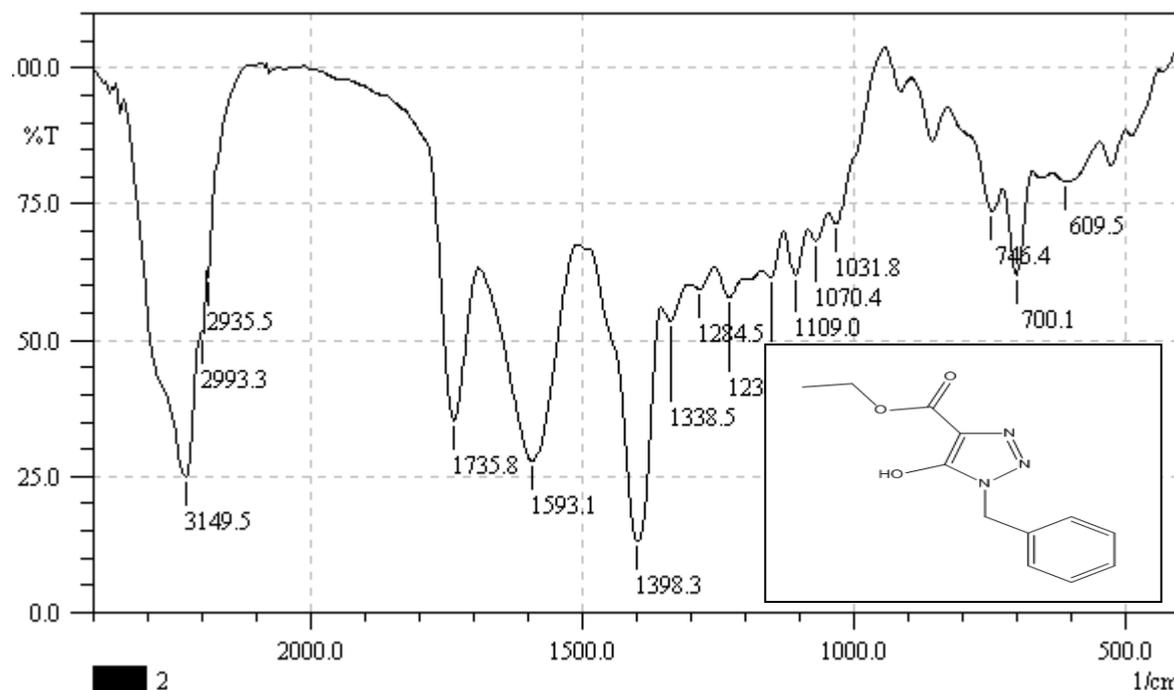


(Rendement=53.46%), IR (cm⁻¹);

1579.6 (C=C) *aromatique*; 1712.7 (C=O)ester; (C-O) (1735-1750); (2100-2270; N=N) , (C-H)multiplet (2937.4-3132.2)

IR TR2(DMF) ,(l'ethyl 1-benzyl-5-hydroxy-1H-1,2,3-triazole-4-carboxylate)

(Rendement=65.30%), IR (cm-1)



(; 1593.1 (C=C) *aromatique*, (C=O) ester 1735.8 , (C-O) (1735-1750), (N=N) (2100-2270)benzyl, C-H) (2935.5-299.5) , (C-OH)libre 3149.5

II. 4. Conclusion

Le présent travail est porté sur la synthèse et l'étude des propriétés inhibitrices de la corrosion de l'acier en milieu acide par deux hétérocycles 1,2,3-triazoles. Ce type d'hétérocycle a été synthétisé par la méthode de cycloaddition [3+2] dipolaire entre un dipolarophile (énol ou énolate) et un composé 1,3-dipolaire comme (azoture ou l'azide de sodium) dans des conditions de réaction différentes. La méthode de synthèse des 1,2,3-triazoles décrite plus haut est simple pour être appliquée à la préparation des quantités suffisantes de composés organiques tel que **TR1** et **TR2** qui peuvent être testés dans la suite de ce travail en tant qu'inhibiteurs de corrosion de l'acier XC38 dans la solution HCl 1M.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] M. J. Genin, D. A. Allwine, D. J. Anderson, M. R. Barbachyn, D. E. Emmert, S. A. Garmon, D. R. Graber, K. C. Grega, J. B. Hester, D. K. Hutchinson, J. Morris, R. J. Reischer, C. W. Ford, G. E. Zurenko, J. C. Hamel, R. D. Schaadt, D. Stapert, B. H. Yagi; **J. Med. Chem.**, **2000**, 43, 953-970.
- [2] W.-Q. Fan, A. R. Katritzky; in "Comprehensive heterocyclic chemistry II"; A. R. Katritzky, C. W. Rees, Scriven, E. F. V., Eds.; Elsevier Science: Oxford, **1996**, 4, 1-126.
- [3] W. Lwowski; in "1,3-Dipolar Cycloaddition Chemistry" (A. Padwa, Ed.), Wiley: New York, **1984**, 1, 559.
- [4] F. Himo, T. Lovell, R. Hilgraf, V. V. Rostovtsev, L. Noodleman, K. B. Sharpless, V. V. Fokin; *J. Am. Chem. Soc.*, 2005, 127, 210.
- [5] C. W. Tornøe, C. Christensen, M. Meldal; *J. Org. Chem.*, 2002, 67, 3057-3064.
- [6] Huisgen. R., *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1963, 2, 565.
7A, Padwa. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1976, 15, 123
- [8]. A. Padwa, *Comprehensive Organic Synthesis*. 1991. Chapter 4.9, 1069-1109.
- [9] P. D. Shong, Leginus. J. M., Lander S. W., *J. Org. Chem.* 1986, 51, 574
- [10] T. Kametani, Chu. S.-D., Honda T., *J. Chem. Soc. Perkin trans1.* 1988, 1598.
- [11] R. Annuziata, Chinquini M., Cozzi. F., Raimondi L., *Tetrahedron*. 1987, 43, 4051.
- [12] J. Tufariello, *Acc. Chem Res.* 1979, 11, 369.
- [13] A. S. Ali, Khan. J. H., Wazeer M. I. M., *Tetrahedron*. 1988, 44, 5911.
- [14] R. A. Katritzky, Rees. C. W., *Comprehensive Heterocyclic Chemistry*; Pergamon Press: Oxford, 1984, 2.
- [15] R. Huisgen, 1,3-dipolar cycloaddition chemistry; Padwa A. Ed; Wiley: New York. 1984. Chapter 1, 1-176.
- [16] Z. Wang, Qin H., *Chem. Commun.* 2003, 2450.
- [17] P. Z. Demko, Sharpless K. B., *Angew. Chem. Int. Ed.* 2002, 41, 2110.
- [18] P. Z. Demko, Sharpless K. B., *Angew. Chem. Int. Ed.* 2002, 41, 2113.
- [19] W. C. Tornøe, Christensen C., Meldal M., *J. Org. Chem.* 2002, 67, 3057.

- [20] V.V.Rostovtsev , Green L. G., Sharpless K. B., *Angew. Chem. Int. Ed.* 2002, 41, 2596.
- [21] F.Himo , Lovell T., Hilgraf R., Rostovtsev V.V., Noodleman L., Sharpless K. B., Fokin V.V., *J. Am. Chem. Soc.* 2005, 127, 210.
- [22]F.B. , *Chem. Commun.* 2007, 37, 3868.
- [23] C.Nolte , Mayer P., Straub B. F., *Angew. Chem. Int. Ed.* 2007, 46, 2101.
- [24] O.V.Rodinov , Fokin V.V., Finn M. G., *Angew. Chem. Int. Ed.* 2005, 44, 2210.
- [25]S. Chassaing , Kumarraja M., Sido A. S., Pale P., Sommer J., *Org. Lett.* 2007, 9, 883.
- [26] D.L.Pachón , Maarseveen J. H., Rothenberg G., *Adv. Synth. Catal.* 2005, 347, 811.
- [27]S.Kamijo , Jin T., Huo Z., Yamamoto Y., *J. Org. Chem.* 2004, 69, 2386.
- [28] F.Perez-Balderas , Ortega-Munoz M., Morales-Sanfrutos J., Hernandez-Mateo F., Calvo-Flores F. G., Calvo-Asin J. A., Isac-Garcia J., Santoyo-Gonzalez F., *Org. Lett.* 2003, 5, 1951.
- [29] Malkoch M, Schleicher K., Drockenmuller E., Hawker C. J., Russell T. P., Wu P, Fokin V. V., *Macromol.* 2005, 38, 3663.
- [30]P. Wu , Feldman A. K., Nugent A. K., Hawker C. J., Scheel A., Voit B., Pyun J., Frechet J. M. J., Sharpless K. B., Fokin V. V., *Angew. Chem. Int. Ed.* 2004, 43, 3928.
- [31]R. Gujadhur , Venkataramand D., Kintigh J. T., *Tetrahedron. Lett.* 2001, 42, 4791.
- [32] D Bock ., Hiemstra H., Van Maarseveen J. H., *Eur. J. Org. Chem.* 2006, 51.
- [33] Yong-Ming Wu., Juan D., Xiang F., Chen Q.-Y., *J. Fluor. Chem.* 2004, 125,1415.
- [34]B. Henlms ., Mynar J. L., Hawker C. J., Frechet J.M., *J. Am. Chem. Soc.* 2004, 126, 15020.
- [35]W.J. Lee , Kim B., Kim J. H., Shin W. S., *Tetrahedron.* 2006, 62, 894.
- [36]G.W. Lewis ., Magallon F. G., Fokin V. V., Finn M. G., *J. Am. Chem. Soc.* 2004, 126, 9152.
- [37] Pachon L.D., Van Maarseveen J. H., Rothenberg G., *Adv. Synth. Cat.* 2005, 347, 811.
- [38]A.H.Orgueira ., Fokas D., Isome Y., Chan P. C. M., Baldino C. M., *Tetrahedron. Lett.* 2005, 46, 2911.

- [39] Meldal M., Tornøe C. W., *Chem, Rev.* 2008, 108, 2952.
- [40] S. Brase., Gil C., Knepper K., Zimmermann V., *Agew, Chem, Int, Ed.* 2005, 44, 5188.
- [41] L.J. Abboud . M., Foces-Foces C., Notario R., Trifonov R. E., Volovodenko A. P., Ostrovskii V. A., Elguero. A. I., *Eur. J. Org. Chem.* 2001, 3013.
- [42] J. Bonnamour ., Legros J., Crousse B., Bonnet-Delpon D., *Tetrahedron Lett.* 2007, 48, 8360.
- [43] S.J. Yadav., Subba Reddy B. V., Madhusudhan R. G., Narasimha C. D., *Tetrahedron Lett.* 2007, 48, 8773.
- [44] T.J. Raymond ., Kenichi T., Peter L., Brett H., Justin L. M., Jean M. J. F., Craig J. H., *J. Am. Chem. Soc.* 2006, 128, 12084.
- [45] Pinhua Lia ., Lei Wang., *Lett. Org. Chem.* 2007, 4, 23.
- [46] A.K. Feldman ., Colasson B., Fokin V. V., *Org. Lett.* 2004, 6, 3897.
- [47] S.J. Yadav., Subba R. B. V., Madhusudhan R. G., Narasimha C. D., *Tetrahedron Lett.* 2007, [48], 8773. Asín J. A., Isac-García J., Santoyo-González F., *Org. Lett.* 2003, 5, 1951.
- [48] Pérez-Balderas F., Ortega-Muñoz M., Morales-Sanfrutos J., Hernández-Mateo F., Calvo-Flores F.G., Calvo-Asín J. A., Isac-García J., Santoyo-González F., *Org. Lett.* 2003, 5, 1951.
- [49] A. Prasad., Dehaen W., Fokin V. V., Van der Eycken E., *Org. Lett.* 2004, 6, 4223.
- [50] Y. Dongsik ., Mihyun K., Yujin J., Bae Jeon H., *Tetrahedron Lett.* 2010, 51, 3691.
- [51] G.S.H. Beckmann., Valentin W., *Org. Lett.* 2007, 9, 1.
- [52] C.R. Timothy., Hilgraf R., Sharpless K. B., Fokin V. V., *Org. Lett.* 2004, 6, 2853.
- [53] A.L. James., Tirrell D. A., *J. Am. Chem. Soc.* 2003, 125, 11164.
- [54] Q. Wang., Chan T. R., Hilgraf R., Fokin V. V., Sharpless K. B., Finn M. G., *J. Am. Chem. Soc.* 2003, 125, 3192.
- [55] E.A. Speers., Adam G. C., Cravat B. F., *J. Am. Chem. Soc.* 2003, 125, 4686.
- [56] C.J. Meng, Fokin V. V., Finn M. G., *Tetrahedron Lett.* 2005, 46, 4543.
- [57] L.P. Golas., Tsarevsky N. V., Sumerlin B. S., Matyjaszewski K., *Macromol.* 2006, 39, 6451.

- [58] G. Bianchetti, ; Dalla Croce, P.; Pocar, D. *Tetrahedron Lett.* **1965**, 25, 2039-2041
- [59] Belkheira, M.; El Abed, D.; Pons, J-M.; Bressy, C. *Chem. Eur. J.* **2011**, 17, 12917-12921
- [60] Z. Xiaofei, . *Chin. J. Chem.* **2009**, 27, 565-568.
- [61] P. Sharma; Kumar, A.; Upadhyay, S.; Singh, J.; Sahu, V. *Med. Chem. Res.* 2009, 19, 589-602.
- [62] N.Siddiqui,.; Ahsan, W.; Alam, M. S.; Ali, R. Jain, S.; Azad, B.; Akhtar, J. *I. J. P. S. R. R.* **2011**, 8, 161-169.
- [63] V. Declerck, Toupet, L.; Martinez, J.; Lamaty, F. *J. Org. Chem.* **2009**, 74, 2004-2007
- [64] C. M. Fernandes, L. X. Alvarez, N. E. dos Santos, A. Barriosa, E. Ariel Ponzio, *Corrosion Science*, <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2019.01.019>.
- [65] Q.Ma,S.Qi,X.He,Y.Tang,G.Lu,*Corrosion Science*,<http://dx.doi.org/10.1016/j.corsci.2017.09.025>.

III.1. Introduction

Les moteurs à courant alternatif aussi bien à haute que basse tension offrent une grande variété de caractéristiques électriques, dynamiques ou technologiques.

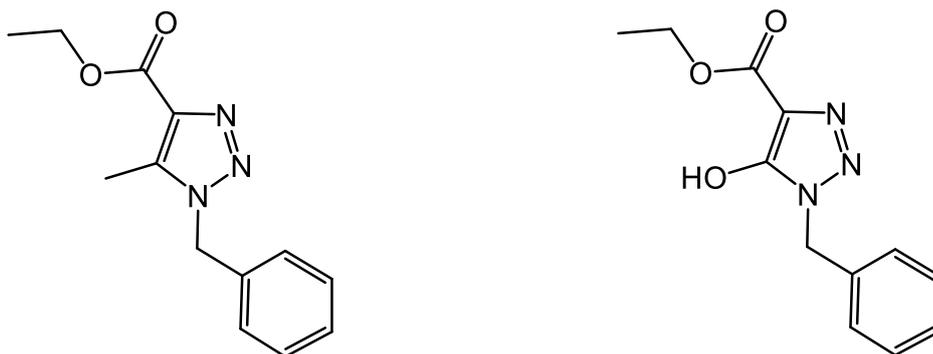
Au cours de ce travail, nous allons présenter l'étude de l'inhibition de la corrosion de XC38 dans le HCl 1M par des hétérocycles des 1.2.3-triazole synthétisés par cyclo-addition des azides aromatiques avec des dérivés 1,3-dicarbonylés tel que l'ester acétoacétate d'éthyle et le malonate d'éthyle dans des conditions opératoires différentes. L'étude de l'inhibition de la corrosion de l'acier utilisé par les triazoles est réalisée par la méthode gravimétrique dans un milieu aqueux de HCl 1M à des températures différentes. Cette méthode de perte de masse constitue une première approche de l'étude de l'inhibition de la corrosion par les composés organiques décrites dans le deuxième chapitre [1-7]. Les inhibiteurs à partir desquels nous sommes intéressés sont appartenant à la famille des triazole, plus particulièrement les 1.2.3-triazole substitués en position 4 et 5 par des substituants alkyles ou fonctionnels. Le choix de cette famille est basé sur des travaux réalisés sur la même famille de composés qui révèlent une activité anticorrosion et protectrice très intéressantes, notamment dans les solutions acides. Dans cette étude nous avons exploité l'effet de substituant (-CONH₂) introduit dans la structure de deux 1.2.3-triazole, à savoir, l'éthyl 1-benzyl-5-méthyl-1H-1,2,3-triazole-4-carboxylate (**TR1**) et l'éthyl 1-benzyl-5-hydroxy-1H-1,2,3-triazole-4-carboxylate (**TR2**) vis-à-vis de la corrosion de l'acier XC38 en milieu HCl 1M avec différentes concentrations et sous divers conditions expérimentales en utilisant la méthode de perte de masse.

III. 2. Partie expérimentale

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

III. 2. 1. Inhibiteurs utilisés

Les triazoles employés dans cette étude sont le l'éthyl 1-benzyl-5-méthyl-1H-1,2,3-triazole-4-carboxylate (**TR1**) et l'éthyl 1-benzyl-5-hydroxy-1H-1,2,3-triazole-4-carboxylate (**TR2**) se présente sous forme de huile rouge briqué. Les masses molaires des inhibiteurs sont respectivement, $M = 245$ g/mole (**TR1**) et 247 g/mole (**TR2**).



ethyl 1-benzyl-5-methyl-1H-1,2,3-triazole-4-carboxylate (TR1)

ethyl 1-benzyl-5-hydroxy-1H-1,2,3-triazole-4-carboxylate (TR2)

Figure (III.01) : Structure moléculaire des inhibiteurs TR1 et TR2

III. 2. 2. Matériau utilisé

Les échantillons d'acier doux utilisés sous forme rectangulaires dont la composition centésimale (%) est comme suite (pourcentage massique) :

Tableau (III. 1) : Composition chimique de l'acier XC38

Fr	C	Si	Mn	P	Cr	Ni
	0.1%	0.03%	0.2%	0.02%	0.05%	0.05%

Le reste du fer utilisé comme électrode de travail.

III. 2. 3. Préparation des plaques

Afin d'obtenir des résultats fiable et reproductible, les échantillons XC38 subissent un polissage mécanique à l'aide de papier du verre de granulométrie différente allant de 400 à 1200, suivi d'un lavage à l'eau distillée, un dégraissage à l'acétone. Ensuite, on sèche les plaques l'air pulsé chaud.

III. 2. 4. Préparation de la solution corrosive

Au cours de notre travail nous avons utilisé comme milieu agressive une solution aqueuse d'acide chlorhydrique 1M, préparée à partir de la solution commerciale d'acide chlorhydrique (37%) en utilisant de l'eau distillée. La gamme des concentrations utilisées pour les inhibiteurs allant de 10^{-5} M à 5.10^{-4} M.

III. 3. Résultats et discussions

III. 3. 1. Etude gravimétrique

III. 3. 1. 1. Effet de la concentration des inhibiteurs sur la corrosion de l'acier

L'étude de l'effet de la concentration sur le pouvoir inhibiteurs des composés testé, consiste à immergé les échantillons d'acier doux dans le HCl 1M, sans et avec addition de différentes concentrations en inhibiteurs. L'efficacité inhibitrice est déterminée après 1 h d'immersion à des températures de 30 et 40°C à l'aide d'un bain thermostaté. La vitesse de corrosion de l'acier dans le milieu considéré est donnée par la relation suivante :

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

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

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

Où V_{corr} et V'_{corr} représentent respectivement la vitesse de corrosion de l'acier XC38 après 1h d'immersion en absence et en présence des inhibiteurs utilisés.

Le tableau. III. 2 donne les valeurs de la vitesse de corrosion et l'efficacité inhibitrice pour différentes concentrations de TR1 et TR2 en milieu HCl1M à $T = 30^\circ\text{C}$.

Tableau (III.2) : Vitesses de corrosion et efficacités inhibitrices pour différentes concentrations des inhibiteurs dans HCl 1M à 30°C.

Inhibiteur	Conc. (Mol/L)	V_{corr} (mg/cm ² .h)	P (%)
TR1	Blanc	0,56	----
	10 ⁻⁵	0,25	55,35
	5.10 ⁻⁵	0,20	64,30
	10 ⁻⁴	0,14	75,00
	5.10 ⁻⁴	0,08	<u>85,71</u>
TR2	10 ⁻⁵	0,30	46,42
	5.10 ⁻⁵	0,27	51,80
	10 ⁻⁴	0,21	62,50
	5.10 ⁻⁴	0,14	<u>75,00</u>

Suivant les résultats dans le tableau (III.2), Nous avons remarqué que les vitesses de corrosion (V_{corr}) sont considérablement diminuées avec l'augmentation de la concentration de TR1 et TR2. La vitesse de corrosion varie de 0.56 mg/cm².h pour le blanc jusqu'à 0.08 mg/cm².h et 0.14 mg/cm².h pour TR1 et TR2 respectivement, cette variation montre clairement que TR1 est plus efficace que TR2 dans le HCl 1M. Par contre nous constatons que les efficacités d'inhibitrices croissent avec l'addition des inhibiteurs pour atteindre une valeur optimale de **85.71%** et **75.00%** pour la même concentration (5.10⁻⁴M) en TR1 et TR2 à la température de 30°C [8, 9]. Cela peut être dû à la structure et la solubilité différente des inhibiteurs et à la présence de groupement alkyle électro-donneur tel que le substituant méthyle dans la structure de TR1 qui montre une efficacité très importante en comparaison avec celle de TR2. Tels résultats ont été observés dans des travaux utilisant la même famille de triazole [10].

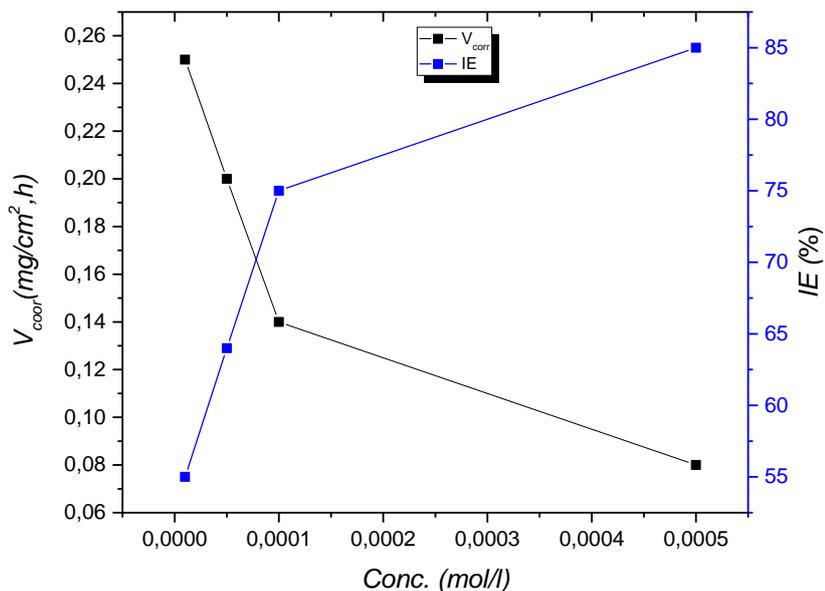


Figure (III. 2) : Variation de la vitesse de corrosion et l'efficacité inhibitrice de l'acier XC38 dans HCl 1M sans et avec addition de TR1 à T= 30°C.

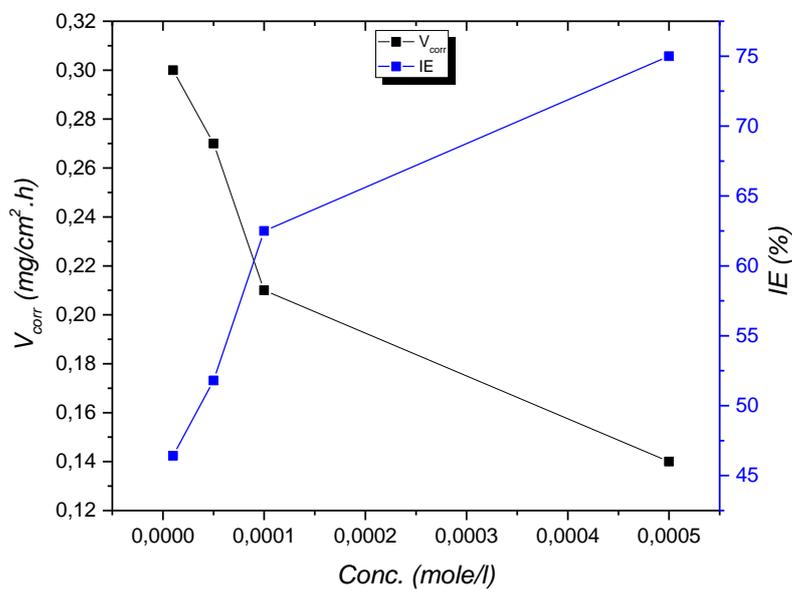


Figure (III. 3) : Variation de la vitesse de corrosion et l'efficacité inhibitrice de l'acier XC38 dans HCl 1M sans et avec addition de TR2 à T= 30°C.

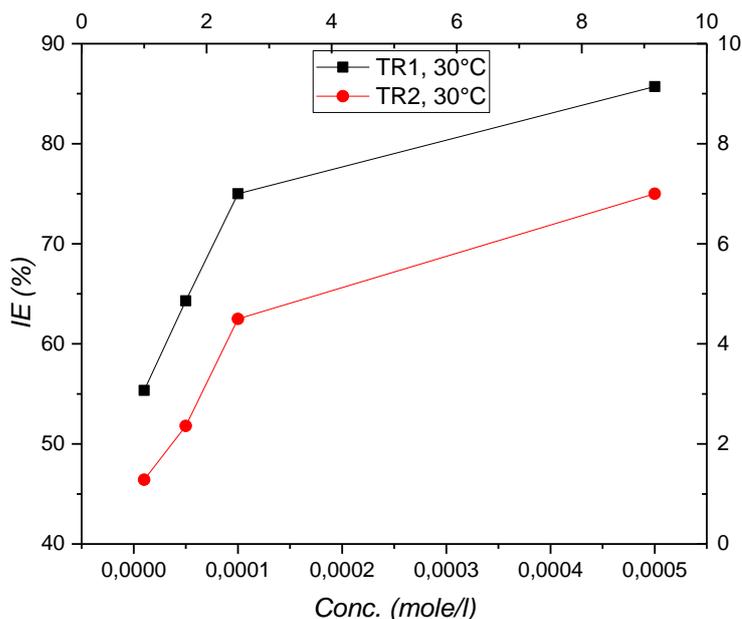


Figure (III. 4) : Variation de l'efficacité inhibitrice de TR1 et TR2 dans HCl 1M à T= 30°C.

La figure. III. 2, 3 et 4, illustrent la variation des vitesses de corrosion et le pouvoir inhibiteur en fonction de la concentration des TR1 et TR2 à T=30°C. Ces figures montrent la diminution de la vitesse de corrosion et l'augmentation de l'efficacité inhibitrice de TR1 TR2 en fonction de la concentration à T=30°C. En revanche, nous remarquons les molécules donnent une action protectrice considérable à la concentration de 5.10^{-4} M en TR1 et TR2.

III. 3. 1. 2. L'influence de la température sur le comportement des inhibiteurs

La température est l'un des facteurs qui peuvent modifier à la fois le comportement des inhibiteurs et des substrats dans un milieu agressif. Les composés organiques ou les complexes formés peuvent se dissoudre plus facilement quand la température augmente. L'augmentation de la température peut ainsi provoquer un affaiblissement de la résistance à la corrosion de l'acier [11]. Dans l'objectif d'examiner l'influence de ce paramètre sur l'efficacité inhibitrice de TR1 et TR2, nous avons réalisé des mesures gravimétriques pour la température de 40°C. Les résultats obtenus après 1h d'immersion sont récapitulés dans le tableau. III. 2.

Tableau (III. 3) : Vitesse de corrosion et efficacités inhibitrices (P%) de l'acier doux dans HCl 1M sans et avec addition de TR1 et TR2 à T=40°C.

Inhibiteur	Conc. (Mol/L)	V _{corr} (mg/cm ² .h)	P (%)
TR1	Blanc	1.20	----
	10 ⁻⁵	0,75	37,50
	5.10 ⁻⁵	0,58	51,66
	10 ⁻⁴	0,45	62,50
	5.10 ⁻⁴	0,30	<u>75,00</u>
TR2	10 ⁻⁵	0,78	35,00
	5.10 ⁻⁵	0,65	54,83
	10 ⁻⁴	0,60	50,00
	5.10 ⁻⁴	0,45	<u>62,00</u>

D'après les résultats de tableau. III.3, nous constatons que l'action inhibitrice TR1 et TR2 est diminuée lorsqu'on augmente la température vers 40°C, Cette diminution est plus marquée pour les faibles concentrations en TR1 et TR2. Ce phénomène peut être attribué à l'adsorption des molécules de TR1 et TR2 à la surface de l'acier à la température de 40°C. Nous pouvons ainsi conclure que l'adsorption des inhibiteurs TR1 et TR2 se fait par le processus d'adsorption physique qui établira des faibles interactions électrostatiques avec la surface de l'acier sous étude. Aussi nous remarquons que le TR1 reste efficace par rapport TR2 dans le milieu HCL 1M [12-14].

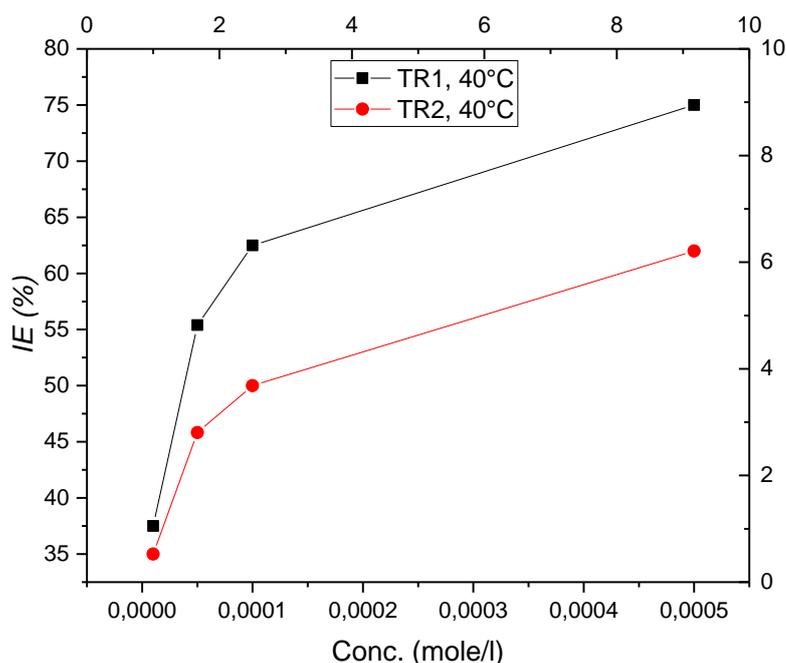


Figure (III. 5) : Variation de l'efficacité inhibitrice de TR1 et TR2 dans HCl 1M
à $T = 40^{\circ}\text{C}$.

La figure. III. 5 montre l'influence de la température sur le pouvoir inhibiteur de TR1 et TR2 qui se traduit par une diminution de l'efficacité protectrice pour atteindre une valeur au voisinage de (75% et 62%) à 40°C pour TR1 et TR2, respectivement [15]. Les résultats montrent l'influence de la température sur la cinétique des réactions électrochimiques même en présence des inhibiteurs. Cette constatation confirme l'adsorption physique de TR1 et TR2 sur la surface de l'acier [16, 17].

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

Afin d'étudier la stabilité de la couche organique formée à la surface de l'acier par l'adsorption des molécules TR1 et TR2 en fonction de temps d'immersion, nous avons réalisé des mesures de perte de poids dans l'intervalle de temps allant de 60min à 1440min pour suivre l'évolution de l'efficacité inhibitrice de TR1 et TR2 en fonction de temps d'immersion. Les résultats obtenus sont regroupés dans le tableau. III. 4. Ainsi la figure. III. 6 et 7 représente la variation de la vitesse de corrosion avec le temps d'immersion sans et avec l'addition de TR1 ($5 \cdot 10^{-4}\text{M}$) et TR2 ($5 \cdot 10^{-4}\text{M}$) à $T = 30^{\circ}\text{C}$. La vitesse de corrosion de l'acier dans HCl 1M augmente rapidement avec le temps d'immersion en absence des inhibiteurs. C'est-à-dire qu'il y a une dissolution continue du métal dans le milieu considéré tandis que, la

présence des inhibiteurs TR1 et TR2 dans le milieu corrosive diminuer considérablement la vitesse de corrosion et ralentit son évolution avec le temps d'immersion [14].

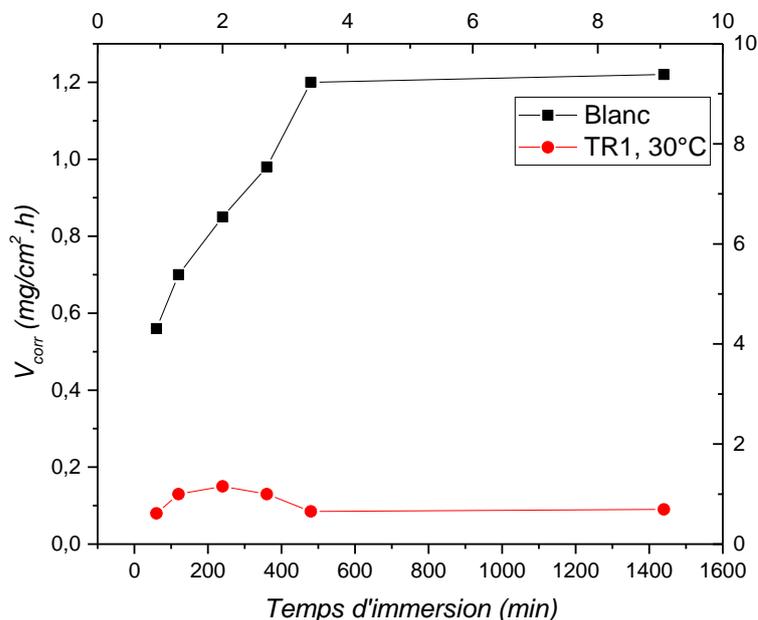


Figure (III. 6) : Variation de la vitesse de corrosion de l'acier XC38 en fonction du temps d'immersion en absence et en présence de TR1 dans HCl 1M à T=30°C.

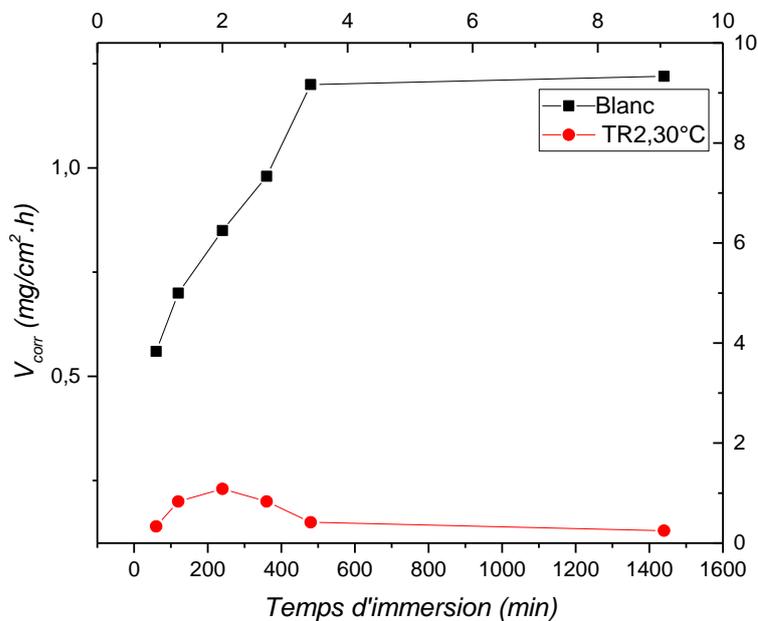


Figure (III. 7) : Variation de la vitesse de corrosion de l'acier XC38 en fonction du temps d'immersion en absence et en présence de TR2 dans HCl 1M à T=30°C.

Le tableau III. 4 donne les valeurs du pouvoir inhibiteur de TR1 et TR2 en fonction de temps

d'immersion. Ces résultats montrent que le temps d'immersion peu affecter le pouvoir inhibiteurs, cela montre que le film protecteur formé par les inhibiteurs à l'interface reste stable et adhérent pendant la durée d'immersion [14-16]. Aussi, nous pouvons signaler que l'efficacité inhibitrice de TR2 est fortement augmentée de 75% à 94.70% avec le temps ce qui révèle la performance de ce composé dans le HCl 1M pendant 24h. A partir de ces constatations, nous conclu que ces inhibiteurs de corrosion sont efficace même à une longue durée pour l'acier XC38 dans l'acide chlorhydrique 1M [10].

Tableau (III. 4) : Taux d'inhibition en fonction du temps d'immersion de l'acier XC38 dans HCl 1M en présence de TR1 (5.10^{-4}) et TR2 (5.10^{-4}) à T= 30°C.

Temps (min)	TR1(%)	TR2 (%)
60	85.71	75
120	81.42	71.42
240	82.35	73
360	86.35	79.60
480	93	87.50
1440	92.62	94.70

La Figure. III. 8 illustre la variation du pouvoir inhibiteur en fonction du temps d'immersion en l'absence et la présence de TR1 et TR2 dans le HCl 1M et à une température de 30°C.

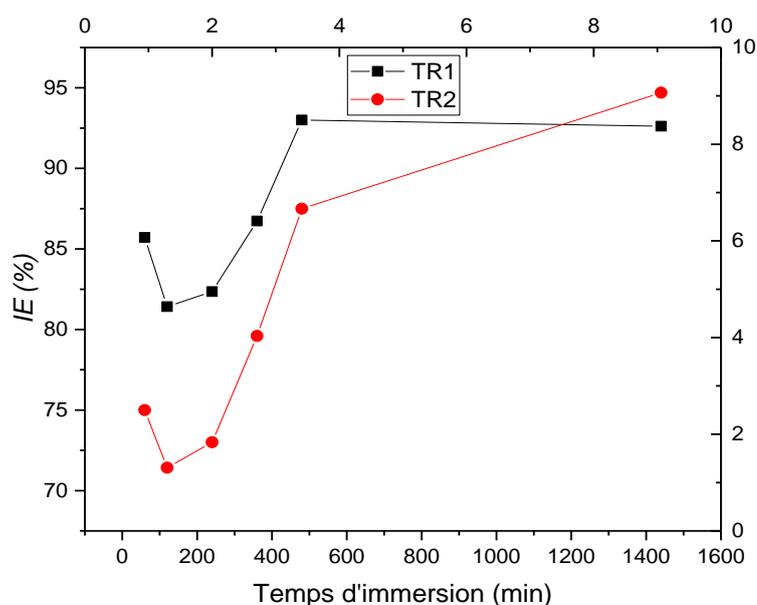


Figure (III. 8) : Variation du pouvoir inhibiteur en fonction du temps d'immersion en l'absence et la présence de TR1 et TR2 dans HCl 1M à T= 30°C.

III. 3. 1. 3 Isothermes d'adsorption

Il est noté que le mécanisme d'inhibition de la corrosion par les composés organiques est expliqué par leur adsorption à la surface du métal. Cette dernière peut exister sous trois formes: 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 étudié au moyen des isothermes d'adsorption ou par des méthodes plus performantes comme l'analyse de surface spécifique en utilisant le MEB ou XPS [18]. La quantité adsorbée à la surface de l'acier est fortement liée à la concentration des inhibiteurs peut être étudié par l'isotherme d'adsorption de Langmuir qui suppose la formation d'une monocouche à la surface de l'électrode [19-21].

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

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

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

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

La figure III. 6, 7, 8 et 9 montre que la variation du rapport $\frac{C}{\theta}$ en fonction de la concentration en inhibiteur est linéaire pour le TR1 et TR2 à T=30 et 40°C avec des valeurs de pente proche au égale 1 (Tableau. III. 3), indiquant que l'adsorption de ces molécules sur la surface de l'acier doux en milieu HCl 1M est probablement suit l'isotherme d'adsorption de Langmuir. Cette constatation est observé dans le cas de TR1 et TR2 à 30°C, par contre nous pouvons remarquer qu'il y'a une certaine déviation sur l'isotherme d'adsorption de Langmuir à la température de 40°C dans la présence TR1 et TR2. Ce résultat peut être dû à la désorption des molécules inhibitrices ou la formation de plusieurs couches à cette température. En effet, lorsque l'adsorption des nos composés obéit à l'isotherme d'adsorption de Langmuir, cela montre clairement la formation d'une monocouche et l'absence des interactions entre les molécules elles même [21].

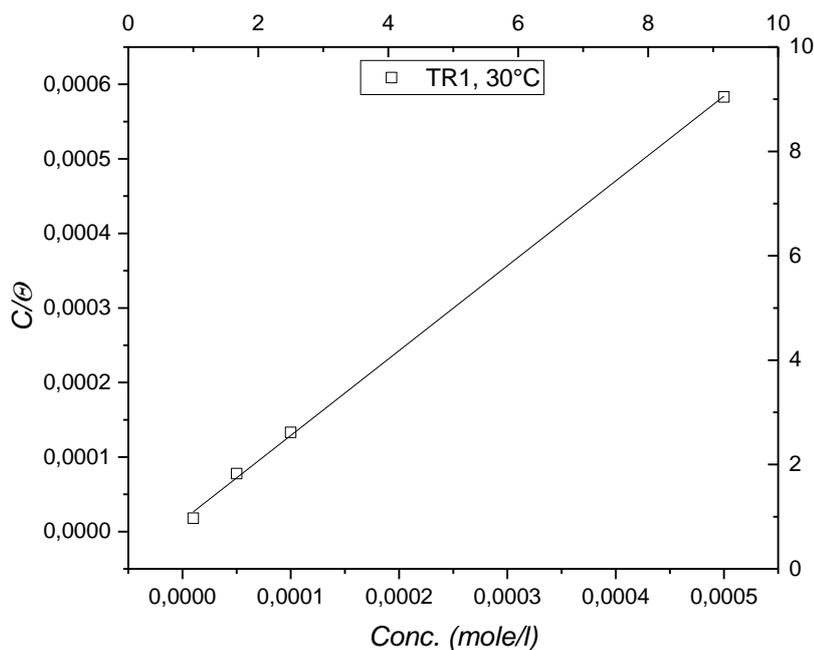


Figure (III. 9) : Modèle de l'isotherme d'adsorption de Langmuir de l'acier XC38 dans HCl 1M à différentes concentrations en TR1 à $T = 30^{\circ}\text{C}$.

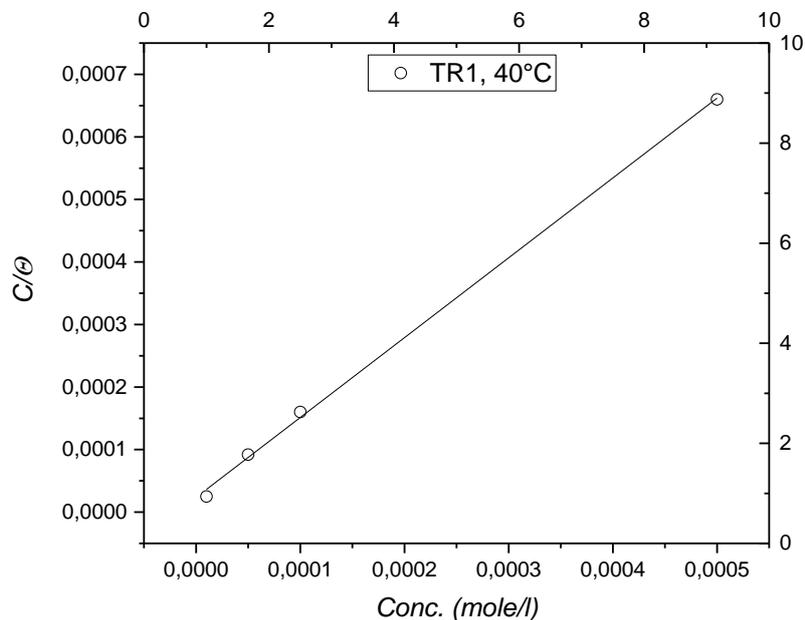


Figure (III. 10) : Modèle de l'isotherme d'adsorption de Langmuir de l'acier XC38 dans HCl 1M à différentes concentrations en TR1 à $T = 40^{\circ}\text{C}$.

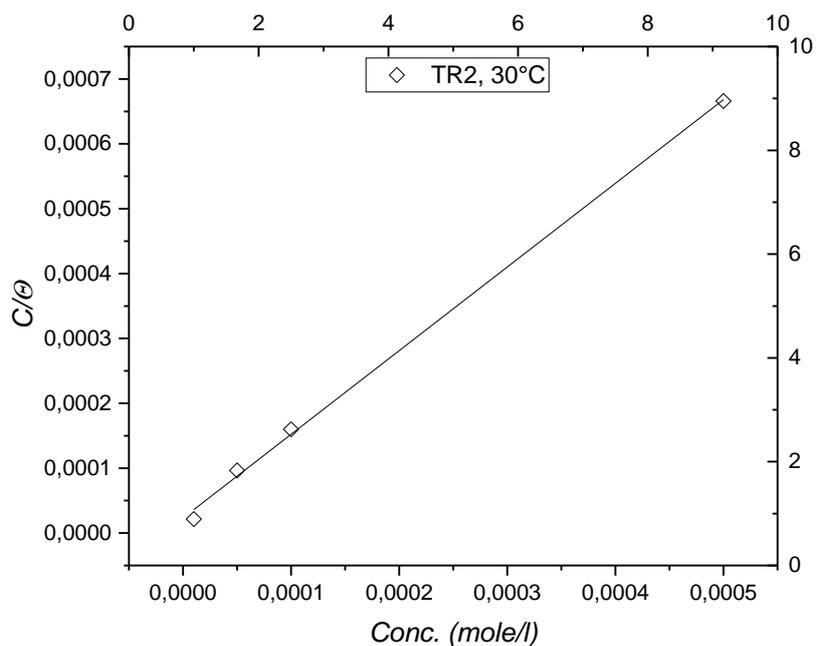


Figure (III. 11) : Modèle de l'isotherme d'adsorption de Langmuir de l'acier XC38 dans HCl 1M à différentes concentrations en TR2 à $T= 30^{\circ}\text{C}$.

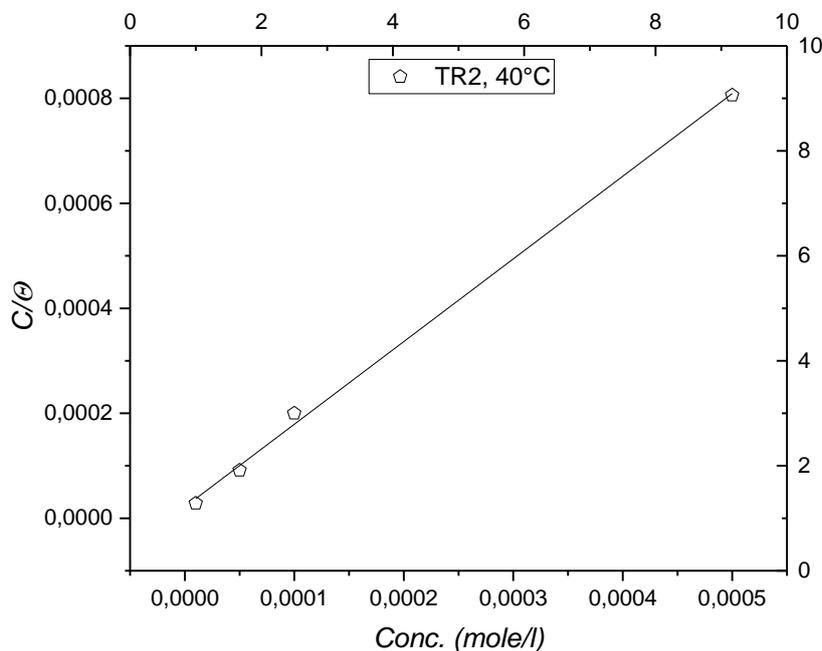


Figure (III. 12) : Modèle de l'isotherme d'adsorption de Langmuir de l'acier XC38 dans HCl 1M à différentes concentrations en TR2 à $T= 40^{\circ}\text{C}$.

Les coefficients de corrélations et les constantes d'adsorption ont été utilisés pour choisir l'isotherme convenable (Tableau. III. 3). Nous remarquons que les coefficients de corrélation linéaires sont de l'ordre de 1 et toutes les valeurs des pentes sont voisines de l'unité (1). Cela confirme que l'adsorption de molécules c'effectuée selon Langmuir. Les valeurs de K sont utilisées pour calculer les valeurs de l'énergie libre standard d'adsorption (ΔG°_{ads}) par l'équation suivante :

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

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

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

Inhibiteur	T (Kelvin)	Pente	K_{ads}	R^2	ΔG°_{ads} (kJ/mole)
TR1	303	1,14	$1,95 \cdot 10^4$	0,999	-35,00
	313	1,27	$4,24 \cdot 10^4$	0,998	-38,20
TR2	303	1,29	$4,32 \cdot 10^4$	0,998	-37,05
	313	1,57	$4,63 \cdot 10^4$	0,997	-38,40

Le Tableau.III.5 illustre les paramètres thermodynamiques de l'adsorption des inhibiteurs TR1 et TR2 sur la surface de l'acier XC38 dans le HCl 1M à 30 et 40°C. D'après les résultats de (Tableau. III. 5), nous remarquons que toutes les valeurs de (ΔG_{ads}) sont de signes négatifs indiquant la spontanéité du processus d'adsorption des inhibiteurs sur la surface de l'acier [23, 24]. Aussi les valeurs élevées de la constante d'adsorption (K_{ads}) montre aussi la forte adsorption des TR1 et TR2 sur la surface de l'acier, notamment à 40°C. En outre, les valeurs de l'enthalpie libre d'adsorptions obtenues sont autour de (-35.00 kJ/mol, -38.20 kJ/mole) et (-37.05 kJ/mol, -38.40 kJ/mole) pour TR1 et TR2, respectivement. Ces résultats, montrent que TR1 et TR2 peuvent adsorber selon un processus d'adsorption chimique sur la surface de l'acier en formant un film via un échange ou partage électrons entre l'acier et les doublets d'électrons libres (azote, oxygène, conjugaison) existent dans la structure des traizoles utilisés [25]. L'adsorption physique peut avoir lieu selon des interactions électrostatiques entre les cations des traizoles et le métal chargé [26-29].

III. 4. Etude théorique de l'inhibition de la corrosion

Dans le but de donner un meilleur aperçu des résultats expérimentaux, différents paramètres quantiques à savoir : E_{HOMO} =l'énergie de la plus haute orbitale moléculaire occupée, E_{LUMO} = l'énergie de la première orbitale moléculaire inoccupée et le moment dipolaire (μ), l'écart énergétique entre $HOMO-LUMO$ ($\Delta E = E_{HOMO} - E_{LUMO}$) des molécules utilisées sont calculés pour trouver un lien entre les paramètres structuraux des inhibiteurs **TR1** et **TR2** et leurs propriétés anticorrosion de l'acier XC38 dans le milieu acide. Le tableau III. 4, donne Les valeurs des paramètres chimiques quantiques calculés pour les composés **TR1** et **TR2**.

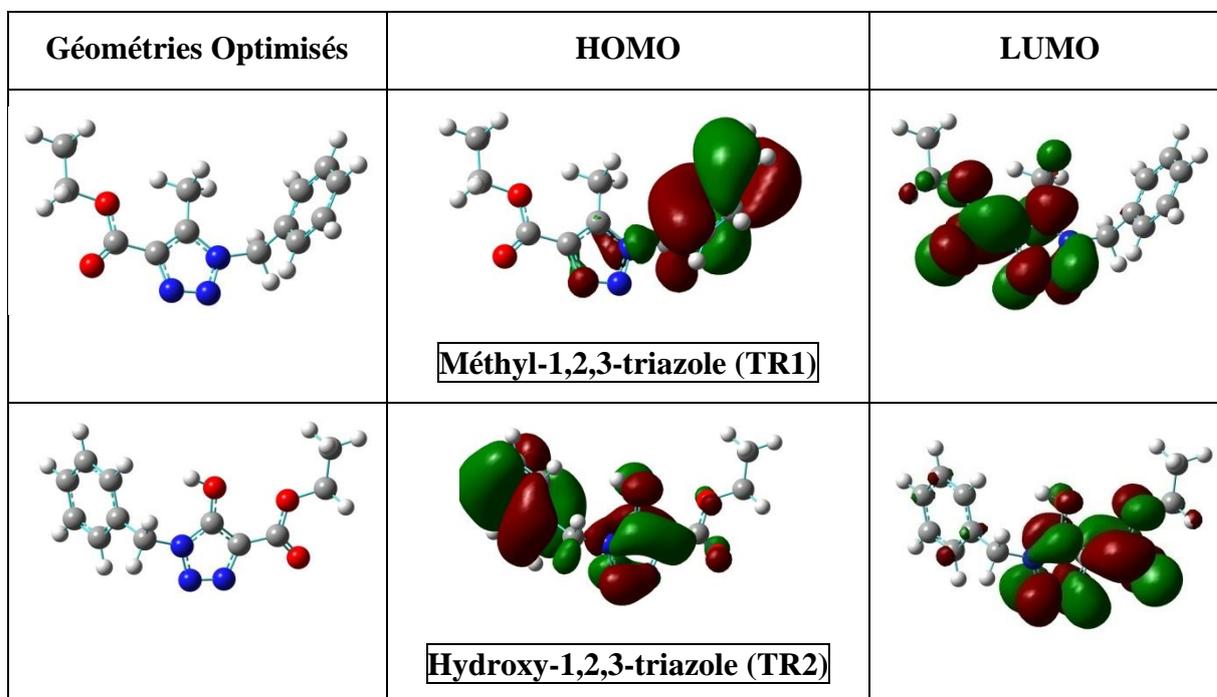
Par définition, E_{HOMO} est souvent associée à l'aptitude de la molécule à donner des électrons. Une grande valeur de l'énergie HOMO facilite la tendance de la molécule à céder des électrons à des espèces acceptrices d'électrons possédant des orbitales moléculaires inoccupées dont le niveau énergétique est bas. Au contraire, E_{LUMO} indique l'aptitude de la molécule à accepter des électrons. Une faible valeur de E_{LUMO} signifie que la molécule accepte certainement des électrons. $\Delta E = E_{HOMO} - E_{LUMO}$ est l'énergie minimum nécessaire pour exciter un électron dans une molécule. Par conséquent, la valeur de ΔE fournit une mesure de la stabilité du complexe formé sur la surface du métal.

Inh	Mw	P (%)	V ($cm^3/mole$)	μ (D)	E_{HOMO} (ev)	E_{LUMO} (eV)	ΔE (eV)
TR1	245	85,71	181.655	11.00	-7.07	-1.25	5,82
TR2	247	75,00	189.871	11.39	-7.11	-1.24	5,87

Tableau. III. 6. Les paramètres chimiques quantiques calculés pour TR1 et TR2

L'analyse des résultats de tableau. III. 6, montre que la valeur de ΔE de **TR1** (85.71%, 0,2137) et inférieure à celle de **TR2** (75.00%, 0,2158). Cela indique que le **TR1** possède une forte capacité à partager des électrons avec le métal pour établir des liaisons de coordinations en favorisant le processus de la chimisorption de l'inhibiteur à la surface de l'acier sous étude [30, 31]. Aussi nous remarquons que les deux molécules inhibitrices ont des moments dipolaires très élevés par rapport aux autres famille d'hétérocycles, cette propriétés des

1,2,3-triazoles les rendront plus efficaces en terme de protection contre la corrosion des aciers dans les solutions acides en raison de leurs polarités élevées ce qui facilite les interactions électrostatiques (physisorption) entre le métal électriquement chargé et les ions ou les dipôles des composés organiques [32].



Figure(III. 13) : Répartition de la densité HOMO et LUMO des inhibiteurs TR1 et TR2

La distribution de la densité électronique HOMO et LUMO des molécules sont représentée dans la figure. III. 10. On constate ainsi que pour les deux molécules inhibitrices, la densité électronique HOMO est reparti sur les systèmes aromatiques comme le substituant benzylique et l'hétérocycle 1, 2,3-triazole. En effet, le pouvoir inhibiteur élevé de **TR1** peut être attribué à la présence de substituant méthylique (en position 5) qui a un effet inductif donneur d'électron ce qui conduit à une augmentation de la densité électronique autour de cycle triazolique en favorisant leur adsorption à la surface de l'acier. Par contre, le groupement hydroxyle dans la même (en position 5) dans le **TR2** a un effet attracteur d'électrons diminué la densité électronique autour de cycle triazolique ce qui affaiblit les interactions entre le **TR2** et la surface du métal [33-35].

III. 5. Conclusion

Ce travail est consacré à la synthèse et l'étude des propriétés inhibitrices de deux hétérocycle de 1,2,3-triazole savoir, éthyl 1-benzyl-5-méthyl-1H-1,2,3-triazole-4-carboxylate (TR1) et éthyle 1-benzyl-5-hydroxy-1H-1,2,3-triazole-4-carboxylate (TR2). Ces composés ont été préparés par la réaction de cyclo-addition entre la benzylazide et l'acétoacétate d'éthyl et le manolate d'éthyl, respectivement. L'action inhibitrice des triazole vis-à-vis la corrosion de l'acier XC38 en milieu HCl 1M a été étudiée en utilisant la méthode de perte de poids à des températures différentes. A partir des résultats obtenus nous avons constaté que :

- L'inhibition de la corrosion de l'acier XC38 par TR1 et TR2 montre que la vitesse de corrosion diminuée tandis que le pouvoir inhibiteur augmente avec la concentration des de ces hétérocycles pour atteindre 85.71% et 75% pour la même concentration en TR1 ($5.10^{-4}M$) et TR2 ($5.10^{-4}M$) à 30°C, respectivement.
- Le pouvoir inhibiteur TR1 et TR2 est diminué avec la température 40°C.
- L'étude de temps d'immersion montre que la couche adsorbée par les molécules TR1 et TR2 reste stable jusqu'à 24h.
- Le TR1 est plus efficace à celle du TR2 dans le HCl 1M.
- L'adsorption de TR1 et TR2 est obéit à l'isotherme d'adsorption de Langmuir. Les paramètres thermodynamiques calculés montrent que l'adsorption des hétérocycles s'effectuée selon un processus d'adsorption physique et chimique mettant en jeu les électrons des doublets libres non liant des hétéroatomes et les case vacantes « d » de fer pour former des liaisons de coordination donneur-accepteur, en diminuant ainsi la vitesse de corrosion.
- Les calculs de la chimie quantiques montrent que les inhibiteurs TR1 et TR2 sont adsorbées à la surface selon un processus donneur-accepteur en diminuant ainsi la vitesse de corrosion.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] Note d'information. Centre belge d'études de la corrosion (Cebelcor, 1986).
- [2] R. Gasparac, E. Stupnisek, *corrosion.*, **55** (1999) 1031.
- [3] N. K. Patel, J. Fronco, S. Patel, *J. Indian Chem. Soc.*, **54** (1997) 815.
- [4] S. Yoshida, H. Ishida, *Appl. Surf. Sci.*, **20** (1985) 497.
- [5] G. Reihard, U. Rammelt, Proc 7th Eur. Symp. Corr. Inh. p. 873-883 Ferrara., (1990).
- [6] A. Frignani, M. Tasinari, Proc 7th Eur. Symp. Corr. Inh. p. 895 Ferrara., (1990).
- [7] A. Frignani, M. Tasinari, G. Trabanelli, 1st International Symposium on E.I.S., Bombannes, CS, 12, (1989).
- [8] S. Kertit, B. Hammouti, *Appl. Surf. Sci.*, **93** (1996) 59–66.
- [9] T. P. Zhao, G.N. Mu, *Corros. Sci.*, **41** (1999) 1937–1944.
- [10] Q. Ma, S. Qi, X. He, Y. Tang, G. Lu, *Corrosion Science*, <http://dx.doi.org/10.1016/j.corsci.2017.09.025>
- [11] J. Crousier, C. Antonione, Y. Massiani, J.P. Crousier, *Mat. Chem.*, **7** (1982) 587.
- [12] A. E. Stoyanova, E. I. Sokotova, S. N. Raicheva, *Corros. Sci.*, **39** (1997) 1595.
- [13] A. S. Fouda, S. S. El Kaabi, A. K. Mohamed, *Anti-Corrosion.*, **8** (1989) 9.
- [14] E. Stupnisek-Usac, Z. Ademovic, Proceedings of the 8th European Symposium on Corrosion Inhibitors, Ann. Univ. Ferrara (Italy), N. S. Sez suppl. 3, 1995, vol. 1, p. 257.
- [15] B. Sanyal, K. Srivastava, *Br. Corros. J.*, **2** (1974) 103.
- [16] I. Ahamad, R. Prasad, M.A. Quraishi, *Corros. Sci.*, **52** (2010) 1472.
- [17] O. Benali, O. Mokhtar, *Arab. J. Chem.*, **4** (2011) 443.
- [18] N.P. Zhuk, Course on Corrosion and Metal Protection, Metallurgy, Moscow, (1976).
- [19] D. Ben Hmamou, R. Salghi, A. Zarrouk, H. Zarrok, O. Benali, M. Errami, B. Hammouti, *Res Chem Intermed.*, DOI 10.1007/s11164-012-0840-2.
- [20] D. Hmamou, R. Salghi, A. Zarrouk, B. Hammouti, O. Benali, H. Zarrok, S. Salim Al-Deyab, *Res Chem Intermed.*, DOI 10.1007/s11164-012-0892-3.
- [21] O. Benali, C. Selles, R. Salghi., *Res Chem Intermed.*, DOI 10.1007/s11164-012-0960-8.
- [22] H. B. Ouici, O. Benali, Y. Harek, L. Larabi, B. Hammouti, A. Guendouzi, *Res Chem Intermed.*, DOI 10.1007/s11164-012-0821-5.
- [23] S. Martinez, I. Stern, *Appl. Surf. Sci.*, **83** (2002) 199.

- [24] M. A. Migahed, H. M. Mohamed, A. M. Al-Sabagh, *Mater. Chem Phys.*, **80** (2003) 169.
- [25] S. Mai-tinez, L. Stem, *Appl. Surf. Sci.*, **199** (2002) 83.
- [26] E. Khamis, *Corrosion.*, **6** (1990) 46.
- [27] E.A. Noor, A.H. Al-Moubaraki, *Mater. Chem. Phys.*, **110**(2008) 145–154.
- [28] F. Bentiss, C. Jama, B. Mernari, H. El Attari, L. El Kadi, M. Lebrini, M. Traisnel, M. Lagrenee, *Corros. Sci.*, **51**(2009) 1628–1635.
- [29] M.B. Valcarce, M. Vazquez, *Mater. Chem. Phys.*, **115**(2009) 313–321.
- [30] B. Omar, L. Larabi, M. Traisnel, L. Gengenbre, Y. Harek, *Appl. Surf. Sci.*, **253** (2007) 6130.
- [31] H.F. Finley, N. Hackerman, *J. Electrochem. Soc.*, **107** (1960) 259.
- [32] N. Khalil, *Electrochim. Acta.*, **48** (2003) 2635.
- [33] G. Bereket, E. Hur, C. Ogretir, *J. Mol. Struct. (Theochem)*, **578** (2002) 79.
- [34] K.F. Khaled, K. Babic-samaradzija, N. Hackerman, *Electrochim. Acta.*, **50** (2005) 2515.
- [35] K. F. Khaled, K. Babic-samaradzija, N. Hackerman, *Appl. Surf. Sci.*, **240** (2005) 327.

Conclusion générale

Ce travail s'articule autour de trois chapitres principaux :

Le premier chapitre présente l'étude bibliographique sur la corrosion, les différentes méthodes de protection contre le phénomène de corrosion, et les techniques d'évaluation de la corrosion dans les milieux acides.

Le deuxième chapitre est consacré à l'étude bibliographique sur la synthèse, les propriétés et l'intérêt des composés 1,2,3-triazoles. Le chapitre présente aussi la synthèse et la caractérisation de nouveaux composés hétérocycles de la famille des triazoles, plus particulièrement, les dérivés 1,2,3-triazoliques. Ces composés à savoir, l'éthyl 1-benzyl-5-méthyl-1H-1,2,3-triazole-4-carboxylate (**TR1**) et l'éthyl 1-benzyl-5-hydroxy-1H-1,2,3-triazole-4-carboxylate (**TR2**). Ces hétérocycles ont été préparés en deux étapes ; la première étape est la synthèse de benzylazide par réaction de substitution nucléophile entre le chlorure de benzyle et l'azide de sodium en utilisant plusieurs protocoles expérimentaux sous des conditions variées et dans des solvants différents tel que de diméthylsulfoxyde (DMSO) et l'acétone (CH_3COCH_3) en présence d'une quantité catalytique de l'iodure de potassium (KI). Le chlorure de benzyle préalablement préparé est ensuite réagit avec deux types de carbonyles éolisables à savoir, l'acétoacétate d'éthyle et le malonate d'éthyle en utilisant l'éthanol ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$), diméthylsulfoxyde (DMSO), le diméthylformamide (DMF) et l'acétonitrile (CH_3CN) comme solvant et en présence des bases suivantes : l'éthanoate de sodium préparée in situ ($\text{C}_2\text{H}_5\text{ONa}$) et carbonate de potassium (K_2CO_3) anhydre, respectivement. Cette méthode permettant l'obtention des produits avec de pureté et de rendements acceptables en comparaison aux celles trouvés dans la littérature.

L'étude des propriétés inhibitrices des composés triazoliques préparés vis-à-vis de la corrosion de l'acier XC38 dans le HCl 1 M a fait l'objet du troisième chapitre. En effet, les mesures de perte de poids nous permettent d'étudier l'influence de la concentration et la température sur l'évolution du pouvoir protecteur des inhibiteurs. Aussi, l'effet du temps d'immersion sur la couche adsorbée a également été étudié dans un intervalle de temps allant de 60min à 1440 min. Les résultats de cette étude est complété par une étude théorique afin de trouver un ou des lien (s) entre les l'efficacité

inhibitrice et les paramètres structuraux des molécules inhibitrices de 1,2,3-triazoles utilisées.

Les différents résultats obtenus sur l'influence de la concentration révèlent qu'un maximum d'efficacité est obtenu pour une concentration de ($5.10^{-4}M$), avec un pourcentage de (85.71% et 75.00%) pour le **TR1** et **TR2**, respectivement. Ces résultats montrent que cette augmentation du pouvoir inhibiteur s'accompagne d'une diminution de la vitesse de corrosion en confirmant l'adsorption des inhibiteurs à la surface de l'acier XC38. On outre, L'étude de l'effet de la température à 40°C indique que l'augmentation de la température se traduit par une diminution dans le taux diminution des inhibiteurs. Cette diminution est plus marquée pour les faibles concentrations en **TR1** et **TR2**. Cette constatation peut être due à l'désorption des molécules de **TR1** et **TR2** à la surface de l'acier dans des températures élevées. Nous pouvons ainsi conclure que l'adsorption des inhibiteurs **TR1** et **TR2** se fait par le processus d'adsorption physique qui établit des interactions électrostatiques faibles sensibles aux températures élevées à la surface de l'acier sous étude. Aussi nous remarquons que le **TR1** reste efficace que **TR2** dans le milieu HCl 1M à 40°C.

L'étude de l'isotherme d'adsorption de Langmuir montre que les tracés du rapport de C/θ en fonction de la concentration sont linéaires avec des pentes proche ou égale à 1, ce qui indique que l'adsorption des inhibiteurs **TR1** et **TR2** obéit à l'isotherme d'adsorption de Langmuir. Les paramètres thermodynamiques calculés à partir de l'isotherme d'adsorption de Langmuir montrent que les hétérocycles peuvent s'adsorbés à la surface du métal selon un processus d'adsorption physique et chimique mettant en jeu un partage d'électrons entre les doublets libres non liant des hétéroatomes de l'azote et les cases vacantes « d » de fer pour former des liaisons de coordinations. L'étude théorique révèle que les propriétés inhibitrices de **TR1** et **TR2** sont fortement dépende de la structure des hétérocycles, cela montre que les molécules ayant des groupements électro-donneur comme le méthyle est celui qu'a une efficacité protectrice élevée en accord avec les résultats expérimentaux.

ABSTRACT:

Heterocyclic compounds such as, 1,2,3- triazoliques à savoir, l'ethyl 1-benzyl-5-methyl-1H-1,2,3-triazole-4-carboxylate (**TR1**) et l'ethyl 1-benzyl-5-hydroxy-1H-1,2,3-triazole-4-carboxylate (**TR2**). were synthesized by dipolar cycloaddition [3+1]reaction between benzylazide with ethyl acetoacetate and malonate diethyl ester, respectively. The structure of **TR1** and **TR2** was characterized by infrared IR spectra. The surface activity of target compounds as corrosion inhibitors for XC38 steel in 1M HCl solution was evaluated using weight loss method. These measurements indicate that the inhibition efficiency of the target compounds increased with concentration inhibitor at 30°C and 40°C. The adsorption of the inhibitors on the steel surface obeyed Langmuir adsorption isotherm and the calculated ΔG_{ads} values suggested that the synthesized 1,2,3-triazole derivatives were adsorbed via two type of adsorption (physical and chemical adsorption) on the steel surface. The results of the corrosion inhibition using 1,2,3-triazole heterocyclic's showed that the **TR1** is more effective than the **TR2** in 1M HCl medium.

Keywords: Corrosion; Inhibitor; 1,2,3-triazole, HCl, XC38 steel.

RESUME:

Composés hétérocycliques tel que; le (l'ethyl 1-benzyl-5-methyl-1H-1,2,3-triazole-4-carboxylate (**TR1**) et l'ethyl 1-benzyl-5-hydroxy-1H-1,2,3-triazole-4-carboxylate (**TR2**), ont été synthétisés par réaction de cycloaddition [3+1]dipolaire entre benzylazide et acétoacétate d'éthyle et le diéthyl malonate, respectivement. La structure de **TR1** et **TR2** a été confirmée par spectre IR. L'activité de surface des composés ciblés comme inhibiteurs de la corrosion de l'acier XC38 dans une solution HCl 1M a été évaluée en utilisant la méthode de perte de masse. Ces mesures indiquent que l'efficacité inhibitrice des composés augmente avec la concentration en inhibiteur à 30 et 40°C. L'adsorption des inhibiteurs sur la surface de l'acier obéit à l'isotherme d'adsorption de Langmuir et les valeurs de ΔG_{ads} calculées suggèrent que les les dérivés de 1,2,3-triazoles s'adsorbent selon deux types d'adsorption (absorption physique et chimique) sur la surface de l'acier. Les résultats de l'inhibition de la corrosion par les hétérocycles 1,2,3-triazoles montrent que le **TR1** est plus efficace que le **TR2** dans le HCl 1M.

Mots clés: Corrosion, Inhibiteur, 1,2,3-triazole, HCl, Acier XC38 .

ملخص :

مركبات حلقيّة غير متجانسة مثل ؛ (إيثيل 1-بنزيل 5-ميثيل 1-هـ 1، 1، 3-تريازول-4-كربوكسيل (**TR1**) وإيثيل 1-بنزيل-5-هيدروكسي-1،2،3-تريازول-4-كربوكسيل (**TR2**) عن طريق رد فعل من الحمل ثنائي القطب [3 + 1] بين البنزيلازيد وإيثيل أسيتوسيتات وماليت إيثيل ، على التوالي. تم تأكيد بنية TR1 و TR2 بواسطة طيف الأشعة تحت الحمراء. تم تقييم النشاط السطحي للمركبات المستهدفة كمثبطات تأكل الصلب XC38 في محلول حمض الهيدروكلوريك M1 باستخدام طريقة فقدان الكتلة. تشير هذه القياسات إلى أن الفعالية المثبطة للمركبات تزيد مع تركيز المانع. 30 و 40 درجة مئوية. يطبع امتزاز المثبطات على سطح الصلب درجة حرارة اندموير لاندموير وأن قيم valuesGad المحسوبة تشير إلى أن مشتقات 1،2،3 تريازول كثف نوعين من الامتصاص (الامتصاص الفيزيائي

والكيميائي) على سطح الصلب. يُظهر تثبيط التآكل الناتج عن دورات متغايرة من 1،2،3 تريازول أن **TR1** أكثر فعالية من **TR2** في حمض الهيدروكلوريك M1.

الكلمات الرئيسية: التآكل ، المانع ، 1،2،3 تريازول ، حمض الهيدروكلوريك ، XC38 الصلب.