جامعة سيدي محمد بن عبد الله بفاس
UNIVERSITE SIDI MOHAMED BEN ABDALLAH DE FES
كلية العلوم ظهر المهراز فاس
FACULTE DES SCIENCES DHAR EL MEHRAZ FES

N° d'Ordre : **12 /2020**

Formation Doctorale : Ressources Naturelles environnement et développement durable

Discipline : Chimie-Physique appliquée

Spécialité : Electrochimie

Laboratoire : -Laboratoire d'ingénierie d'électrochimie de modélisation d'environnement (LIEME)

-Laboratoire de Chimie Organique (LCO)

THESE DE DOCTORAT

Présentée par

RAHMANI Halima

Synthèse. Etude expérimentale et théorique de l'inhibition contre la corrosion d'un acier doux en milieu acide HCl 1M par des molécules organiques à base d'hétérocycles oxazoliques et triazoliques

Soutenue le 22 / 02 / 2020 devant le jury composé de :

Pr. RAIS Zakia	***FSDM /USMBA, Fès***	***Présidente***
Pr. SFAIRA Mouhcine	***FSDM /USMBA, Fès***	***Rapporteur***
Pr. AOUNITI Abdelouahad	***FS /UMP, Oujda***	***Rapporteur***
Pr. CHETOUANI Ahmed	***CRMEF, Oujda***	***Rapporteur***
Pr. EL-YAZIDI Mohamed	***FSDM /USMBA, Fès***	***Examinateur***
Pr. ZARROUK Abdelkader	***FS /UMV, Rabat***	***Examinateur***
Pr. HAMMOUTI Belkhir	***FS/UMP, Oujda***	***Examinateur***
Pr. TALEB Mustapha	***FSDM /USMBA, Fès***	***Directeur de thèse***
Pr. EL HALLAOUI Abdelilah	***FSDM /USMBA, Fès***	***Invité***

Année universitaire : 2019-2020

Résumé

L'utilisation des composés organiques en tant qu'inhibiteurs de la corrosion de l'acier doux dans le milieu corrosif HCl 1M suscite un intérêt considérable de la recherche scientifique. En effet, ces composés doivent répondre à certains critères : être moins couteux, être efficaces à faibles concentrations, être stables et ne présentent aucun effet néfaste sur l'environnement.

Le but de ce travail est de synthétiser des dérivés de l'oxazoline et de 1, 2, 3-triazole afin de les utiliser en tant qu'inhibiteurs de la corrosion de l'acier doux en milieu acide chlorhydrique 1M.

D'abord, nous avons effectué des calculs théoriques au niveau DFT (B-3LYP)/ 6-31G (d, p) pour étudier la capacité de ces composés organiques à lutter contre la corrosion de l'acier doux en comparant les paramètres obtenus avec la littérature, les résultats obtenus montrent une meilleure tendance d'inhiber la corrosion pour les deux séries. Ensuite, nous avons synthétisé ces composés organiques en utilisant la cycloaddition 1,3-dipolaire de Huisgen, qui implique la réaction d'un alcyne et un azide pour donner des régioisomères triazolés 1,4 et 1,5 ou 4,5 disubstitués. Enfin, nous avons évalué l'activité anticorrosion de ces deux séries organiques par des méthodes électrochimiques (stationnaire et transitoire), par la méthode gravimétrique et par la spectroscopie UV-visible, Nous avons pris en considération l'influence de la concentration de l'inhibiteur, et la température du milieu corrosif. Les résultats obtenus montrent que la vitesse de corrosion diminue avec l'augmentation de la concentration en inhibiteur, et augmente avec l'augmentation de la température. Les spectres UV – vis ont confirmé que ces composés organiques inhibent la corrosion de l'acier doux par formation des complexes entre le fer et les molécules des inhibiteurs.

Mots clés :

Cycloaddition 1,3-dipolaire, Inhibiteurs de la corrosion, Acier doux, Dérivés d'oxazoline, DFT, étude électrochimique.

Abstract

The use of organic compounds as corrosion inhibitors of mild steel in the 1M HCl corrosive medium is of a considerable interest for scientific research. Actually, these compounds must meet certain criteria: be less expensive, be effective at low concentrations, be stable and have no harmful effect on the environment. The purpose of this work is to synthesize oxazoline and 1, 2, 3-triazole derivatives, in order to use them as corrosion inhibitors of mild steel in 1M hydrochloric acid medium.

First, we carried out theoretical calculations at the DFT (B-3LYP) / 6-31G (d, p) level to study the capacity of these organic compounds to fight the corrosion of mild steel by comparing the parameters obtained with the literature, the results obtained show a better tendency to inhibit corrosion for both series. Then, we synthesized these organic compounds using Huisgen's 1, 3-dipolar cycloaddition, which involves the reaction of an alkyne and an azide to yield 1, 4 and 1, 5 or 4, 5-disubstituted triazole regioisomers.

Finally, we evaluated the anticorrosion activity of these two organic series by electrochemical methods (stationary and transient), by the gravimetric method and by UV-visible spectroscopy. We took into consideration the influence of the concentration of the inhibitor, and the temperature of the corrosive medium. The results obtained show that the corrosion rate decreases with the increase of the inhibitor concentration, and increases with increasing temperature. UV-visible spectra have confirmed that these organic compounds inhibit the corrosion of mild steel, by formation of complexes between iron and inhibitor molecules.

Key Words: *1, 3-dipolar cycloaddition, corrosion inhibitors, mild steel, oxazoline derivatives, DFT, electrochemical methods.*

Dédicace

Je dédie ce travail à mes chers parents,

Ma chère tante

Mon cher mari Jamal

Mes enfants Sara et Mehdi

Mes sœurs Fatima Meriem et Hasnae

Mes beaux-frères Ahmed et Abdelali

Toute la famille.

A ma chère amie Ismaily Alaoui Khadija

A tous mes collègues de la faculté des sciences Dhar El Mahraz.

Remerciements

Louanges à Dieu pour tous Ses Bienfaits qui méritent les louanges
Louanges à Dieu dans tous les cas.

Les travaux de thèse présentés dans ce manuscrit ont été réalisés au sein de deux laboratoires à la Faculté des Sciences Dhar El Mahraz, Université Sidi Mohammed Ben Abdellah-Fès. La synthèse a été effectuée au sein du Laboratoire de Chimie Organique sous la direction du Professeur Elhallaoui Abdelilah et l'étude expérimentale a été effectuée au sein du Laboratoire d'Ingénierie d'Electrochimie, de Modélisation et d'Environnement (LIEME), sous la direction du Professeur Mustapha TALEB.

Je tiens à remercier grandement Professeur Mustapha TALEB, qui m'a encadré tout au long de cette thèse et qui m'a fait partager ses brillantes intuitions. Qu'il soit aussi remercié pour ses conseils avisés, sa disponibilité permanente et pour les nombreux encouragements qu'il m'a prodiguée et de l'effort considérable déployé pour que ma soutenance puisse avoir lieu.

J'exprime également ma sincère gratitude à mon Co-encadrant de thèse, Pr Abdelilah ELHALLOUI, pour m'avoir accueillie au sein du laboratoire de chimie organique et pour la confiance qu'il m'a constamment témoigné. Je le remercie également pour ses encouragements incessants.

J'adresse tous mes remerciements à Madame Zakia RAIS, Professeur à la Faculté des Sciences Dhar El Mahraz-Fès, pour l'honneur qu'elle m'a fait de présider le jury de ma soutenance et pour le soutien moral qu'elle n'a cessé de m'apporter.

J'exprime aussi ma gratitude et ma reconnaissance aux professeurs SFAIRA Mouhcine, de la Faculté des Sciences Dhar El Mahraz, AOUNITI Abdelouahad, de la Faculté des sciences-université Mohamed Premier-Oujda et Ahmed CHETOUANI, du Centre régional des métiers de l'éducation nationale et de formation-Oujda, qui ont accepté

d'être rapporteurs de ma thèse, et pour les orientations et les suggestions constructives pour améliorer la qualité de mon manuscrit, je tiens à leur exprimer ma profonde gratitude.

Je tiens à remercier vivement le Pr. ZARROUK Abdelkader de m'avoir accueilli au sein de son laboratoire LMNE-Rabat, pour la réalisation des analyses de la spectroscopie UV-visible, et pour avoir accepté d'examiner ce travail. Je trouve également le plaisir de remercier le Pr. Belkheir HAMMOUTI, de la Faculté des sciences-université Mohamed Premier-Oujda et le Pr. Mohammed EL YAZIDI, de la Faculté des Sciences Dhar El Mahraz, de l'honneur qu'ils m'ont fait en acceptant de participer au jury de cette thèse en tant qu'examinateurs.

Je tiens aussi à remercier Monsieur LABRITI Ibrahim, qui m'a accueilli pendant deux ans au sein du Laboratoire de Chimie Organique. C'est grâce à lui que j'ai pu synthétiser les molécules utilisées dans ce travail.

Mes sincères remerciements vont également à tous les thésards des laboratoires LIEME, LIMME et LCO pours leurs encouragements, et pour les bons moments partagés tout au long de ces années de thèse.

Figure A.I.1 : principe de la corrosion uniforme de l'acier……..….7

Figure A.I.2 :Principe de la corrosion par piqûre…..……7

Figure A.I.3 : Principe de la corrosion galvanique……...…….....8

Figure A.I.4 : Principe de la corrosion intergranulaire…….....8

Figure A.I.5 : Principe de la corrosion caverneuse de l'acier en eau de mer……9

Figure A.I.6 : Principe de la corrosion sélective de l'acier…….....9

Figure A.I.7 : principe de la corrosion-frottement…..……..……....10

Figure A.I.8 : Principe de la corrosion sous contrainte……....10

Figure A.I.9 : Formation des couches barrières (A) cathodiques et (B) anodiques interférant avec les réactions électrochimiques [14], dans le cas d'une étude en milieu acide……..15

Figure A.I.10 : Représentation schématique des modes d'adsorption de molécules organiques inhibitrices sur une surface métallique…….……..……16

Figure A.II.1 : Les étapes de l'extraction liquide-liquide…….…...33

Figure A.II.2 : Etapes de la chromatographie sur couche mince……...…..33

Figure A.II.3 : Etapes de la chromatographie sur colonne…….……...…34

Figure A.II.4 : Déplacement chimique du ^{1}H…….…….36

Figure A.II.5 : Dispositif de mesure électrochimique.…….……38

Figure A.II.6 : Détermination des paramètres électrochimiques à partir des droites de Tafel…….……39

Figure A.II.7 : Schéma d'un système électrochimique non linéaire soumis à une perturbationsinusoïdale…….…….……...41

Figure A.II.8 : Représentation des spectres d'impédance dans le plan de Nyquist (a) et de Bode (b) avec HF : Haute Fréquence ; BF : Basse Fréquence…….……42

Figure A.II.9 : Circuit électrique équivalent proposé pour l'interface métal/électrol..42

Figure. A. II.10 : Le schéma du principe(a) et dispositif (b) du spectrophotomètre UV-visible Jasco V670……...……..44

Figure B.I.1 : Les structures optimisées des composés oxazoliniques EHPO, ETPO et EAPO…….…51

Figure B.I.2 : Distribution électronique des orbitales frontières HOMO et LUMO des inhibiteurs EHPO, ETPO et EAPO……...54

Figure B.II.1 : Les structures optimisées des composés triazoliques PH4, PH5, BT4, BT5 et 4,5-DE……...64

Figure B.II.2 : Distribution électronique des orbitales frontières HOMO et LUMO des inhibiteurs PH4, PH5, BT4, BT5 et 4,5-DE…….…….67

Figure C.II.1 : Spectre RMN ^{1}H du composé (1)……92

Figure C.II.2 : Spectre RMN ^{1}H du composé (3)……95

Figure C.II.3 : Spectre RMN ^{1}H du composé (5)……97

Figure D.I.1 : structures moléculaires des différents oxazolines testés….....103

Figure D.I.2 : Courbes de polarisation de l'acier doux dans HCl 1M en présence et absence de différentes concentrations des inhibiteurs EHPO, ETPO et EAPO……..105

Figure D. I. 3 : Diagrammes d'impédance dans le plan de Nyquist de l'acier doux en absence et en présence des inhibiteurs EHPO, ETPO et EAPO à différentes concentrations…….…….108

Figure D.I.4 : Diagramme de Bode de l'acier doux dans HCl 1M en présence de l'inhibiteur ETPO à différentes concentrations……..……108

Figure D.I.5 : Le circuit équivalent utilisé pour modéliser les spectresd'impédance109

Figure D.I.6 : Représentations de Nyquist et de Bode pour l'interface acier dans une solution 1M HCl+ 10^{-3} en inhibiteur ETPO. (….) courbe expérimentale ; (—) courbe ajustée : ajustement effectué par le circuit contenant la CPE…….…….110

Figure D.I.7 : Histogramme de comparaison des efficacités inhibitrices obtenues à partir de la méthode stationnaire et de la spectroscopie d'impédance électrochimique pour EHPO, ETPO et EAPO……..…….112

Figure D.I.8 : Variation de la vitesse de corrosion (a) et de l'efficacité inhibitrice (b) des trois inhibiteurs en fonction de la température à la concentration 10^{-3}M…….113

Figure D.I.9 : Droites d'Arrhenius de l'acier en milieu HCl (1M) sans et avec addition des inhibiteurs testés à la concentration 10^{-3}M……...115

Figure D.I.10 : Droites de la formule alternative d'Arrhenius de l'acier en milieu HCl (1M) sans et avec addition des inhibiteurs testés à la concentration 10^{-3}M……....115

Figure D.I.11 : Isotherme d'adsorption de Temkin, de Freundlich et de Langmuir de l'acier dans HCl 1M en présence des inhibiteurs testés à 298 K……....118

Figure D.I.12 : Évolution de la vitesse de corrosion de l'acier doux (a) et de l'efficacité inhibitrice (b) en fonction du temps d'immersion…….…..120

Figure.D.I.13 : Spectre d'absorption UV – vis en l'absence et en présence de la concentration optimale (10^{-3}) des inhibiteurs testés après 24 h d'immersion…..…..121

Figure D.II.1 : structures moléculaires des différents triazoles testés……..……128

Figure D.II.2 : Courbes de polarisation de l'acier doux dans HCl 1M en présence et en absence de différentes concentrations des inhibiteurs PH4,PH5,BT4,BT5 et 4,5DE.130

Figure D. II. 3 : Diagrammes d'impédance dans le plan de Nyquist de l'acier en absence et en présence des inhibiteurs testés à différentes concentrations…….133

Figure D.II.4 : Diagramme de Bode de l'acier doux dans HCl 1M en présence des inhibiteurs PH4 et 4,5-DE à différentes concentrations……..134

Figure D.II.5 : Le circuit équivalent utilisé pour modéliser les spectres d'impédance……135

Figure D.II.6 : Représentations de Nyquist et de Bode pour l'interface acier dans une solution 1M HCl + 10^{-3} en inhibiteursPH4 et 4,5-DE. (….) courbe expérimentale ; (—) courbe ajustée : ajustement effectué par le circuit contenant la CPE…….…….135

Figure D.II.7 : Histogrammes de comparaison des efficacités inhibitrices obtenues à partir de la méthode stationnaire et de la spectroscopie d'impédance électrochimique..…….138

Figure D.II.8 : Variation de la vitesse de corrosion (a) et de l'efficacité inhibitrice (b) des inhibiteurs testés en fonction de la température…….....139

Figure D.II.9 : Droites d'Arrhenius de l'acier en milieu HCl (1M) sans et avec addition des inhibiteurs testées à la concentration 10^{-3}M……140

Figure D.II.10 : Droites de la formule alternative d'Arrhenius de l'acier en milieu HCl (1M) sans et avec addition des inhibiteurs testées à la concentration 10^{-3}M……..140

Figure D.II.11 : Isothermes d'adsorption de Temkin, de Freundlich et de Langmuir dans HCl 1M en présence des inhibiteurs testés à 298 K……142

Figure D.II.12 : Évolution de la vitesse de corrosion de l'acier doux (a) et de l'efficacité inhibitrice (b) en fonction du temps d'immersion……144

Figure.D.II.13 : Spectres d'absorption UV – vis pour une solution de HCl 1 M en l'absence et en présence de la concentration optimale (10^{-3}) des inhibiteurs testés après immersion de l'acier doux pendant 24 h à 25 ° C……....146

Tableau B.I.1 : Descripteurs globaux des inhibiteurs étudiés calculés au niveau B3LYP /6-31G (d, p) à l'état isolé (G) et en phase aqueuse (A)……...52

Tableau B.I. 2 : Population naturelle et indices de Fukui calculés des inhibiteurs EHPO, ETPO et EAPO à l'état isolé (G) et en phase aqueuse (A) au niveau B3LYP/6-31G (d, p)……..…….55

Tableau B.II.1 : Descripteurs globaux des inhibiteurs étudiés calculés au niveau B3LYP /6-31G (d, p) à l'état isolé (G) et en phase aqueuse (A)……...64

Tableau B.II. 2 : Population naturelle et indices de Fukui calculés des inhibiteurs PH4, PH5, BT4, BT5 et 4,5-DE à l'état isolé (G) et en phase aqueuse (A)……68

Tableau D.I. 1 : Paramètres électrochimiques sans et avec addition des inhibiteurs EHPO, ETPO et EAPO……106

Tableau D.I.2 : Paramètres électrochimiques de l'acier doux dans HCl 1M des inhibiteurs EHPO, ETPO et EAPO à différentes concentrations……110

Tableau D.I.3 : Evolution de la vitesse de corrosion et de l'efficacité inhibitrice à la concentration optimale 10^{-3} en inhibiteurs étudiés en fonction de la température…..113

Tableau D.I. 4 : Les paramètres d'activation en l'absence et en présence des inhibiteurs testés à la concentration 10^{-3}M……..116

Tableau D.I.5 : Les valeurs de l'enthalpie libre d'adsorption des inhibiteurs étudiés..118

Tableau D.I.6 : Evolution de la vitesse de corrosion et de l'efficacité inhibitrice à la concentration optimale 10^{-3}M en inhibiteurs étudiés en fonction du temps……119

Tableau D.II. 1 : Paramètres électrochimiques sans et avec addition des inhibiteurs PH4, PH5, BT4, BT5 et 4,5-DE……..131

Tableau D.II.2 : Paramètres électrochimiques de l'acier doux dans HCl 1M des inhibiteurs testés à différentes concentrations……..136

Tableau D.II.3 : Evolution de la vitesse de corrosion et de l'efficacité inhibitrice à la concentration optimale 10^{-3} en inhibiteurs étudiés en fonction de la température…..138

Tableau D.II. 4 : Les paramètres d'activation en l'absence et en présence des inhibiteurs testés à la concentration 10^{-3}M……..….141

Tableau D.II.5 : Les valeurs de l'enthalpie libre d'adsorption des inhibiteurs étudiés…….…143

Tableau D.II.6 : Evolution de la vitesse de corrosion et de l'efficacité inhibitrice à la concentration optimale 10^{-3} en inhibiteurs étudiés en fonction du temps…...……144

Sommaire

Introduction générale 1

Partie A : Inhibition de la corrosion et méthodes d'étude en milieu acide chlorhydrique

Chapitre I : l'inhibition de la corrosion

I. Introduction 6

II. Les types de corrosion 6

II.1.Corrosion uniforme 6

II.2.Corrosion localisée 7

II.2.1.Corrosion par piqûre 7

II.2.2.Corrosion galvanique 7

II.2.3.Corrosion intergranulaire 8

II.2.4.Corrosion caverneuse 8

II.2.5.Corrosion sélective 9

II.2.6.Corrsion-frottement 9

II.2.7.Corrosion sous contraintes 10

III. Protection contre la corrosion 10

III.1. Protection par revêtement 11

III.2. Protection électrochimique 12

III.3. Protection par les inhibiteurs 12

III.3.1. Définition et propriétés 12

III.3.2. Classification des inhibiteurs 13

III.4. Mécanismes d'action électrochimique 14

III.5. Mécanismes d'action interfaciale 15

IV. Inhibition de la corrosion par les composés organiques en milieu acide 17

IV.1.Les principaux composées organiques utilisées comme inhibiteurs en milieu acide ..... .17

IV.1.1. Composés organiques oxygénés 18

IV.1.2. Composés organiques soufrés 18

IV.1.3. Composés organiques azotés 19

V. Inhibition de la corrosion par les hétérocycles 20

V.1.Inhibition par les oxazolines 20

V.2.Inhibition par les triazoles 22

Conclusion 25
Références 26
Chapitre II : Méthodes d'étude en milieu acide chlorhydrique
I. Introduction 30
II. L'approche quantique 30
III. Les techniques d'études chimiques 32
III.1.La technique d'extraction liq-liq 32
III.2.Les techniques chromatographiques 33
III.2.1.La chromatographie sur couche mince 33
III.2.2.La chromatographie sur colonne 34
III.3. La technique de spectrométrie de résonance magnétique nucléaire (RMN) . 35
IV. Les techniques d'études de la corrosion 36
IV.1.La méthode gravimétrique (la méthode directe) 36
IV.2.Les méthodes d'étude électrochimique 37
IV.2.1.Méthode stationnaire 38
IV.2.1.1.Tracé des courbes intensités-potentiel 38
IV.2.2. Méthode transitoire 39
IV.2.2.1.Principe 40
IV.2.2.2. Représentations de spectre d'impédance 41
IV.2.2.3.Schéma électrique équivalent 42
V. La spectroscopie UV-visible 43
Références 45
Partie B : Approche quantique de l'inhibition de la corrosion d'un acier doux en milieu acide chlorhydrique molaire
Chapitre I : Approche quantique de l'inhibition de la corrosion de l'acier doux en milieu acide chlorhydrique molaire par les dérivés de l'oxazoline.
I. Introduction 49
II. Conditions d'étude 49
III. Calcul des descripteurs de la réactivité et de sélectivité 50
III.1. Géométries des molécules étudiées 50
III.2. Calcul des descripteurs intrinsèques de la réactivité 51

III.3. Calcul des descripteurs de la sélectivité 55
Conclusion 56
Références 57
Chapitre II : Approche quantique de l'inhibition de la corrosion de l'acier doux en milieu acide chlorhydrique molaire par les dérivés du triazole.
I. Introduction 61
II. Conditions d'étude 62
III. Calcul des descripteurs de la réactivité et de sélectivité 62
III.1. Géométries des molécules étudiées 62
III.2. Calcul des descripteurs intrinsèques de la réactivité 64
III.3. Calcul des descripteurs de la sélectivité 68
Conclusion 70
Références 71
Partie C : Synthèse de nouveaux composés oxazoliniques et triazoliques
Chapitre I : Synthèse des composés oxazoliniques
I. Introduction 75
II. Etude bibliographique 75
II.1.Historique 75
II. 2. Méthodes de synthèse des hétérocycles de type 2- oxazoline 76
II. 2. 1. Synthèse des 2-oxazoline par la réaction de chlorures d'acide 76
II. 2. 2. Synthèse des 2-oxazoline par la réaction d'acide carboxylique 77
II. 2. 3. Synthèse des 2-oxazoline par la réaction d'aldéhyde 77
II. 2. 4. Synthèse des 2-oxazoline par la réaction de nitrile 78
III. Partie Expérimentale 78
III.1. Synthèse du 4-éthyl-4-hydroxyméthyl-2-phényloxazoline 78
III.2. Synthèse du 4-éthyl-4-tosylméthyl-2-phényloxazoline 79
III.3.Synthèse de l'azidométhyloxazoline 80
Conclusion 80
Références 81
Chapitre II : Synthèse des dérivés de 1.2.3-triazole
I. Introduction 84

II. Généralités sur la réaction de cycloaddition dipolaire-1,3 85
III. Synthèse des dérivés de 1, 2,3-triazole 85
IV. Partie Expérimentale 90
IV.1. Synthèse des régioisomères (1) et (2) 90
IV.1.1.4-ethyl-2-phenyl-4-(4-phenyl triazolométhy) oxazoline (1) 91
IV.1.2.4-ethyl-2-phenyl-4-(5-phenyl triazolométhy) oxazoline (2) 91
IV.2. Synthèse des régioisomères (3) et (4) 93
IV.2.1.4-ethyl-2-phenyl-4-(4-butyl triazolométhy) oxazoline (3) 93
IV.2.2.4-ethyl-2-phenyl-4-(5-butyl triazolométhy) oxazoline (4) 94
IV.3.Synthèse de 4-ethyl-2-phenyl-4-(4,5-dicarboxyethyl triazolométhy) oxazoline 96
Conclusion 98
Références 99
Partie D : Etude de l'inhibition de la corrosion d'un acier doux en milieu acide chlorhydrique molaire.
Chapitre I : Etude de l'inhibition de la corrosion de l'acier doux en milieu acide chlorhydrique molaire par les dérivés de l'oxazoline.
I. Introduction 103
II. Etude de l'effet de concentration de l'inhibition de la corrosion de l'acier par l'EHPO, ETPO et EAPO dans le HCl 1 M 103
II.1. Courbes de polarisation 104
II.2. La spectroscopie d'impédance électrochimique EIS 107
II.2.1 Représentation des diagrammes d'impédance dans le plan de Nyquist et de Bode 107
II.2.2. Paramètres d'impédance électrochimique 110
III. Etude de l'effet de la température 112
IV. Paramètre thermodynamique d'adsorption 116
V. Etude de l'effet du temps d'immersion 119
VI. Analyse UV-visible 120
Conclusion 122
Références 123

Chapitre II : Etude de l'inhibition de la corrosion de l'acier doux en milieu acide chlorhydrique molaire par les dérivés du triazole.

I. Introduction 127
II. Etude de l'effet de l'inhibition de la corrosion par l'PH4, PH5, BT4, BT5 et 4,5-DE dans le HCl 1 M 128
II.1. Courbes de polarisation 129
II.2. La spectroscopie d'impédance électrochimique EIS 132
II.2.1 Représentation des diagrammes d'impédance dans le plan de Nyquist et de Bode 132
II.2.2. Paramètres d'impédance électrochimique 136
III. Etude de l'effet de la température 138
IV. Paramètre thermodynamique d'adsorption 141
V. Etude de l'effet du temps d'immersion 143
VI. Analyse UV-visible 145
Conclusion 146
Références 148
Conclusion générale et perspectives 152

Les aciers doux sont les matériaux les plus couramment utilisés dans les grandes variétés d'industries, ils ne sont pas sélectionnés pour leur résistance de corrosion, mais pour des propriétés telles que la dureté, la facilité de fabrication, et le coût. Par conséquent, les aciers sont généralement exposés à l'action des bases ou des acides dans les industries, et cette exposition peut être grave pour les propriétés des matériaux et conduit ainsi à un coût énorme des matériaux.

La corrosion est définie comme étant la réaction chimique ou électrochimique entre un matériau (généralement un métal) et son environnement, provoquant une détérioration du matériau et de ses propriétés. Les pertes de la corrosion subies par les gouvernements et les industries représentent plusieurs milliards de Dollars par an, environ 276 milliards de Dollars aux États-Unis, soit 3,1% du produit intérieur brut (PIB) **[1]**. Plusieurs études du coût de la corrosion ont également été réalisées en Australie, en Grande-Bretagne, au Japon et dans d'autres pays ; dans chaque pays étudié, le coût de la corrosion représente environ 3 à 4% du PIB **[2].** Pour le cas du Maroc, la Confédération Marocaine pour la Certification en Anticorrosion (COMACAC) estime la charge de la corrosion à 5% du PIB national **[3]**.

Les coûts élevés de la corrosion ont un effet économique significatif, aussi bien au niveau national qu'international, d'où la nécessité d'adopter des mesures de contrôle de la corrosion et de chercher de nouveaux modes de protection afin d'éviter, ou au moins, de minimiser les pertes de la corrosion.

Des solutions acides sont souvent utilisées dans des différents secteurs industriels tels que l'extraction pétrolière et gazière, la production d'énergie nucléaire, le nettoyage des tuyauteries et des réservoirs, l'élimination des dépôts localisés. L'utilisation des inhibiteurs organiques est l'une des méthodes fiables pour empêcher la destruction de la surface métallique **[4]**. Ces inhibiteurs peuvent former des films protecteurs sur la surface métallique et diminuer le contact possible avec les composants agressifs, afin de protéger le métal de la corrosion.

En effet les inhibiteurs organiques ayant dans leurs structures moléculaires des atomes de N, S, P ou O avec des paires d'électrons libres, ou des cycles aromatiques, doivent atteindre la surface des métaux et réagir avec les produits de réactions électrochimiques, ou être adsorbés à la surface métallique, pour réduire efficacement le taux de la corrosion **[5-6]**.

La synthèse et l'étude des mécanismes d'inhibition de nouveaux inhibiteurs organiques pour l'acier doux constituent la majeure partie de la recherche de nos laboratoires.

La synthèse a été effectuée au sein du Laboratoire de Chimie Organique (LCO) de la faculté des sciences Dhar Mehraz et l'étude expérimentale a été effectuée au sein du Laboratoire d'Ingénierie d'Electrochimie de Modélisation et d'Environnement (LIEME) de la même faculté.

Dans ce travail, nous nous sommes intéressés auparavant à l'étude théorique au niveau du calcul DFT (B3-LYP)/ 6-31G (d, p) de deux séries de composés organiques. La première à base d'oxazoline et la deuxième à base de 1, 2, 3-triazole, pour une meilleure compréhension de la réactivité de ces inhibiteurs. Nous avons ensuite synthétisé ces deux séries afin de réaliser une étude électrochimique pour caractériser l'interface métal / solution, et une étude thermodynamique pour déterminer le mode d'adsorption de ces inhibiteurs à la surface métallique dans le milieu acide chlorhydrique 1M.

Ce manuscrit est subdivisé en quatre parties, chacune est composée de deux chapitres :

La première partie présente une revue bibliographique sur l'inhibition de la corrosion et les méthodes d'étude utilisées dans ce travail. La deuxième partie est consacrée au calcul théorique effectué au niveau de la densité fonctionnelle de la théorie DFT (B3-LYP)/ 6-31G (d, p). La troisième partie décrit la synthèse de trois composés organiques à noyau oxazolinique, suivie de la synthèse de cinq composés organiques à noyau triazolique. La quatrième partie présente l'évaluation de l'efficacité inhibitrice des deux séries par couplage des méthodes électrochimiques, spectroscopique et de la méthode gravimétrique.

Une conclusion générale discutera l'ensemble des résultats obtenus et proposera les perspectives générales.

[1] H. Gerhardus. Koch, Michiel P. H. Brongers, Neil G. Thompson, Y. Paul Virmani, and J. H. Payer, July 2002, Report No. FHWA - RD - 01 - 156, Federal Highway Administration, McLean, VA, (2002).

[2] J. Kruger, Cost of metallic corrosion, in *Uhlig ' s Corrosion Handbook*, 2nd edition, R. W. Revie, editor, Wiley, New York, (2000), pp. 3 – 10

[3] A. JAFRY, *J. Aff.*, vol. Edition N°, (2005).

[4] P. Bommersbach, INSA Lyon, (2005).

[5] A. Zarrouk, B. Hammouti, A. Dafali, and H. Zarrok, *Der Pharma Chem.*, vol. 3, no. 4, pp. 266–274, (2011).

[6] A. Rochdi, O. Kassou, N. Dkhireche, R. Touir, M. El Bakri, M.E. Touhami, M. Sfaira, B. Mernari, B. Hammouti, *Corros. Sci.*, 80 (2014) 442–452.

Partie A

Inhibition de la corrosion et méthodes d'étude en milieu acide chlorhydrique

Chapitre I

L'inhibition de la corrosion

I. Introduction

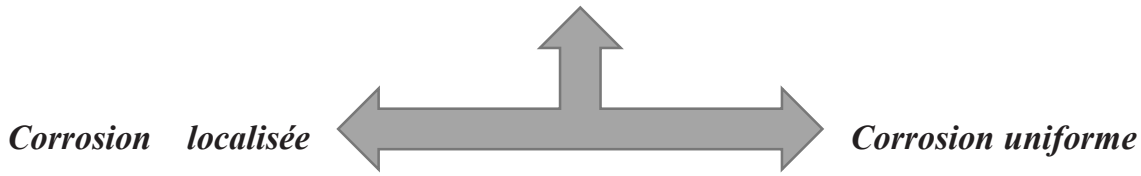
La corrosion peut être définie comme étant une réaction obtenue au contact d'un matériau avec son environnement. Cette dernière peut être due soit à des réactions électrochimiques **[1.2]**, chimiques ou physico-chimiques, qui donnent des produits solides, liquides ou gazeux.

L'étude de la corrosion sous toutes ses formes est l'une des préoccupations majeures de nos civilisations industrielles. En effet, si on prend en compte le coût engendré par les dégradations et le remplacement des équipements hors d'usage, l'impact économique de la corrosion est estimé à 3 % du PIB **[3]**. Pour ces raisons, la maîtrise des processus de dégradation des matériaux s'avère nécessaire du fait qu'il va permettre de réduire, d'un taux important, les coûts d'entretien des installations. Par ailleurs, les conséquences directes ou indirectes de la corrosion peuvent impacter durablement notre environnement et notre santé **[4]**.

Donc une lutte contre la corrosion est nécessaire pour minimiser le coût de la corrosion et protéger la santé humaine.

II. Les types de corrosion

Deux types de corrosion



II.1.Corrosion uniforme

La corrosion uniforme ou généralisée résulte de l'oxydation de tous les atomes constitutifs de la surface du métal qui sont attaqués à la même vitesse sur tous les points du matériau par le milieu corrosif, entraînant une diminution uniforme de l'épaisseur du matériau.

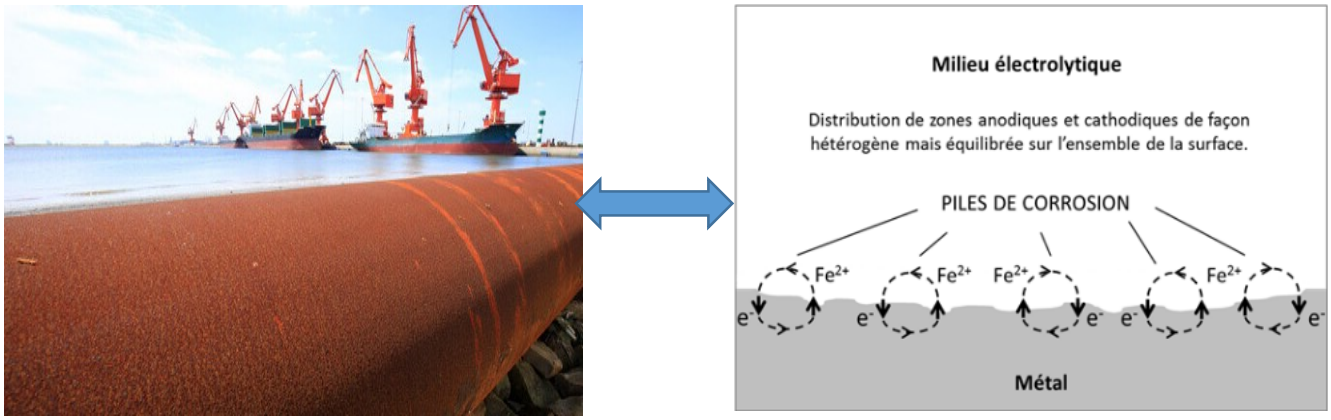


Figure A.I.1 : principe de la corrosion uniforme de l'acier

II.2.Corrosion localisée

La corrosion qui n'est pas répartie uniformément sur une surface métallique, mais se concentre sur une petite surface, et se déroule en un lieu spécifiquement anodique, est définie comme « corrosion localisée ». Il s'agit donc de la forme la plus grave de la corrosion car elle entraîne des dégradations sous forme de pénétrations profondes. Ce type de corrosion peut prendre plusieurs formes, telles que :

II.2.1.Corrosion par piqûre

La corrosion par piqûre est une forme de corrosion extrêmement localisée qui conduit à la création de petits trous dans le métal. Les piqûres peuvent être provoquées par un petit défaut de surface, une rayure, un changement local de composition, ou par un endommagement du revêtement protecteur **[55]**.

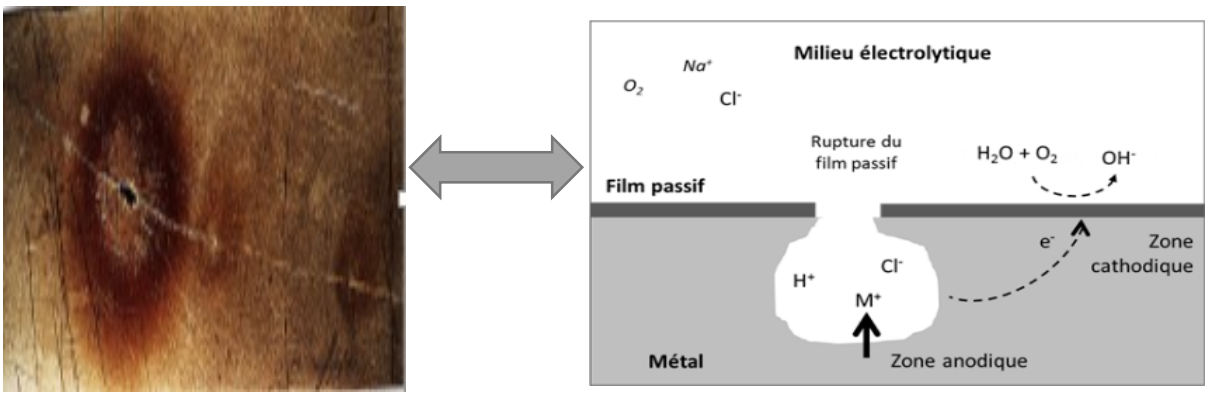


Figure A.I.2 :Principe de la corrosion par piqûre

II.2.2.Corrosion galvanique

La corrosion galvanique est due au couplage entre deux métaux ou alliages de natures différentes dans un environnement corrosif conducteur. On observe

généralement un accroissement de la corrosion de l'alliage le moins noble et une diminution ou suppression de la corrosion de l'alliage le plus noble **[56]**.

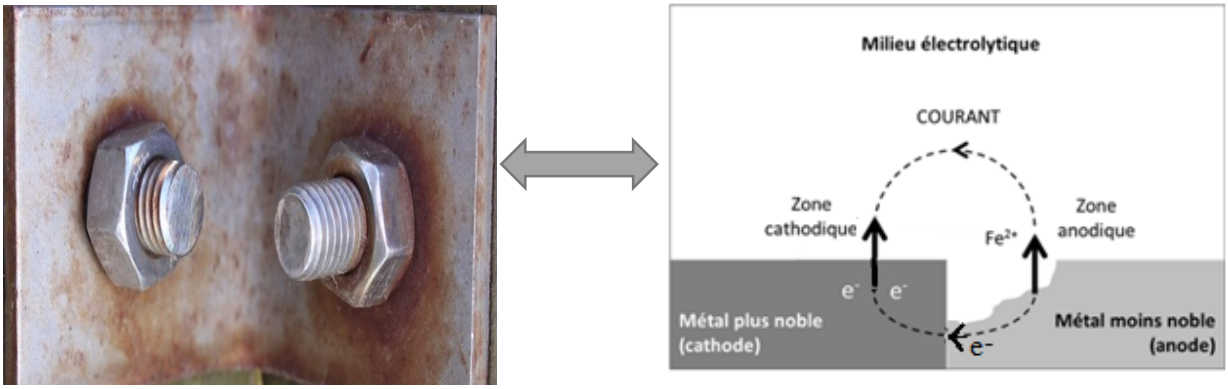


Figure A.I.3 : Principe de la corrosion galvanique

II.2.3.Corrosion intergranulaire

Cette forme de corrosion est la plus sévère, car elle entraine la décohésion locale du matériau en présence de milieux agressifs par une attaque sélective des joints de grains. Le cas le plus fréquent de corrosion intergranulaire pour les aciers inoxydables est consécutif à un traitement thermique à température moyenne (600 à 700° C) pouvant être dû à une opération de soudage et qui provoque une précipitation de carbures de chrome $Cr_{23}C_6$ aux joints de grains. Cette précipitation entraîne dans son voisinage une diminution importante de la teneur en chrome susceptible de former un oxyde passivant.

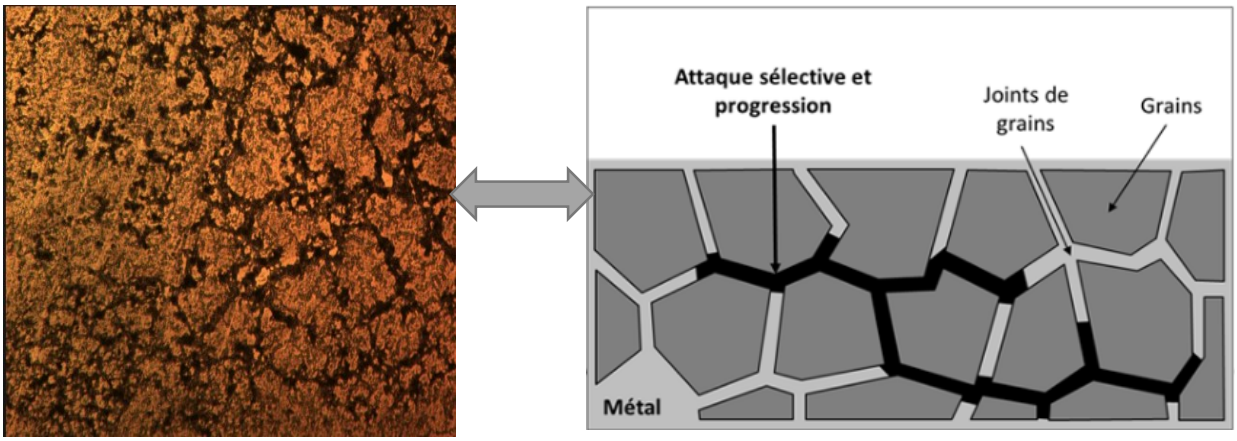


Figure A.I.4 : Principe de la corrosion intergranulaire

II.2.4.Corrosion caverneuse

Cette forme de corrosion est largement favorisée dans les milieux acides, et limitées aux zones confinées (zones de dispositif de cavernes ou d'assemblage métallique) en présence d'un faible volume d'eau. La corrosion caverneuse est souvent

observée dans les soudures d'angle, les raccords entre un tube et une tôle et les serpentins de refroidissement et de chauffage.

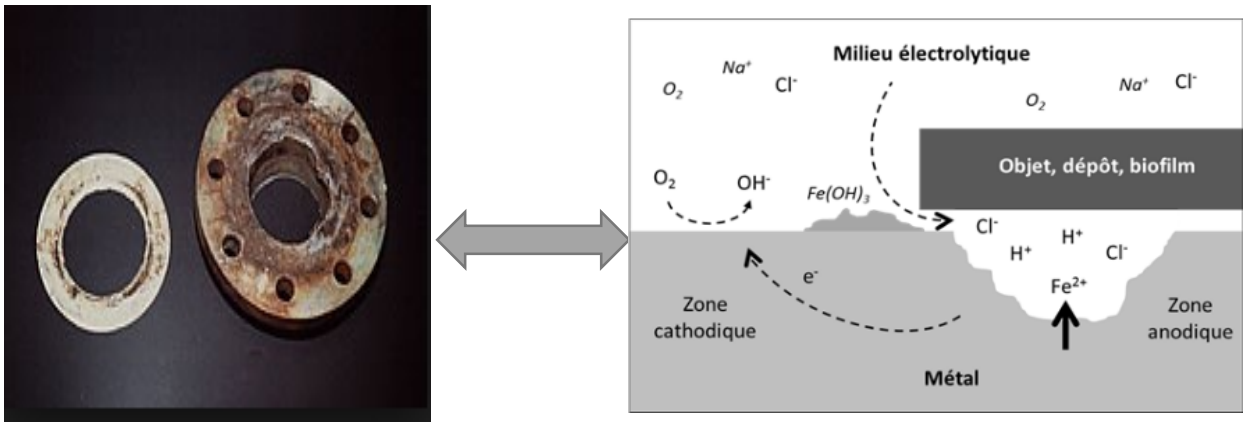


***Figure A.I.5** : Principe de la corrosion caverneuse de l'acier en eau de mer*

II.2.5.Corrosion sélective

Cette forme de corrosion est due à la dissolution sélective d'un composant de l'alliage ce qui conduit à la formation des ports sur la surface du métal, et par conséquent il perd sa résistance.

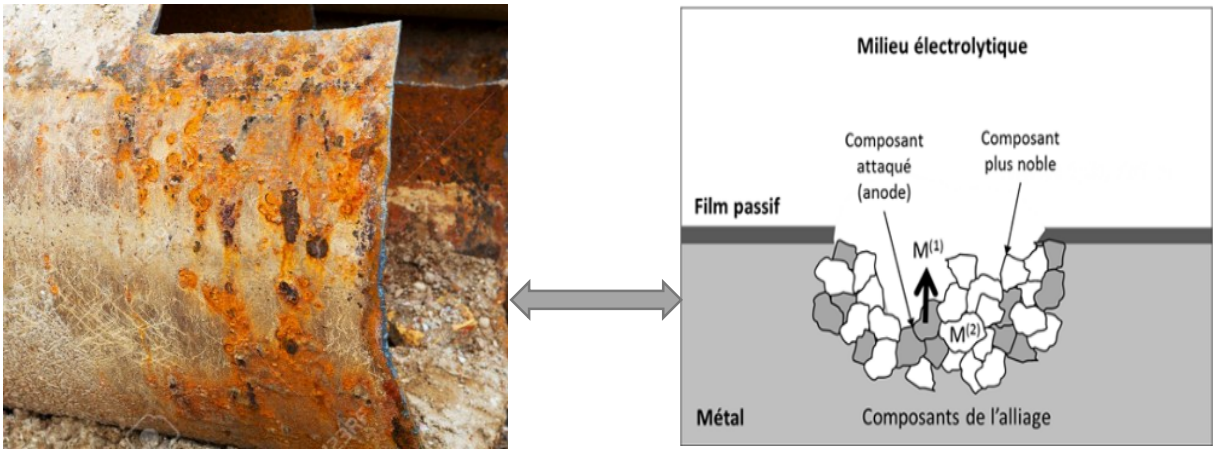


Figure A.I.6 : Principe de la corrosion sélective de l'acier

II.2.6.Corrosion-frottement

La corrosion-frottement concerne les dommages induits sous charge et en présence de deux surfaces métalliques en mouvement relative l'une par rapport à l'autre. Le film protecteur sur les surfaces métalliques est éliminé par le frottement, et expose le métal actif sous l'action corrosive de l'atmosphère.

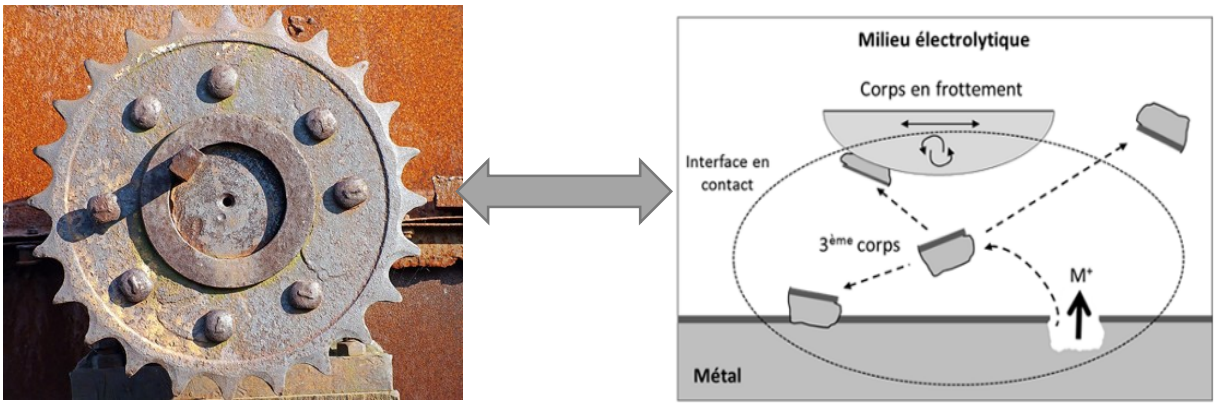


***Figure A.I.7** : principe de la corrosion-frottement*

II.2.7.Corrosion sous contraintes

La corrosion sous contrainte est la fissuration du métal par l'action commune d'un milieu corrosif et d'une contrainte mécanique (force de traction), ce qui diminue la puissance du métal. La composition des alliages et la distribution de formes non homogènes accélèrent la fissuration et joue un rôle important dans la corrosion sous contrainte.

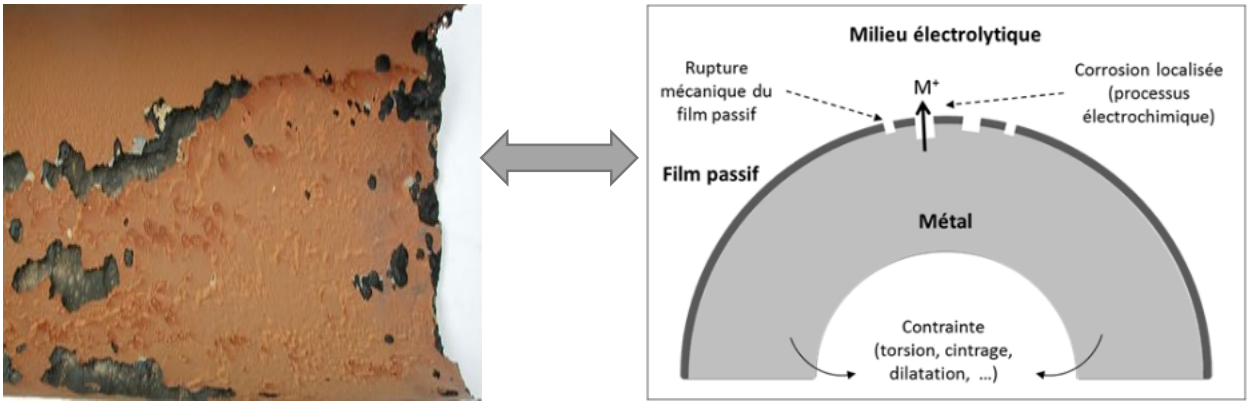


Figure A.I.8 : Principe de la corrosion sous contrainte

III. Protection contre la corrosion

Pour réduire les effets de la corrosion, on peut travailler sur le volet conception des éléments ainsi que sur la protection des surfaces. En effet, il ne suffit pas de trouver un matériau qui résiste bien au milieu corrosif, mais il faut prendre en compte aussi toutes les interactions électrochimiques, mécaniques et physiques prévisibles, qui pourraient influencer le comportement du système métal-milieu **[5].** A ce titre, trois méthodes principales peuvent être utilisées pour empêcher la corrosion des métaux.

III.1. Protection par revêtement

La science des matériaux a consacré énormément de temps pour l'étude de la protection contre la corrosion par revêtement **[12-15]**, mais cette technique présente beaucoup d'inconvénients et risques sur la santé publique. En effet, le chrome hexavalent utilisé dans les revêtements est très toxique et cancérigène. Pour toutes ces raisons, la réglementation régissant à la fois les problèmes et les préoccupations de la santé humaine, a imposé de sévères restrictions sur l'utilisation de composés dangereux, tels que les COV (composés organiques volatils), les HAP (Les hydrocarbures aromatiques polycycliques) ainsi qu'à l'utilisation de Cr (chrome VI).

♦ ***Revêtements métalliques***

Les revêtements métalliques présentent beaucoup d'avantages économiques, technologiques et environnementaux, avec une large gamme de possibilités de fabrication. Leur principe repose sur la protection de l'acier, par une couche du zinc ou d'alliage de zinc-aluminium, et celle de l'environnement corrosif par l'un des effets suivants :

- l'effet barrière : le revêtement isole l'acier de l'environnement corrosif ;
- la protection cathodique : l'acier, exposé à l'endroit des zones non revêtues, est protégé par la dissolution du revêtement à proximité qui se corrode préférentiellement à la place d'acier.

♦ ***Revêtements organiques (non métallique)***

Dans ce type de revêtement, une barrière est constituée entre le milieu agressif et le substrat métallique. Le moyen utilisé pour cette finalité est principalement la peinture, puisqu'elle assure une protection de longue durée. Par cette méthode, la protection contre la corrosion est obtenue soit :

- par passivation de la surface en utilisant des peintures auxquelles on ajoute des pigments peu solubles ;
- par formation de complexes avec les ions ferreux et ferriques.

III.2. Protection électrochimique

Cette méthode est principalement utilisée dans le cas des lourdes structures en acier, comme les plates-formes de forages pétroliers en mer, les bateaux, les installations chimiques ainsi que les conduites enterrées.

Le principe de cette méthode se base sur la variation des propriétés électrochimiques du métal induites sous l'effet d'un courant de polarisation, qui peut être soit cathodique ou anodique.

- ***Protection cathodique***

-Protection cathodique par anode sacrificielle : dans cette méthode, le métal à protéger est connecté électriquement à un autre métal qui est plus réactif dans le milieu corrosif, ce dernier subit une oxydation et protègera le premier métal de la corrosion.

-Protection cathodique par courant imposé : le métal à protéger est relié au pôle négatif d'un générateur de tension continue et le pôle positif étant relié à une électrode sacrificielle ou inerte, placée dans le même milieu électrolytique. La tension est fixée à une valeur telle que le potentiel du métal à protéger correspond au domaine d'immunité du métal.

- ***Protection anodique***

Le métal pourra être protégé par élévation de son potentiel dans le domaine de passivation. Cette technique a été utilisée dans l'industrie avec succès pour réduire la corrosion des aciers en contact avec l'acide sulfurique, et avec des solutions aqueuses de fertilisants contenant l'ammoniac et du nitrate d'ammonium à des températures élevées.

III.3. Protection par les inhibiteurs

III.3.1. Définition et propriétés

Un inhibiteur de corrosion est défini par la « *National Association of Corrosion Engineers* » (NACE) comme étant un composé chimique qui, ajouté à faible concentration au milieu corrosif, ralentit ou « stoppe » le processus de corrosion du métal en contact avec ce milieu **[5]**.

Si un inhibiteur satisfait un certain nombre de critères, il est qualifié d'efficace. Il doit à ce titre :

- Respecter les normes de non-toxicité et réduire la vitesse de corrosion du métal sans affecter les propriétés physico-chimiques du milieu ou du métal.
- Être peu onéreux, efficace et à faible concentration, soluble et dispersible dans le milieu, et stable aux températures d'utilisation et en présence des autres constituants du milieu, en particulier avec les oxydants.

III.3.2. Classification des inhibiteurs

D'une manière générale, il y a plusieurs facteurs de classification des inhibiteurs, notamment :

- Le milieu environnant l'acier : neutre, acide ou basique ;
- Les mécanismes d'interface et de mode d'action : ils peuvent s'adsorber chimiquement ou électrostatiquement, ou bien former une couche protectrice à la surface du métal ;
- La nature chimique d'inhibiteur : minérale ou organique ;
- Les mécanismes d'action électrochimique : l'action sur les réactions de corrosion dans les zones anodiques, cathodiques ou les deux (inhibiteurs anodiques, cathodiques ou mixtes).

- ***Nature des molécules de l'inhibiteur***

- ***Les inhibiteurs minéraux***

Les molécules minérales sont des inhibiteurs dont la molécule de base ne comprend pas l'atome de carbone. Ils sont utilisés le plus souvent en milieu proche de la neutralité, en milieu alcalin, et plus rarement en milieu acide **[7]**. Ces composés minéraux se dissocient en solution et se sont souvent les anions et les cations (produits de dissociation) qui assurent le phénomène d'inhibition. Les anions inhibiteurs sont essentiellement les oxo-anions du type XO_4^{n-} comme les chromates, les phosphates, les molybdates… **[8]**. Les principaux cations sont Ca^{2+} et Zn^{2+} et ceux qui forment des sels insolubles avec certains anions comme l'hydroxyle OH^-. Puisque la plupart des produits minéraux utilisés comme inhibiteurs de corrosion présentent un effet néfaste pour l'environnement, leur nombre est en train de se restreindre actuellement.

- ***Les inhibiteurs organiques***

Actuellement l'utilisation des molécules organiques comme inhibiteur de corrosion est préférée à celle d'inhibiteurs inorganiques essentiellement pour des raisons

d'écotoxicité. Leur action inhibitrice est liée à la formation (par adsorption) d'une barrière plus ou moins continue, mais d'épaisseur finie, qui empêche l'accès de la solution au métal. Ces molécules possèdent au moins un hétéroatome servant de centre actif pour leur fixation sur le métal tel que l'azote (amines, amides, imidazolines, triazoles…), l'oxygène (alcools acétyléniques, carboxylates, oxadiazoles…), le soufre (dérivé de la thiourée, mercaptans, sulfoxydes, thiazoles…) ou le phosphore (phosphonates). L'une des raisons des limitations de l'utilisation de ces produits peut être l'élévation de la température, les molécules organiques étant souvent instables à la haute température **[16-17]**.

III.4. Mécanismes d'action électrochimique

Les types d'inhibiteurs relatifs au mécanisme d'action électrochimique sont : les inhibiteurs anodiques, les inhibiteurs cathodiques et les inhibiteurs mixtes qui regroupent les deux premières propriétés. Le principe de l'inhibiteur de corrosion consiste à former une couche qui joue le rôle de barrière sur la surface métallique dont le rôle est de modifier les réactions électrochimiques **[19]** en bloquant soit :

- les sites anodiques (siège de l'oxydation du métal)

$$M \longrightarrow M^{n+} + ne^-$$

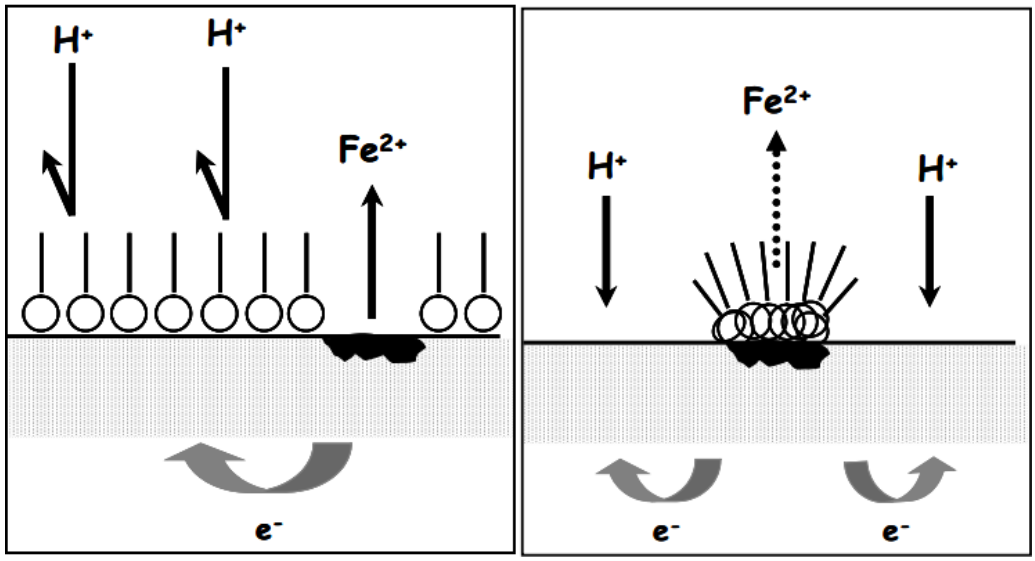
- les sites cathodiques

Siège de la réduction de l'oxygène en milieu acide aéré

$$O_2 + 4H^+ + 4e^- \longrightarrow 2H_2O$$

Siège de la réduction du proton H+ en milieu acide non aéré.

$$H^+ + e^- \longrightarrow 1/2H_2$$



A **B**

Figure A.I.9 : Formation des couches barrières (A) cathodiques et (B) anodiques interférant avec les réactions électrochimiques [14], dans le cas d'une étude en milieu acide.

Les inhibiteurs anodiques doivent être utilisés avec précaution. En effet, il faut éviter d'altérer par une rayure ou une dissolution le film protecteur, et il faut également utiliser une quantité suffisante d'inhibiteur en restaurant le film protecteur afin d'éviter la corrosion en piqûre profonde de la partie exposée, ce qui constitue un phénomène à ne pas négliger ; car même que l'attaque se limite à des trous très localisés, celle-ci progresse très rapidement en profondeur, tout en conservant le reste de la surface intact.

III.5 Mécanismes d'action interfaciale

Ce mode de classement des inhibiteurs les différencie à partir de leur mode de fixation sur la surface métallique. Les inhibiteurs d'interface sont plutôt observés en milieu acide, en formant des films mono ou bidimensionnels de molécules par adsorptions à la surface du métal, alors que les inhibiteurs d'interphase sont spécifiques aux milieux neutres ou alcalins, en formant des films tridimensionnels qui intègrent les produits de dissolution du substrat **[6]**.

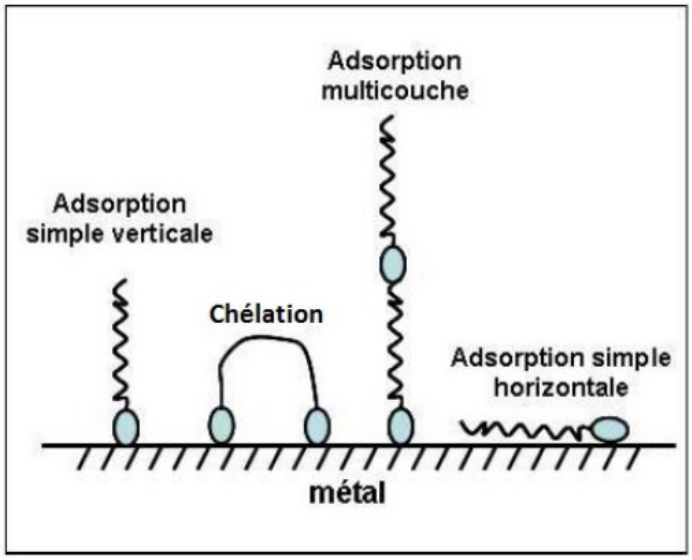


***Figure A.I.10** : Représentation schématique des modes d'adsorption de molécules organiques inhibitrices sur une surface métallique.*

L'adsorption est un phénomène de surface universel car toute surface est constituée d'atomes n'ayant pas toutes leurs liaisons chimiques satisfaites. Cette surface a donc tendance à combler ce manque en captant les atomes et les molécules se trouvant à proximité. Deux types d'adsorption peuvent être distingués : la physisorption (formation de liaisons faibles) et la chimisorption **[9]**.

Adsorption physique

Appelée aussi physisorption, elle conserve l'identité des molécules adsorbées ; trois types de forces sont à distinguer : les forces de dispersion (Van der Waals, London) toujours présentes, les forces polaires résultant de la présence de champs électriques, et les liaisons hydrogènes dues aux groupements hydroxyle ou aminés. Naturellement, il faut que l'inhibiteur porte en soi une charge globale : ion positif, ion négatif, ou molécule dipolaire. La force de l'adsorption électrostatique sera fonction de la différence entre les charges portées par l'inhibiteur d'une part, et par la surface métallique d'autre part (qMe). Cette dernière est elle-même fonction de la différence entre le potentiel de corrosion du métal (E_{corr}) et son potentiel de charge nulle dans le milieu corrosif considéré (Ezc)**[10]**.

Adsorption chimique

Appelée aussi chimisorption, elle conduit à une efficacité de l'inhibiteur plus importante que celle de la physisorption. Il fait intervenir la mise en commun d'électrons

entre la partie polaire de la molécule inhibitrice et la surface métallique, ce qui engendre la formation de liaisons chimiques plus stables parce qu'il est basé sur des énergies de liaison plus importantes **[14]**.

Il est évident que le transfert des électrons sera favorisé par la présence d'électrons libres comme ceux que l'on trouve dans les anions, dans les molécules neutres contenant une paire d'électrons libres ou dans les systèmes d'électrons π**[18]** associés à des doubles ou multiples liaisons ou à des cycles aromatiques.

Dans le cas d'un inhibiteur organique, le transfert d'électrons se fait par l'intermédiaire des orbitales ayant des électrons faiblement liés. En effet, l'efficacité inhibitrice augmente pour une série homologue de composés organiques dans le sens suivant : O<N<S<Se<P **[20]**.

D'autres facteurs influencent souvent l'adsorption des molécules organiques, telle que la structure moléculaire, et plus particulièrement l'effet stérique.

IV. Inhibition de la corrosion par les composés organiques en milieu acide

Quand il s'agit d'un milieu acide, on utilise principalement les molécules organiques. Que ce soit les molécules aromatiques ou les macromolécules à chaînes linéaires ou branchées **[11, 12].** Ces inhibiteurs s'adsorbent à la surface des métaux afin de diminuer la vitesse de la corrosion avant même qu'elle rentre dans le processus des réactions.

Les inhibiteurs organiques ont 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 -NH2 (amine), -SH (mercapto), -OH (hydroxyle)…, l'inhibiteur se lie à la surface par son groupe fonctionnel, alors que sa partie non polaire, plus volumineuse, bloque partiellement la surface active. Il est à noter que les chélates peuvent être formés à la surface du métal, lorsque l'inhibiteur organique contient plus d'un groupement fonctionnel, pouvant chacun former des liaisons avec les atomes du métal **[13].**

IV.1.Les principaux composés organiques utilisés comme inhibiteurs en milieu acide.

Dans l'industrie, les milieux acides sont souvent employés. De nombreuses substances organiques peuvent être utilisées comme inhibiteurs de corrosion dans ces

milieux et leur choix dépendent de la nature de l'acide et du métal, de la température, et de la vitesse de circulation etc. Il existe trois classes de composés qui servent à inhiber la corrosion en milieu acide.

IV.1.1. Composés organiques oxygénés

Les composés organiques dont le centre actif responsable des propriétés inhibitrices est l'oxygène, sont peu nombreux par rapport aux composés azotés ou soufrés.

- **Alcools acétyléniques**

Parmi les alcools acétyléniques on trouve :

* l'alcool propargylique $HC{\equiv}C{-}CH_2OH$
* le butynel-1,4-diol $HOH_2C{-}C{\equiv}C{-}CH_2OH$

Ces inhibiteurs sont plus utilisés **[21.22]** et plus efficaces en milieu HC1 qu'en milieu H_2SO_4, et leurs efficacités augmentent avec la température, par suite de la formation d'un film de polymères (film protecteur), catalysée par le fer. En revanche, les anions halogénures (I, F, Cl) peuvent jouer un rôle favorable dans l'efficacité des alcools acétyléniques, surtout en milieu sulfurique **[23]**.

- **Acides carboxyliques et carboxylates**

Le benzoate de sodium $C_6H_5{-}COONa$ est l'inhibiteur le plus simple et le mieux connu de ce type, utilisé depuis des décennies et qui ont montré leur efficacité vis-à-vis de la corrosion des aciers ordinaires **[24]**. Il a l'avantage de n'être pas dangereux (corrosion localisée) s'il est utilisé à très faible concentration. Les carboxylates sont des inhibiteurs des aciers, à condition que leur pKa soit supérieur à 4. Les sébaçates $[(C_2H_8)_8\text{-}(COO{-})_2]$ protègent bien l'acier et la fonte **[25,26]**. Les travaux de Suzuki **[27]** ont précisé le rôle essentiel joué par l'acide carboxylique. Celui-ci réagit avec les ions ferriques pour former une couche précipitée fine et dense d'un complexe partiellement soluble à la surface métallique.

IV.1.2. Composés organiques soufrés

Ces composés sont généralement d'une utilisation moins courante que les composés oxygénés, et peuvent être efficaces à une température élevée, mais leur utilisation en milieu acide peut provoquer la décomposition et la fragilisation des aciers, particulièrement par la formation de sulfure d'hydrogène (H_2S) favorisant la pénétration

d'hydrogène. Alors que leur utilisation en milieu sulfurique a montré une meilleure efficacité inhibitrice qui atteint jusqu'à 90% pour des concentrations égales à 10^{-3} M **[28-29]**.

Every et al **[30]** ont montré qu'un composé contenant de l'azote et du soufre serait meilleur qu'un composé contenant seulement de l'azote ou du soufre.

Les produits soufrés les plus connus sont les dérivés de la thiourée ($H_2N—CS—NH_2$) **[31]**. Sont également utilisés :

- Les sulfoxydes (*RR*'SO) **[32]**.
- Les composés sulfoniums (*RR'R''*S) **[33]**.
- Les mercaptans (*R*S*R*') **[34]**.
- Les thiazoles (C_3H_3NS) **[35]**.
- Les thiocyanates (*R*SCN) **[36]**.

IV.1.3. Composés organiques azotés

D'une façon générale, les composés azotés sont d'une utilisation plus importante que les précédents, et permet d'éviter la dissolution de l'acier en milieu acide. On peut citer :

- les alkylamines (avec des squelettes de 10 à 12 carbones) **[37]**.
- arylamines (aniline et ses dérivés nitrées.) **[38]**.
- diamines (avec des squelettes de 6 à 12 carbones) **[39]**.
- Amines secondaires (R_1R_2NH).
- Amines tertiaires ($R_1R_2R_3N$).
- Hétérocycles azotés aromatiques.
- Les pyridines.

En plus de leur adsorption à la surface des métaux, les composés azotés peuvent avoir d'autres effets, comme :

-l'alcalinisation ou la neutralisation du milieu corrosif : car la plupart des amines ont des propriétés de faible base qui permettent d'abaisser l'activité des protons de la solution corrosive **[40]**.

-l'Hydrophobisation de la surface du métal : l'adsorption de l'inhibiteur se fait par l'extrémité de la molécule, l'extrémité hydrophobe libre étant celle de la chaîne

aliphatique. Il est possible de définir un coefficient d'hydrophobie pour chaque centre actif ou pour une molécule inhibitrice dans son ensemble, à partir du coefficient de partage de cette molécule entre deux phases, l'une aqueuse, l'autre organique **[41].** Nous avons montré qu'il existe, pour certains inhibiteurs, une relation entre le coefficient d'hydrophobie et l'efficacité inhibitrice **[42].**

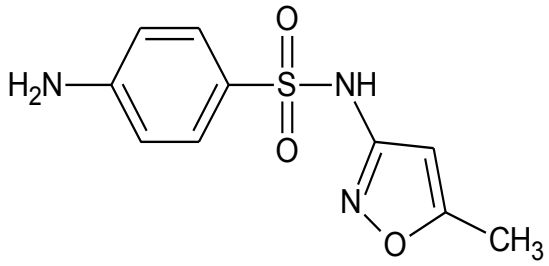
-Action filmante à la surface du métal : cette action est caractéristique des amines à longue chaîne carbonée (C16 ou C18). L'ancrage sur la surface métallique se fait par l'intermédiaire du ou des atomes d'azote de la molécule. L'extrémité non adsorbée sur le métal peut adsorber à son tour des molécules d'hydrocarbures, provoquant un accroissement de l'épaisseur de la barrière hydrophobe.

En général, il existe une longueur optimale de la chaîne aliphatique en relation avec l'efficacité inhibitrice de la molécule **[43].** En effet, il a été montré que l'allongement de la chaîne entraîne une amélioration du pouvoir filmant de l'amine, mais tend à gêner les possibilités d'adsorption pour des raisons d'encombrement stérique. Elle tend également vers des composés de moins en moins solubles (paraffines par exemple).

V. Inhibition de la corrosion par les hétérocycles

V.1.Inhibition par les oxazolines

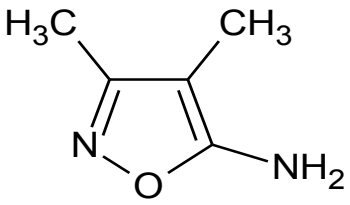
Le sulfaméthо-isoxazole **(1)** a été testé en tant qu'inhibiteur de corrosion pour l'acier doux dans une solution de HCl 1 M en utilisant des méthodes de polarisation potentiodynamique et de perte de poids **[44]**. Les résultats ont montré que le sulfaméthо-isoxazole est un inhibiteur efficace de l'acier doux dans ce milieu.



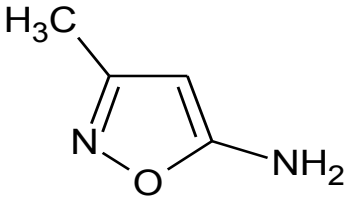
(1)

Stupnisek-Lisac et Z. Ademovic **[45]** ont étudié les effets d'inhibition de la 3,4-diméthyl-5-amino-isooxazole (**2**), le 3-méthyl-5-amino-isooxazole (**3**), et le 4-méthyl-5-oxazole-

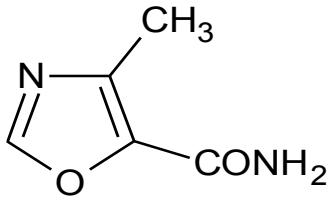
carboxamide (**29**) sur le fer en milieu chlorhydrique à 20 °C et en milieu sulfurique da ns un domaine de température de 20 à 60 °C. Ces oxazoles sont efficaces dans les deux milieux, mais la meilleure efficacité a été trouvée en milieu HCl.



(2)

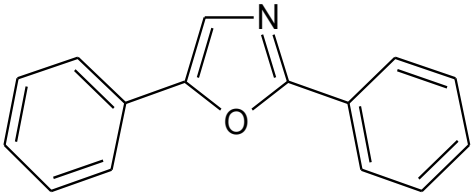


(3)

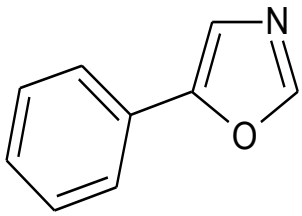


(4)

En 1987, Henson et al. **[46]** ont réalisé une étude comparative sur l'effet d'inhibition de la corrosion d'acier en milieu acide par le 2,5-diphenyloxazole**(5)** et le phenyloxazole**(6)**. Les résultats obtenus ont montré que la corrosion des métaux en contact avec les fluides corrosifs est efficacement inhibée par l'ajout des deux composés mais de préférence le 2,5-diphényloxazole.

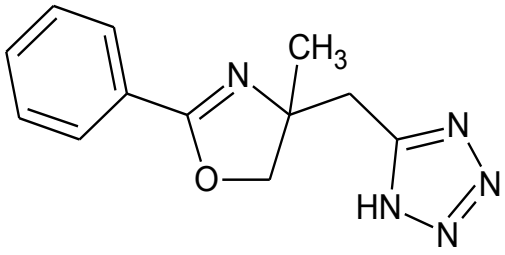


(5)



(6)

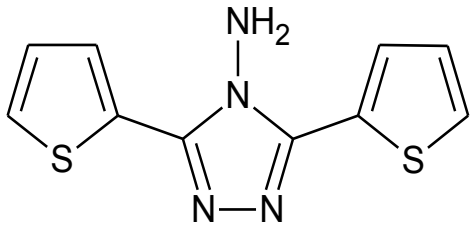
L'effet synergique causé par les ions molybdates et le biocide sur l'inhibition de la corrosion de l'acier doux et de tartre dans un système d'eau de refroidissement simulé en présence d'une dérivé d'oxazoline, à savoir, la 2-phényl-4-méthyl-4 ((tétrazol-5-yl) méthyl) oxazoline **(7)** a été étudié par Labriti et al. **[47]**. Les résultats obtenus montrent que le composé (**7**) inhibe la corrosion dans le milieu considéré.



(7)

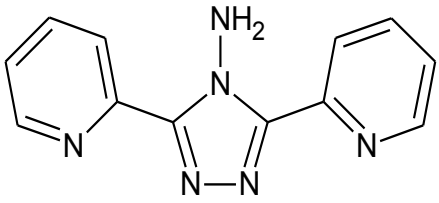
V.2.Inhibition par les triazoles

Bentiss et al. **[48]** ont montré le pouvoir inhibiteur du 3.5-bis (2-thienyl)-4-amino-1, 2,4-triazole sur la corrosion de l'acier dans le milieu chlorhydrique 1M et sulfurique 0.5M. Ce composé était un très bon inhibiteur dans HCl 1 M que dans H_2SO_4 0,5 M et des efficacités d'inhibition allant jusqu'à 99% et 80% ont été respectivement obtenues dans HCl 1 M et H_2SO_4 0,5 M.

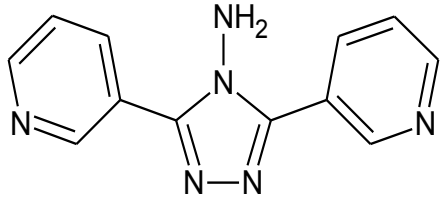


(1)

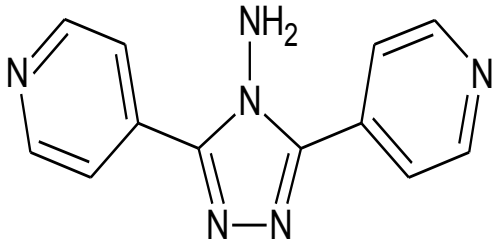
L'inhibition de la corrosion de l'acier doux dans l'acide perchlorique molaire par les 3,5-bis (pyridyl-2) -4-amino-1,2,4-triazole**(2)**, 3,5-bis (3-pyridyl) -4-amino-1,2,4-triazole**(3)** et 3,5-bis (pyridyl-4) -4-amino-1,2,4-triazole**(4)**,à était étudié par Lebrini et al.**[49].** Des efficacités de protection de 95% et 92% ont été obtenu avec **(3)** et **(4)**, respectivement ; tandis que le**(2)** n'a atteint que 65%.



(2)



(3)



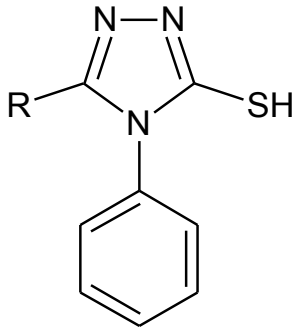
(4)

L'influence du 4-phényl-5-undécyl-4H- [1,2,4] triazole-3-thiol **(5)**, le 5-Heptadec-8-ényl-4-phényl-4H-1,2,4-triazole-3-thiol **(6)** et le 5-déc-9-ényl-4-phényl-

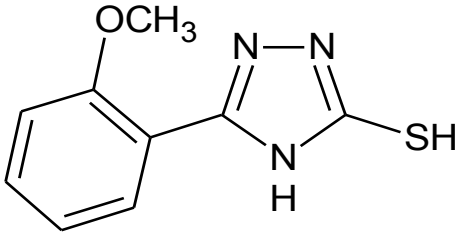
4H-1,2,4-triazole-3-thiol **(7)** sur la corrosion de l'acier doux dans de l'acide chlorhydrique 1 M (HCl) et de l'acide sulfurique 0,5 M (H2SO4) a été étudiée par QURAISHI et al **[50]**. Tous les composés ont montré une bonne efficacité d'inhibition dans les deux acides.

(5): R= $(CH_2)_{10}$—CH_3 **(6)**: R= (CH2)7—CH═CH—(CH2)7—CH

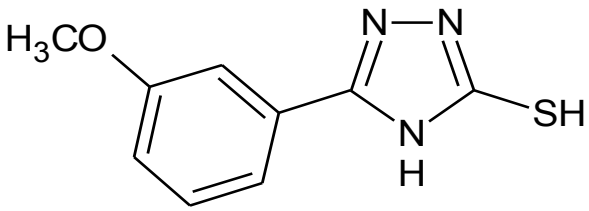
(7) : R= (CH2)8—CH═CH2



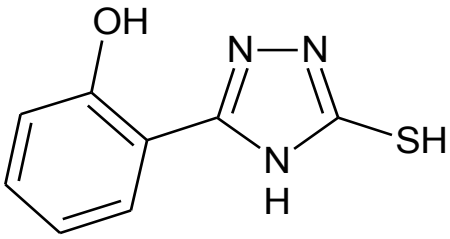
Ouici et al. **[51]** ont synthétisé et étudié l'efficacité inhibitrice de 5-(2-methoxyphenyl)-4*H*-1, 2, 4-triazole-3-thiol **(8)**, 5-(3-methoxyphenyl)-4H-1, 2,4-triazole-3-thiol **(9)** et 2-(5-sulfanyl-4*H*-1, 2,4-triazol-3-yl) phénol **(10)**. Le pouvoir inhibiteur de ces derniers suit l'ordre suivant : **(8)> (9)> (10)**.



(8)



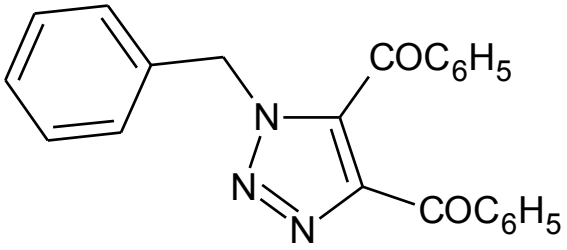
(9)



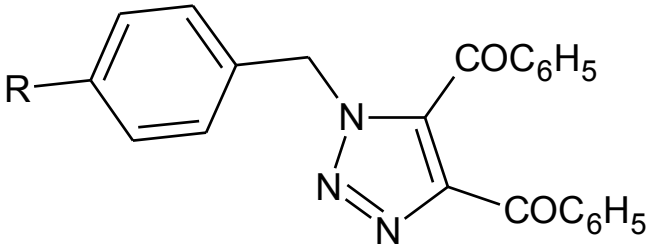
(10)

Abdennabi et al. **[52]** ont examiné l'effet de 1-benzyl-1-H-4,5-dibenzoyl-1, 2,3-triazol **(11)** sur l'inhibition de la corrosion d'acier en milieu HCl 1M. Ce composé a montré une efficacité inhibitrice supérieure à 95%. Les mêmes auteurs ont montré aussi

que la substitution du groupement benzyle dans le composé **(12)** évolue l'efficacité inhibitrice selon l'ordre suivant : H>Br>CH_3>NO_2.



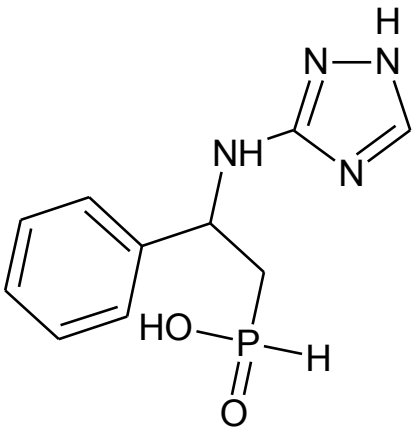
(11)



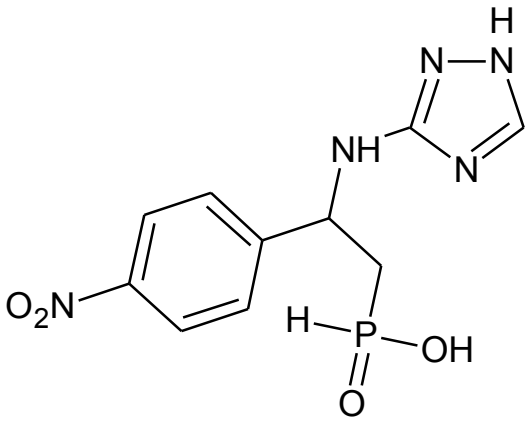
R= Br, CH_3, NO_2

(12)

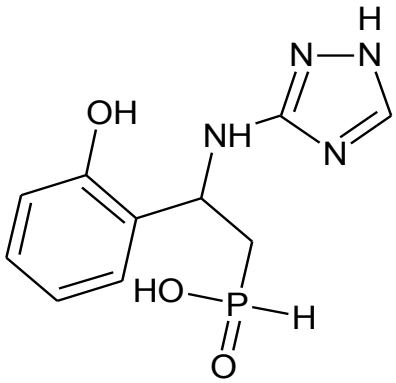
Des dérivés de triazole ont été synthétisés et évalués en tant qu'inhibiteurs de corrosion pour l'acier doux en milieu aqueux par Ramesh et al. **[53]**. Tous les produits condensés ont montré une bonne efficacité d'inhibition. Le composé **(15)** s'avère être le meilleur inhibiteur de corrosion comparé aux autres composés.



(13)

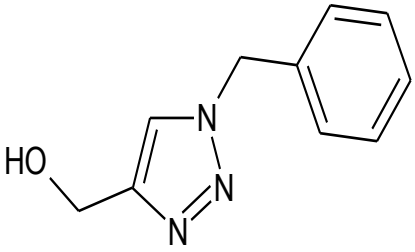


(14)

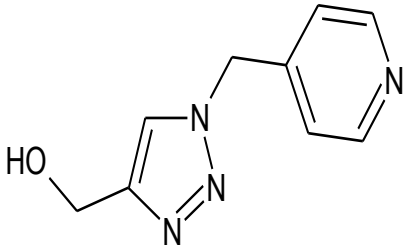


(15)

Le (1-benzyl-1H-1, 2, 3-triazol-4-yl) méthanol **(16)** et le 1- (pyridin-4-ylméthyl) -1H-1,2, 3-triazol-4-yl-méthanol **(17)** ont été synthétisés et étudiés en tant qu'inhibiteurs de l'acier doux dans HCl 1M par Qi Ma et al. **[54]** il a été constaté que **(17)** fonctionnait comme inhibiteurs plus efficaces que **(16)**.



(16)



(17)

Beaucoup d'efforts ont été consacrés récemment au développement de ce qu'on appelle les inhibiteurs verts de corrosion, qui sont reconnus être plus respectueux de l'environnement que la majorité des composés actuellement appliqués. A titre d'exemple, une large gamme de substances organiques ont été identifiés comme inhibiteurs de divers métaux contre la corrosion acide. Aussi, l'efficacité d'inhibition de la corrosion des inhibiteurs organiques dépend-elle fortement de leurs propriétés d'adsorption à la surface métallique. Dans le présent travail nous nous sommes intéressés à l'étude et à la compréhension du mécanisme de l'inhibition de la corrosion par cette famille d'inhibiteurs qui présentent l'avantage d'être non toxiques et respectueuse de l'environnement. Notre choix s'est porté sur des dérivés de l'oxazoline et du triazole comme molécules organiques.

Conclusion

Il a été rapporté que l'adsorption est principalement liée à la présence d'électrons π dans les cycles aromatiques et des hétéroatomes dans les structures moléculaires. Par conséquent, les composés organiques contenant des atomes d'azote, de soufre et d'oxygène ont attiré, de plus en plus, l'attention dans les études sur l'inhibition de la corrosion d'acier doux en milieu acide. De nombreux N-hétérocycles à cinq chaînons se sont révélés être de bons inhibiteurs de la corrosion pour la protection de divers métaux et alliages, qui comportent principalement des oxazoles et des triazoles. En effet, ces composés potentiels peuvent être facilement préparés via la réaction de cycloaddition.

[1] J.L. CROLET, G. BERANGER, *Tech. Ing. Mater. Métalliques, (1998).*

[2] C.D. Fernández-Solis, A. Vimalanandan, A. Altin, J.S. Mondragón-Ochoa, K. Kreth, P. Keil, A. Erbe, Lang, Y. Liu (Eds.), *Soft Matter Aqueous Interfaces, Springer International Publishing, Cham, (2016): pp. 29–70.*

[3] R.M. Latanision, *Materiels performance, 26, 9(1987).*

[4] B. F. Brown, *National Bureau of Standards Monograph 156, Washington, DC. (1977).*

[5] AM. Al-Mayof., AK. Al-Ammery, AA .Al-Suhybani, *Corrosion 57 (2001) 614*.

[6] N.Tsuji, K.Nozawa, *Corros.Sci., 42,1523(2000).*

[7] E.E.F. El-Sherbini, *Corros.Sci. 48 (2006) 1093*.

[8] I.L. Rozenfeld, *Corrosion Inhibitors, McGraw-Hill, (1981).*

[9] J.G.N.Thomas, *5th European Symposium on Corrosion Inhibitors, Ann. Univ. Ferrara, Italy, (1980)453.*

[10] L.I. Antropov, *IST International Congress on Metallic Corrosion, Butterworths, London, (1962)147.*

[11] B. Sathianandhan, K. Ralahrishnan, N. Subramyan, Br. *Corros. J., 5, 270 (1970).*

[12] A. Lgamri Thèse de doctorat, Faculté des Sciences de Rabat, N°d'ordre : 1877 (2000).

[13] D. C. Zocher, *Mater. Perform, 15, 33 (1976).*

[14] L.I.Antropov,*Corros.Sci.7(1967)607*.

[15] J.H Osborne, *Prog Org. Coat. 41, 280-286 (2001).*

[16] E. Garcia-Ochoa, S.J. Guzmán-Jiménez, J. Guadalupe Hernández, Thangarasu Pandiyan, M. Vásquez-Pérez, Julián Cruz-Borbolla, *Journal of Molecular Structure, 1119, 314–324 (2016).*

[17] K.K. Anupama, K. Ramya, A. Joseph, *Journal of Molecular Liquids, 216, 146-155 (2016).*

[18] N.Hackerman, A.C.Makrides, J.of *Ind.And Eng.Chem.46 (1954)523*.

[19] E. Schaschl, *Ed. By C.C. Nahan, NACE, Houston, (1973) p. 28.*

[20] K. Aramaki, H. Nishihara, *6th European Symposium on Corrosion Inhibitors, Ann.Univ.FerraraIta1y,(1985)67.* ²

[21] K.D. Allabergenov, F.K. Kurbanov, A.B. Kuchkarov, S.A. Sarankina, *Dokl. Akad , Nauk Uzb. SSR.* 11, 41 (1976).

[22] S.F. Kareav, Z.M. Tsalikova, N.I. Podobaev, I.A. Shikhiev, *Korroziya Zashchita Neftegazovoi Promyshlennosti*, 10, 3 (1974).

[23] T. Dzhurakulov, A.B. Kuchkarov, F.K. Kurbanov, K.A. Agzamov, Tr. Tashk. *Politekh. Inst., 90, 51 (1972).*

[24] S. Turgoose, Proc. *6 the European Symposium on Corrosion Inhibitors, Ann. Uni v. Ferrara, Italy, N. S., Sez. V, Suppl. N. 5, (1985), p. 1041.*

[25] K. Aramaki, N. Hackerman, Proc. Of 6thEuropean Symposium on Corrosion Inhibitors (6SEIC), *Ann. Univ. Ferrare, N.S., Sez. V. Suppl. N8 (1985) 67.*

[26] K. Suzuki, T. Kouno, E. Sato, T. Murata, *Corrosion, 38 (1982) 384.*

[27] T. Suzuki, H. Nishihara, K. Aramaki, *Corros. Sci., 38 (1996) 1223.*

[28] K. Shekhter, N. Lokhonya, V. Kollot, E. Tamilets, T. Tallin, Politekh. Inst. 542, 9 5 (1983).

[29] A. G. Alshkel, M. Hefny, A. R. Ismail, M. A. Elbasiony, *Corros. Prev. & Cont., 3 4, 155 (1987).*

[30] R. L. Every, O. L. Riggs, *Mat. Prot., 3, 46 (1964).*

[31] G. Schmitt, *Brit. Corr. J., 19, 165 (1984).*

[32] D.D.N Singh, B. Gaur, *Corrosion, 51, 593 (1995).*

[33] W.J. Settineri, W.W. Frenier, J.R. Oswal, *US Patent 3.996.147 (1976).*

[34] A. Balezin, S.M. Belen'kii, Yu P Aronson, N.M. Belen'kaya, *Zashchita Metallv, 4, 385 (1968).*

[35] M.A. Quraishi, M. Wajid Khan, M. Ajmal, S. Muralidharan, S. Iyer Venkatakrish na*, Anti-Corros. Met. Mat., 43, 5 (1996).*

[36] J. Shukla, K.S. Pitre, C.S. Goswami, *J. Electrochem. Soc. Ind., 53, 13 (2004).*

[37] N. Tsuji, K. Nozawa, *Corros. Sci., 42, 1523 (2000).*

[38] A. Penchev, D. Simov, N. Gadzhev, N. Balabanova, V. Anakieva, *Khimiya Indust riya, 59, 164 (1987).*

[39] A. Ouchrif, M. Zegmout, B. Hammouti, A. Dafali, M. Benkaddour, A. Ramda ni, S. Elkadiri, *Prog. Org. Coat., 53, 292 (2005).*

[40] F.M. Donahue, K. Nobe, *J. Electrochem Soc. 112 (1965) 886*.

[41] M.Z.A. Rafiquee, N. Saxena et al, Mater. *Chem. Phys. 107 (2008) 528*.

[42] K. Suzuki, T. Kouno, E. Sato, T. Murata*, Corrosion, 38 (1984) 384*.

[43] A. Dupin P. n De Savignac A. et Lattes A, *Informations Chimie, 169 (1982) 228.*

[44] E. E. El-Sherbini, *Mater. Chem. Phys., 61, 223 (1999).*

[45]E.StupnisekLisac, Z. Ademovic, Proc. *8 European Symposium on Corrosion In hibitors, Ann. Univ. Ferrara, Italy, 1995, p. 257.*

[46] ER Henson, *JG Courtwright - US Patent 4, 663,121, 1987*.

[47] B. Labriti, N. Dkhireche, R. Touir · M. Ebn Touhami ·M. Sfaira · A. El Hallaoui B. Hammouti · A. Alami. *Arab J Sci Eng (2012) 37:1293–1303*.

[48] F. Bentiss, M.Lagrenée, M. Traisnel et J.C. Hornez, *Corros. Sci., 41, 789(1999).*

[49] M. Lebrini, M. Traisnel, M. Lagrenée, B. Mernari, F. Bentiss *Corrosion Science 50 (2008) 473–479.*

[50] M.A. Quraishi, D. Jamal, *J. Appl. Electrochem, 32, 425 (2002).*

[51] H. B. Ouici, O. Benali, Y. Harek, L. Larabi, B. Hammouti, A. Guendouzi, *Res Chem Intermed.,* DOI 10.1007/s11164-012-0821-5.

[52] A.M.S. Abdennabi, A.I. Abdulhadi, S.T. Abuorabi, Corros. Sci., 38, 1791 (199 6).

[53] S. Ramesh, S. Rajeswari *Electrochimica Acta 49 (2004) 811–820*

[54] Ma,Q.,Corrosionscience(2017),http://dx.doi.org/10.1016/j.corsci.2017.09.025.

[55] Pumps & process Magazine issue 65 March (2010), 31.

[56] F.Fritz-Feugeas, Thèse de doctorat d'état, Université Louis Pasteur Strasbourg, (1998).

Chapitre II

Méthodes d'étude en milieu acide chlorhydrique

I. Introduction

L'approche quantique peut être utilisée pour calculer certaines propriétés électroniques des molécules étudiées afin de déterminer clairement si elles peuvent lutter contre la corrosion.

Les techniques d'études et d'analyses chimiques permettent d'extraire (extraction liquide-liquide), d'isoler (chromatographie sur couche mince et la chromatographie sur colonne) et d'identifier (la résonance magnétique nucléaire RMN) les composés organiques étudiés.

Les méthodes expérimentales d'étude d'inhibition de la corrosion d'un système électrochimique métal/solution sont utilisées pour déterminer leur vitesse de corrosion. La performance d'inhibition des composés organiques sur la corrosion de l'acier doux dans une solution de HCl 1M peut être étudiée à différentes concentrations et températures, en utilisant la perte de poids, la polarisation potentiodynamique, la spectroscopie d'impédance et la spectroscopie UV-visible.

II. L'approche quantique

L'approche quantique au niveau théorique B3LYP / 6-31G (d, p) a été utilisée pour calculer certaines propriétés électroniques des molécules organiques étudiées, afin de déterminer la capacité de ces molécules d'inhiber la corrosion de l'acier doux en milieu acide chlorhydrique.

De plus, la réactivité locale, analysée à travers les fonctions de Fukui, détermine l'atome qui sera le principal site d'adsorption.

Des optimisations complètes de la géométrie des dérivés d'oxazoline et de triazole en tant qu'inhibiteurs de la corrosion ont été réalisées moyennent la théorie fonctionnelle de la densité (DFT) utilisant la fonction hybride B3LYP **[1]**. Les calculs à ce niveau de la théorie DFT / B3LYP ont été effectués en utilisant l'ensemble de bases 6-31G (d, p), mis en œuvre dans le progiciel gaussien 09 **[2]**. Dans un premier temps, cette étude a été réalisée en phase gazeuse, ensuite, la théorie du champ de réaction auto-cohérente (SCRF) **[3-4]**, avec le modèle de continuum polarisé (PCM) de Tomasi a été utilisée pour une meilleure approche des résultats expérimentaux obtenus en solution aqueuse **[5]**.

En effet, cette méthode modélise le solvant comme un continuum de constante diélectrique uniforme (e) et définit la cavité dans laquelle le soluté est placé comme une série uniforme de sphères atomiques imbriquées les unes dans les autres. Comme le calcul théorique ne peut représenter l'effet de solution de chlorure d'hydrogène, l'eau a été utilisée pour inclure l'effet du solvant.

Certaines propriétés moléculaires, décrivant la réactivité globale comme : l'énergie de Haute Orbitale Moléculaire Occupé (E_{HOMO}), l'énergie de Basse Orbitale Moléculaire Vacante (E_{LUMO}), et le moment dipolaire (μ), d'autres paramètres tels que l'électronégativité (χ), la dureté globale (η), et le taux de transfert de charge (ΔN) peuvent être calculés suivant plusieurs approches. Selon le théorème de Koopmans **[6]**, le potentiel d'ionisation (I) et l'affinité électronique (A) peuvent être déduits de l'énergie de la Haute Orbitale Moléculaire Occupée (E_{HOMO}) et de l'énergie de la Basse Orbitale Moléculaire Vacante (E_{LUMO}) comme suit :

$$I=-E_{HOMO} \quad \textbf{(1)}$$

$$A=-E_{LUMO} \quad \textbf{(2)}$$

Ensuite, l'électronégativité et la dureté globale ont été évaluées, sur la base de l'approximation des différences finies, sous forme de combinaisons linéaires des valeurs calculées de I et A **[7] :**

$$\chi = \frac{I+A}{2} \quad \textbf{(3)}$$

$$\eta = \frac{I-A}{2} \quad \textbf{(4)}$$

Dans une réaction de deux systèmes possédants des électronégativités différentes, le transfert d'électrons (ΔN) se fera du système de faible électronégativité vers celui ayant une plus grande électronégativité **[8]**. La formule pour calculer le taux de transfert de charge à partir des électronégativités et des duretés des systèmes est la suivante :

$$\Delta N=\frac{\chi_{Fe}-\chi_{inh}}{2(\eta_{Fe}+\eta_{inh})} \quad \textbf{(5)}$$

Sachant que χ_{Fe} et χ_{inh} sont respectivement les valeurs théoriques de l'électronégativité du Fe et de l'inhibiteur, alors que η_{Fe} et η_{inh} sont les valeurs théoriques de la dureté globale du Fe et de l'inhibiteur. La valeur théorique de

l'électronégativité du fer utilisée est $\chi_{Fe} = 4.82eV$ alors que sa dureté globale est η_{Fe} =0eV **[8]**.

La sélectivité locale des inhibiteurs étudiés est déterminée en utilisant les fonctions condensées de Fukui. En cas de réaction contrôlée par le transfert d'électrons, ces descripteurs informent sur les sites moléculaires sur lesquelles des attaques nucléophiles, électrophiles ou radicalaires sont probables.

Pour un système à N électrons, des calculs indépendants sur un seul point sont effectués, au même niveau théorique, pour les systèmes électroniques N + 1 et N - 1. L'analyse de la population naturelle en P_k (N - 1), P_k (N) et P_k (N + 1).

Les indices de Fukui calculés à partir des valeurs de la population de Mulliken, permettent d'identifier les sites préférentiels selon la nature de l'attaque **[9]** :

$\boldsymbol{f_k^+ = P_k(N+1) - P_k(N)}$ Pour l'attaque nucléophile

$\boldsymbol{f_k^- = P_k(N) - P_k(N-1)}$ Pour l'attaque électrophile

$\boldsymbol{f_k^0 = \frac{1}{2}[P_k(N+1) - P_k(N-1)]}$ Pour l'attaque radicalaire

III. Les techniques d'études chimiques

III.1.La technique d'extraction liq-liq

L'extraction liquide–liquide est largement utilisée comme technique de prétraitement pour la séparation et la préconcentration des substances organiques et inorganiques à partir d'échantillons aqueux **[10]**. L'extraction liquide–liquide, basée sur le transfert de substance de l'échantillon aqueux à un solvant non miscible à l'eau, le choix d'une phase d'extraction appropriée est important dans l'extraction liquide – liquide. Le choix final devrait être fait après avoir comparé les différentes propriétés physiques du solvant afin d'obtenir une bonne sensibilité, une précision et une sélectivité.

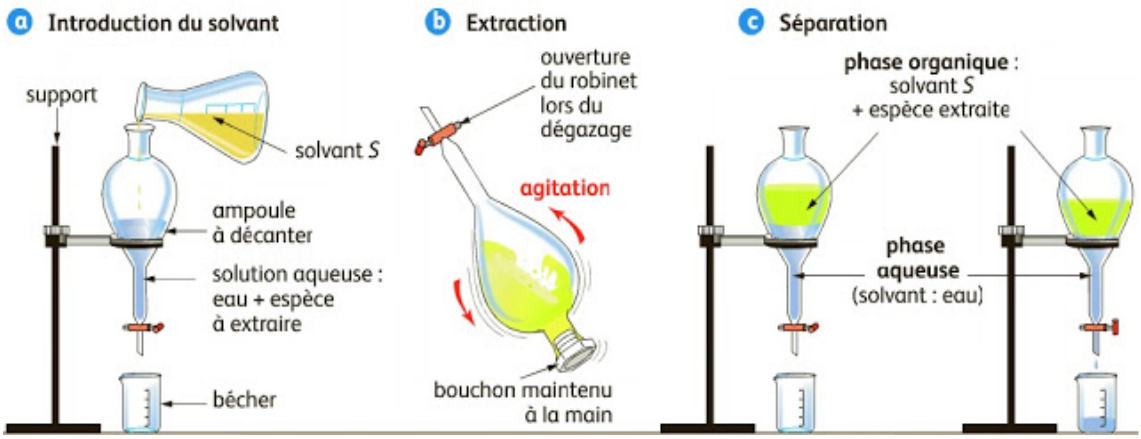


Figure A.II.1 : Les étapes de l'extraction liquide-liquide

III.2.Les techniques chromatographiques

III.2.1.La chromatographie sur couche mince

La chromatographie sur couche mince (CCM) est la plus simple de toutes les méthodes de chromatographie largement utilisées. Souvent effectuée pour séparer des espèces chimiques contenues dans un mélange homogène, elle peut également être utilisée pour le contrôle et le suivi des purifications et des séparations. Un récipient fermé contenant un mélange binaire ou ternaire de solvants (éluant ou phase mobile) **[11-12]**, adapté au type de séparation recherchée, et une plaque revêtue d'une fine couche d'un milieu de sorption (par exemple la silice SiO_2) comme phase stationnaire, sont tout ce qui est nécessaire pour effectuer des séparations et des analyses qualitatives et semi-quantitatives. Avec optimisation des techniques et des matériaux ainsi que pour des instruments commerciaux disponibles, une séparation très efficace et une quantification précise peuvent être obtenues. L'observation des CCM s'effectue en lumière visible et sous UV (254 et 365 nm).

.

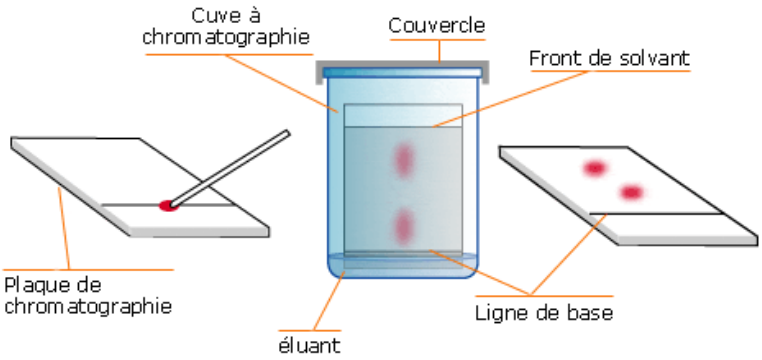


Figure A.II.2 : Etapes de la chromatographie sur couche mince

La plaque CCM a été placée en présence de quelques cristaux d'iodes sous une lampe UV, les dérivés aromatiques s'absorbent dans l'UV et puisque la plaque est fluorescente sous l'UV, toute la plaque apparaît verte sauf les taches des dérivés aromatiques **[13]**.

III.2.2.La chromatographie sur colonne

La chromatographie sur colonne en chimie est une méthode d'analyse quantitative utilisée pour séparer ou purifier un mélange de substances chimiques en ses composés individuels, en se basant sur la différence d'affinité existant entre ces composés. Cette technique est basée sur le même principe que la chromatographie sur couche mince, sauf que cette dernière qualitative permet seulement d'identifier le nombre des composés existant dans un mélange et non pas le séparer ou le purifier. Ainsi, le gel de silice ou d'alumine ne se trouve pas sur une plaque mais dans une colonne.

La chromatographie sur colonne comprend deux phases : une phase mobile et une phase stationnaire. La phase stationnaire (gel de silice ou d'alumine) est solide, et la phase mobile (éluant) est liquide. Le mélange composé se déplace avec la phase mobile à travers la phase stationnaire et chaque composant de l'échantillon ou du mélange composé se sépare à des vitesses différentes en fonction de leurs affinités avec la silice (ou l'alumine) et avec l'éluant.

Le principal avantage de la chromatographie sur colonne est le coût relativement faible, et la disponibilité de la phase stationnaire utilisée dans le processus. Ce dernier empêche la contamination croisée et la dégradation de la phase stationnaire dues au recyclage.

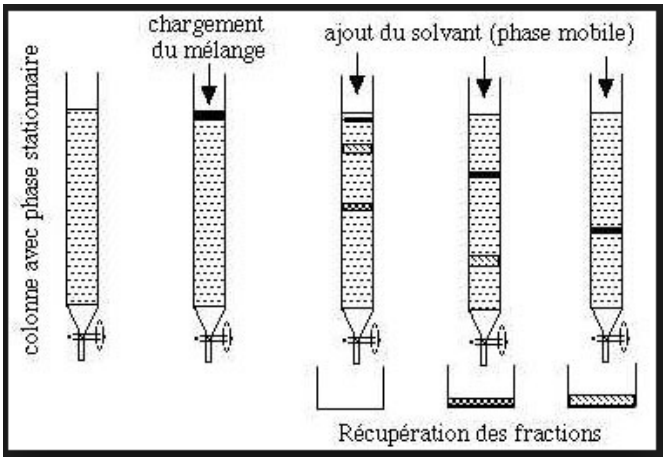


Figure A.II.3 : Etapes de la chromatographie sur colonne

III.3. La technique de spectrométrie de résonance magnétique nucléaire (RMN)

La spectroscopie de résonance magnétique nucléaire (RMN), est une technique spectroscopique permettant d'observer les champs magnétiques locaux autour des noyaux atomiques. L'échantillon est placé dans un champ magnétique et le signal de RMN est produit par excitation des noyaux des atomes avec des ondes radio à la fréquence de résonance, celle-ci est détectée par des récepteurs radio sensibles. Le champ magnétique intramoléculaire autour d'un atome dans une molécule modifie la fréquence de résonance, donnant ainsi accès aux détails de la structure électronique d'une molécule et de ses groupes fonctionnels individuels. Comme les champs sont uniques ou très caractéristiques des composés individuels, dans la pratique de la chimie organique moderne, la spectroscopie RMN est la méthode définitive pour identifier les composés organiques monomoléculaires. Outre l'identification, la spectroscopie RMN fournit des informations détaillées sur la structure, la dynamique, l'état de réaction et l'environnement chimique des molécules. Les types les plus courants de RMN sont la spectroscopie RMN du proton et du carbone 13, mais elle s'applique à tout type d'échantillon contenant des noyaux possédant un spin **[14]**.

Les spectres de RMN sont uniques, bien résolus, analytiquement traitables et souvent hautement prévisibles pour de petites molécules. Différents groupes fonctionnels sont évidemment distinguables, et des groupes fonctionnels identiques avec des différents substituants voisins donnent aussi des signaux distincts.

Les spectres RMN ont été enregistrés sur un appareil Bruker 300 (^{1}H 300 MHz, ^{13}C 75 MHz) avec une sonde BBI 5 mm. Les déplacements chimiques sont exprimés en ppm par rapport au tétraméthylsilane (TMS). Les constantes de couplage sont exprimées en Hertz (Hz). Pour l'expression de la morphologie des signaux, les abréviations suivantes sont utilisées pour exprimer la multiplicité : « s » pour singulet, « d » pour doublet, « t » pour triplet et « m » pour multiplet. Les échantillons ont été solubilisés dans les solvants « $CDCl_3$ ou DMSO ».

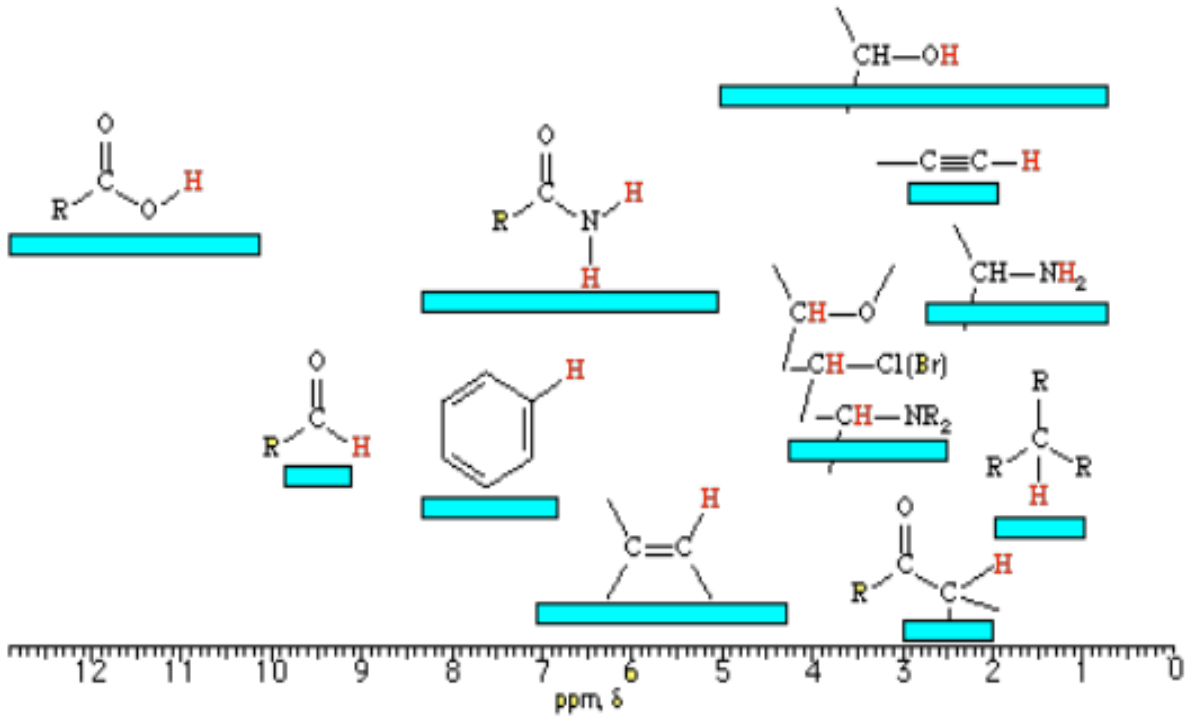


Figure A.II.4 : Déplacement chimique du ^{1}H

IV. Les techniques d'études de la corrosion

IV.1. La méthode gravimétrique (méthode directe)

La méthode gravimétrique (perte de masse) est largement utilisée pour l'évaluation de l'inhibition de la corrosion d'un métal immergé dans une solution corrosive **[15-16]** en déterminant le taux de corrosion et l'efficacité inhibitrice en l'absence et en présence d'un inhibiteur en se basant sur les mesures de perte de masse.

La méthode de perte de masse est une mise en œuvre simple et ne nécessitant pas un appareillage important, mais elle ne permet pas l'approche de tous les mécanismes mis en jeu et les paramètres instantanés lors de la corrosion.

Le matériau testé dans cette étude est un acier doux dont la composition chimique est donnée dans le tableau A.II.1 :

Eléments	***Fe***	***Si***	***C***	***Mn***	***S***	***P***	***Al***
Teneur en%	99.12	0.38	0.21	0.05	0.05	0.09	0.01

Les teneurs en éléments normaux d'élaboration Mn, Si, Cr, Mo, Ni, Al, Cu et W sont relativement faibles (< 5 %). C'est donc un acier non allié.

Cette méthode consiste à mesurer la perte de masse Δm (exprimée en mg) des échantillons de surface S (exprimée en cm^2) pendant le temps d'immersion t (exprimé en h) de l'échantillon dans une solution corrosive, ces paramètres permettent avant et après chaque essai d'évaluer directement la vitesse de corrosion définie par la relation :

$$W = \frac{\Delta m}{S.t} \qquad \textbf{(6)}$$

L'efficacité inhibitrice $E_w\%$ définie par la relation :

$$E_w\% = \left(1 - \frac{W}{W^\circ}\right) \times 100 \qquad \textbf{(7)}$$

Où W° et W sont les vitesses de corrosion respectivement en absence et en présence de l'inhibiteur.

Des expériences gravimétriques ont été effectuées selon les méthodes classiques pour des échantillons d'acier doux sous forme rectangulaires de dimensions (1,5 cm x 1,5 cm x 0,05 cm), lavés à l'eau distillée et l'acétone. Après une pesée précise, les échantillons ont été immergés dans un bécher contenant 100 ml de solution HCl 1M avec et sans addition d'inhibiteur à différentes concentrations. Après 6 heures d'immersion dans l'acide, les échantillons ont été sortis, lavés, séchés et pesés avec précision.

Afin d'obtenir une bonne reproductibilité, toutes les mesures ont été effectuées plusieurs fois et les valeurs moyennes ont été rapportées.

IV.2.Les méthodes d'étude électrochimique

Les mesures électrochimiques ont été effectuées à l'aide d'une cellule à trois électrodes. Un échantillon d'acier doux comprenant une électrode utilisée comme électrode de travail, un fil de platine comme contre-électrode (Electrode Auxiliaire) assure le passage du courant, et une électrode au calomel saturée (SCE) comme électrode de référence ont été utilisées à température ambiante. Les tests électrochimiques des courbes de polarisation et des diagrammes d'impédance ont été effectués avec un (potentiostat Voltalab PGZ 100, pilotés par un ordinateur associé à un logiciel « Voltamaster 4).

L'électrode de travail a été immergée dans la solution à tester (HCl 1 M en présence et en absence des inhibiteurs) pendant 30 min jusqu'à ce qu'un potentiel libre de corrosion soit atteint avant la mesure **[17]**.

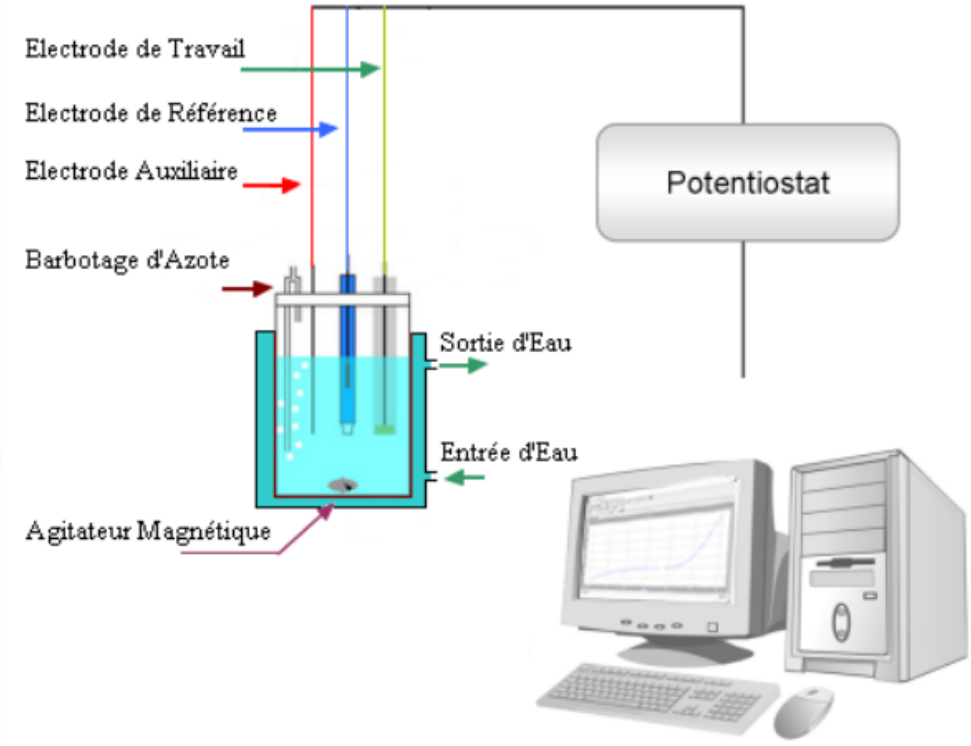


Figure A.II.5 : Dispositif de mesure électrochimique

IV.2.1.Méthode stationnaire

IV.2.1.1.Tracé des courbes intensité-potentiel

Les courbes de polarisation de l'interface métal-solution permettent de mesurer les paramètres électrochimiques d'une façon précise, à savoir : le courant de corrosion (I_{corr}), le potentiel de corrosion (E_{corr}), les pentes de Tafel, et la résistance de polarisation (R_p).

Cette méthode consiste à imposer à l'échantillon, à l'aide d'un potentiostat, une tension donnée par rapport à l'électrode de référence, et à mesurer la densité de courant résultante traversant l'électrode de travail et la contre électrode.

Ces courbes sont une caractéristique fondamentale de la cinétique électrochimique, mais ne rend compte que de l'étape la plus lente du processus global (transport de matière, adsorption des espèces sur l'électrode….) à l'interface électrochimique.

La détermination expérimentale des paramètres électrochimiques, est une présentation logarithmique de la densité du courant, elle est généralement préférable car

elle met en évidence la relation linéaire entre le logarithme de la densité du courant et le potentiel, cette méthode est connue sous le nom de la loi de Tafel **[18]**.

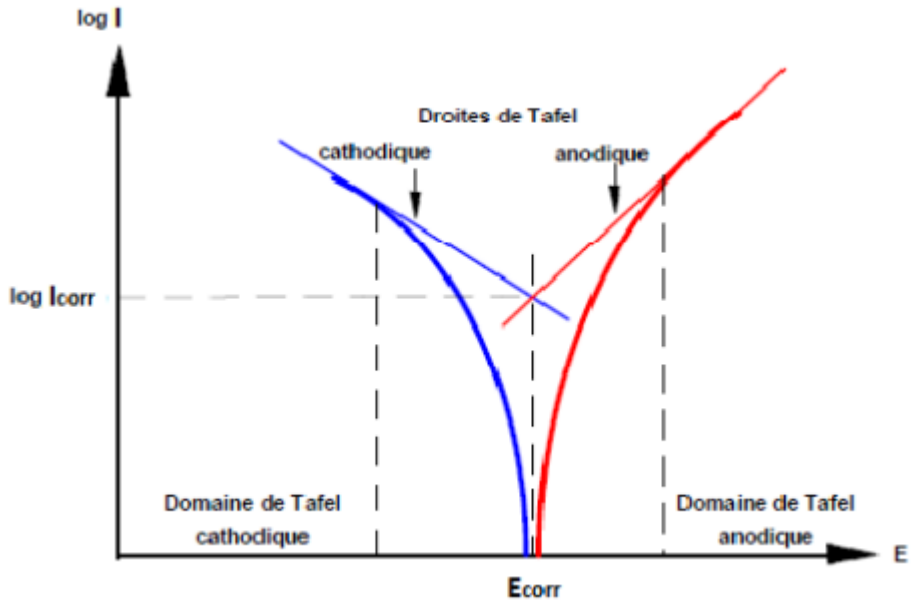


Figure A.II.6 : Détermination des paramètres électrochimiques à partir des droites de Tafel

La détermination expérimentale des paramètres cinétiques tels que le courant de corrosion (I_{corr}), les coefficients de Tafel anodique βa et cathodique βc a été détaillée par Caprani et al **[19]**, et l'efficacité inhibitrice est calculée en utilisant la densité du courant de corrosion par la relation suivante :

$$E_I\,\% = \frac{I_{corr} - I_{corr\,(inh)}}{I_{corr}} \times 100 \qquad \textbf{(8)}$$

Où I_{corr} et $I_{corr\ (inh)}$ sont les courants de corrosion respectivement en absence et en présence de l'inhibiteur.

L'utilisation unique de la méthode stationnaire, reste toutefois insuffisante pour caractériser des mécanismes complexes, mettant en jeu plusieurs étapes réactionnelles et ayant des cinétiques caractéristiques différentes. L'utilisation des techniques transitoires devient alors indispensable.

IV.2.2. Méthode transitoire

La spectroscopie d'impédance, ou la technique transitoire, est basée sur la perturbation des grandeurs physiques du système électrochimique de sorte que la

réponse du système puisse être analysée dans un domaine linéaire invariant dans le temps. Cette technique est plus avantageuse que les autres techniques utilisées, car elle donne des renseignements sur les propriétés du transport de charge au sein des matériaux et des phénomènes électrochimiques, ainsi que sur les étapes élémentaires qui se produisent aux interfaces électrode- solution **[20]**.

IV.2.2.1.Principe

La spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) est une méthode qui permet l'évaluation du taux d'inhibition, la caractérisation des différents phénomènes de corrosion (dissolution, passivation, piqûration,...) et l'étude des mécanismes réactionnels à l'interface électrochimique.

Elle consiste à superposer une perturbation sinusoïdale de faible amplitude, c'est-à-dire un régime permanent, noté |ΔE| et de pulsation $\omega = 2\pi f$ (rad/s) au potentiel stationnaire de l'électrode **[21-22]**.

$$E = E_s + |\Delta E| \sin(\omega t) \qquad (9)$$

La réponse en courant est également sinusoïdale, superposée à un courant stationnaire I, mais déphasée d'un angle ϕ par rapport au potentiel. Inversement, un courant peut être imposé et le potentiel enregistré.

$$I = I_s + |\Delta I| \sin(\omega t + \phi) \qquad (10)$$

L'impédance $Z(\omega)$ autour du point de fonctionnement (I_s, E_s) pour chaque fréquence d'excitation, correspond alors au rapport de signal de perturbation et la réponse associée :

$$Z(\omega) = \frac{\Delta E(\omega)}{\Delta I(\omega)} = |Z| \exp(j\phi) \qquad (11)$$

L'impédance peut être aussi écrite sous la forme :

$$Z(\omega) = Z_{Re}(\omega) + jZ_{Im}(\omega) \quad \text{avec } j=-1 \qquad (12)$$

Z_{Re} et Z_{Im} représentent respectivement la partie réelle et la partie imaginaire de l'impédance.

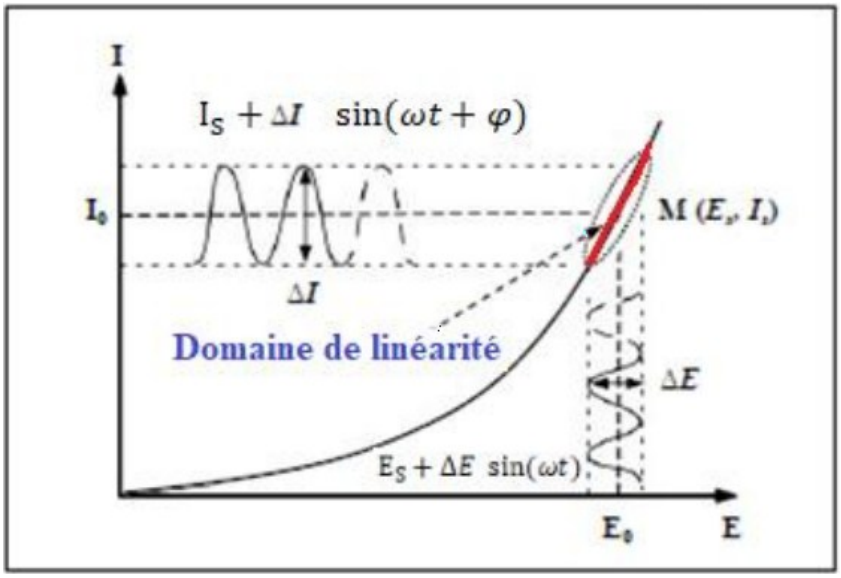


Figure A.II.7 : Schéma d'un système électrochimique non linéaire soumis à une perturbation sinusoïdale.

IV.2.2.2. Représentations de spectre d'impédance

Le diagramme d'impédance électrochimique dans le plan complexe de Nyquist est représenté en plaçant la partie réelle de l'impédance Z(ω) en abscisse et sa partie imaginaire en ordonnée. Dans la représentation de Bode, le module de l'impédance |Z| et le déphasage ϕ sont tracés en fonction de la fréquence.

La représentation de Nyquist permet de visualiser les différentes boucles et droites du diagramme d'impédance. En revanche, cette représentation permet de déterminer des paramètres d'impédance, à savoir : la résistance de l'électrolyte (R_e), la résistance de transfert de charge (R_t) et la capacité de double couche (C_{dc}) **[23]**.

La résistance de transfert de charge R_t est définie comme l'intersection de la boucle avec l'axe réel à basse fréquence. La résistance de l'électrolyte est la limite de l'impédance à haute fréquence. La capacité double couche C_{dc} est déterminée à partir de la relation suivante :

$$C_{dc} = \frac{1}{R_t 2\pi f} \qquad \textbf{(13)}$$

Avec $\boldsymbol{f}$ est la fréquence au sommet du demi-cercle.

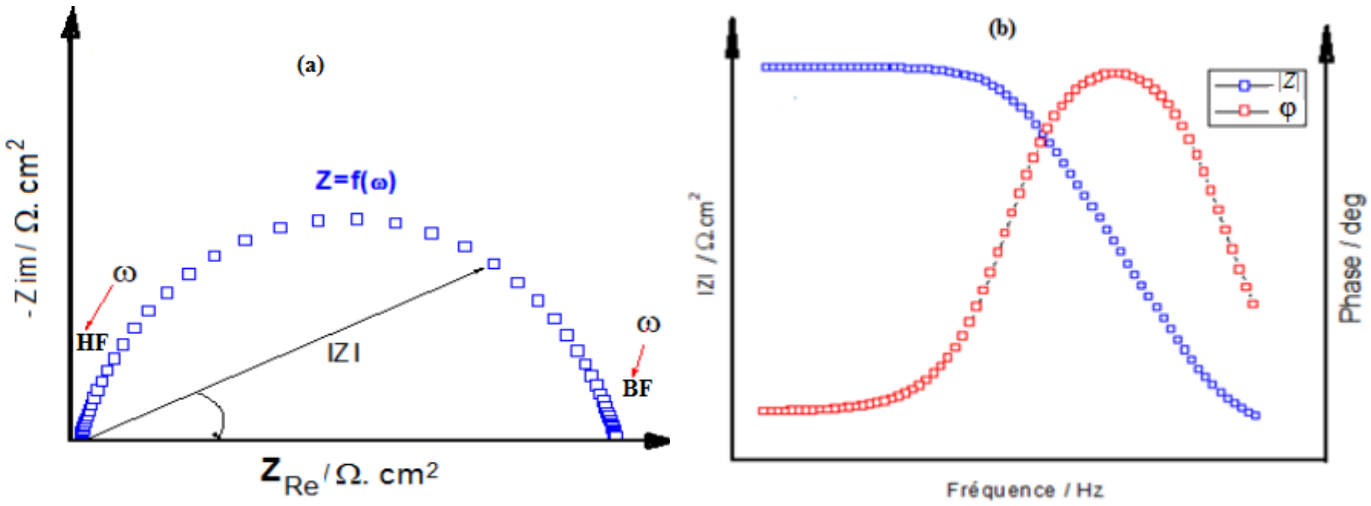


Figure A.II.8 : Représentation des spectres d'impédance dans le plan de Nyquist (a) et de Bode (b) avec HF : Haute Fréquence ; BF : Basse Fréquence.

IV.2.2.3.Schéma électrique équivalent

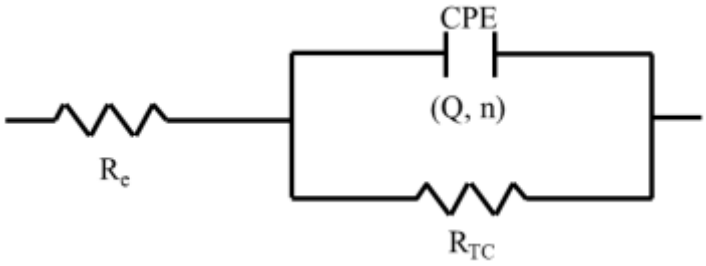


Figure A.II.9 : Circuit électrique équivalent proposé pour l'interface métal/électrolyte

Ce circuit est constitué de l'élément à phase constante (*CPE*), utilisé pour rendre compte des inhomogénéités de la surface de l'électrode (formation de produits de la corrosion, rugosité, présence d'impuretés, variations d'épaisseur ou de composition d'un film ou revêtement à la surface métallique ou adsorption de l'inhibiteur) **[24-25]**, de la résistance de l'électrolyte (R_e), et de la résistance de transfert de charges (R_t).

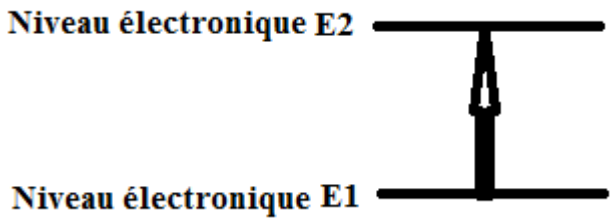
L'adsorption progressive des molécules inhibitrices sur le substrat se caractérise sur le diagramme de Nyquist par une augmentation du diamètre de la boucle capacitive, et donc une augmentation de R_t conjointement à une diminution de C_{dc}.

L'efficacité d'un inhibiteur peut être évaluée à partir de la connaissance de la résistance du transfert de charges dans une solution corrosive sans inhibiteur (R_t) et contenant une quantité connue en inhibiteur ($R_{t\,(inh)}$). L'efficacité est alors définie par la relation suivante :

$$E_{Rt}\,\% = \frac{R_t^{-1} - R_{t(inh)}^{-1}}{R_t^{-1}} \times 100 \qquad \textbf{(14)}$$

V. La spectroscopie UV-visible

La spectroscopie UV-visible est une technique d'analyse qui fait partie des méthodes de spectroscopie électronique, cette méthode est très utilisée pour rendre compte de l'absorption de radiations UV (ou visibles) par une molécule mettant en jeu les photons dans le domaine ultraviolet-visible. Les molécules, les ions ou les complexes sont susceptibles de subir une ou plusieurs transitions électroniques c.à.d. le passage d'un électron d'une orbitale d'énergie E1 à une orbitale d'énergie E2 plus élevée.



La spectroscopie UV-visible subit la loi de beer-lambert qui traduit la relation entre l'absorbance, la concentration en échantillon et la langueur de la solution traversée par la lumière dans la cuve de mesure.

Loi de Beer-Lambert : **A = Ɛ(λ). l. c**

Avec A= l'absorbance

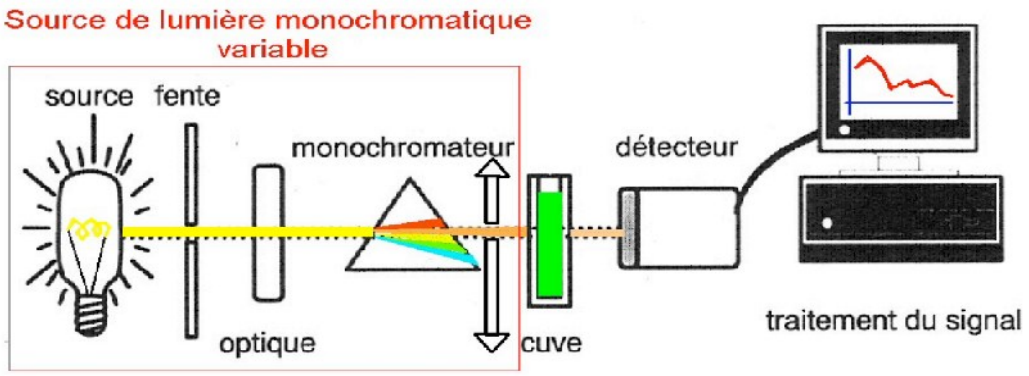
C= la concentration ($mol.l^{-1}$)

l= la langueur de la solution traversée (cm)

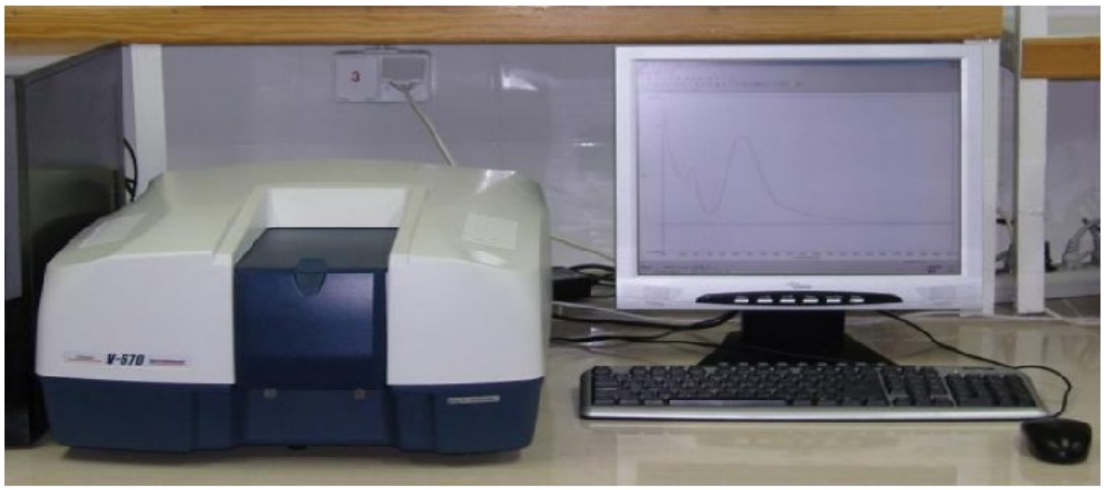
Ɛ= coefficient d'absorption ($mol^{-1}.cm^{-1}.l$)

Les spectres d'absorption, en l'absence et en présence des échantillons étudiés après immersion de l'acier doux pendant 24 h à 25 ° C, sont enregistrés à l'aide du spectrophotomètre JASCO UV-VIS-NIR V-670 à double faisceau **[26-27]**.

Le schéma fonctionnel du spectrophotomètre JASCO UV-VIS-NIR V-670 est le suivant :



(a)



(b)

Figure. A. II.10 : Le schéma du principe(a) et dispositif (b) du spectrophotomètre UV-visible Jasco V670.

Le modèle ci-dessus mesure le spectre d'absorption à une longueur d'onde de 190 à 2500 nm à température ambiante. Un tube à décharge de deutérium (190 à 350 nm) est utilisé pour la région UV et une lampe à iode de tungstène (340 à 2500 nm) est utilisée dans la région VIS / NIR en tant que source de lumière. La lumière convergée entre dans le monochromateur. Cette lumière est divisée en deux trajets de lumière par un miroir sectoriel, l'un est indiqué sur l'échantillon à mesurer et l'autre sur l'échantillon de référence. La lumière qui est passée à travers l'échantillon ou l'échantillon de référence est convertie en un format numérique et entre dans l'ordinateur personnel. Le signal traité par ce dernier s'affiche sur le périphérique de sortie sous forme de spectre.

[1] C. Lee, W. Yang, R.G. Parr, Physical Review B 37 (1988) 785–789.

[2] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H. P. Hratchian, A. F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J. L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J. A. Montgomery Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J. J. Heyd, E. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J. M. Millam, M. Klene, J. E. Knox, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, V. G. Zakrzewski, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, S. Dapprich, A. D. Daniels, Ö. Farkas, J. B. Foresman, J. V Ortiz, J. Cioslowski, and D. J. Fox, Gaussian 09, Revision D.01, *Gaussian Inc.*, p. Wallingford CT, (2009).

[3] W. Yang and W. J. Mortier, ‖ *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 108, no. 19, pp. 5708–5711, (1986).

[4] A.D. Becke, Physical Review A 38 (1988) 3098–3100.

[5] *Z. El Adnani, M. Mcharfi, M. Sfaira, A.T. Benjelloun, M. benzakour, M. Ebn Touhami, B. Hammouti, M. Taleb, Int. J. Electrochem. Sci.,* 7 (2012) 3982 – 3996.

[6] Z. El Adnani, M. Mcharfi, M. Sfaira, M. Benzakour, A.T. Benjelloun, M. Ebn Touhami *Corrosion Science 68 (2013) 223–230.*

[7] C.C. Zhan, J.A. Nichols, D.A. Dixon, *the Journal of Physical Chemistry A 107 (2003) 4184–4195.*

[8] V. Sastri, J. Perumareddi, Molecular orbital theoretical studies of some organic corrosion inhibitors, Corrosion 53 (1997) 617–622.

[9] M. A. Quijano, M. P. Pardav, A. Cuán, M. R. Romo, G. N. Silva,R. Á. Bustamante, A. R. López, H. H. Hernández, *Int. J. Electrochem. Sci.* 6 (2011) 3729.

[10] F. Pena-Pereira, I. Lavilla, C. Bendicho, *Spectrochimica Acta Part B 64 (2009) 115*

[11] J.C.Touchstone, M.F.Dobbins, Wiley-*Inter-science.New York, (1978), P.124.*

[12] L. Staneck, D. Roberts, *Applied Microbiology, Aug. (1974), p. 226-231*

[13] C. Nash Huber, H. D.Scobell, Han Tai, E. E. Fisher, *Anal. Chem. 40, 207 (1968).*

[14] Paudler, William (1974). *Nuclear Magnetic Resonance*. Boston: Allyn and Bacon Chemistry Series. pp. 9–11.

[15] A. Y. Musa, A. A. Khadom, A. A. H. Kadhum, A. B. Mohamad, and M. S. Takriff, J. *Taiwan Inst. Chem. Eng.*, vol. 41, no. 1, pp. 126–128, (2010).

[16] S. Chitra, K. Parameswari, C. Sivakami, and A. Selvaraj, *Chem. Eng. Res. Bull.*, vol. 14, no. 1, pp. 1–6, (2010).

[17] L. Bammou, M. Belkhaouda, R. Salghi, O. Benali, A. Zarrouk, H. Zarrok, and B. Hammouti, *J. Assoc. Arab Univ. Basic Appl. Sci.*, vol. 16, pp. 83–90, (2014).

[18] J. Tafel, Z. *Physik. Chem*. 50 (1905) 6661.

[19] A.Caprani, I.Epelboin, Ph. Morel, H.Takenouti, 5th European Symposium on Corrosion Inhibitors, Ann.Univ.Ferrara, Italy, 517(1975).

[20] C. Gabrielli, M, Keddam, Electrochimica Acta; 19,355(1974).

[21] C.Gabrielli, M. Keddam, *Electrochimica Acta. Vol. 41. NW. l/8, pp. 957-965, (1996)*

[22] C. Gabrielli, thèse de doctorat d'état, N°O 8060, paris (1973).

[23] G .BLANC, I.EPELBOIN, C. GABRIELLI, KEDDAM, M. (1977). *J. electroanal. Chem.* 75, 97

[24] C.A. Schiller, W. Strunz, Electrochim. Acta, 46(2001) 3619.

[25] D.A. Lopez, S.N. Simison, S.R. de Sanchez, Electrochim. Acta, 48 (2003) 845.

[26] Manual of JASCO UV-VIS-NIR V-670 Optical Spectrophotometer, Spectroscopic Instruments Ltd., Japan (1993).

[27] Y. Kerroum , S. Skal , A. Guenbour , A. Bellaouchou , M. Tabyaoui , A. Zarrouk , J. Garcia Anton .*Journal of Molecular Liquids 265 (2018) 390–397.*

Partie B

Approche quantique de l'inhibition de la corrosion d'un acier doux en milieu acide chlorhydrique molaire

Chapitre I

Approche quantique de l'inhibition de la corrosion de l'acier doux en milieu acide chlorhydrique molaire par les dérivés de l'oxazoline

I. Introduction

Les inhibiteurs de corrosion ont une grande importance pratique, car ils sont largement utilisés pour réduire le taux de la corrosion de l'acier doux, en minimisant les risques de défaillance du matériau **[1-2]**.

Le choix des inhibiteurs efficaces repose sur leur mécanisme d'action et leur capacité de don d'électrons. De plus, la capacité inhibitrice est renforcée par la présence dans la structure moléculaire des sites actifs d'adsorption à paire unique et / ou orbitaux p, tels que les hétérocycles contenant du soufre, de l'oxygène, du phosphore et / ou des atomes d'azote **[3–4]**.

La recherche et le développement des inhibiteurs de corrosion organiques nécessitent la compréhension des propriétés électroniques des inhibiteurs et la clarification de l'interaction entre les molécules d'inhibiteur et la surface du métal.

Ainsi, les études de chimie quantique présentent un grand intérêt pour l'établissement de la relation entre l'efficacité d'inhibition de la corrosion et la réactivité moléculaire d'une large gamme de composés organiques utilisés comme inhibiteurs de corrosion **[5-6**]. A cette fin, nous avons effectué l'étude théorique avant de lancer la synthèse pour avoir plus d'informations sur la réactivité des molécules qu'on veut tester en comparant leurs paramètres calculés à d'autres déjà testés expérimentalement**[27-28].**

Pour les trois composés oxazoliniques (Fig B.I.1) nous nous sommes intéressé à l'étude théorique afin de déterminer l'effet de la substitution de l'OTs, le OH et le N_3 sur l'atome 29, le substituant le plus réactif est l'OTs **[7]**, parce que l'atome de soufre est un donneur d'électrons plus fort que la plupart des hétéroatomes **[8]**.

II. Conditions d'étude

Les optimisations complètes de la géométrie des dérivés de l'oxazoline en tant qu'inhibiteurs de la corrosion ont été réalisées par la théorie de la densité fonctionnelle (DFT) **[9-10]** en utilisant l'option Becke de trois paramètres fonctionnels en combinaison avec la fonctionnelle de corrélation de Lee-Yang-Parr utilisant la fonction

hybride B3LYP adoptée avec la base de Pople 6-31 G (d.p) **[11]** implémentés dans le programme Gaussian 09 **[12]**.

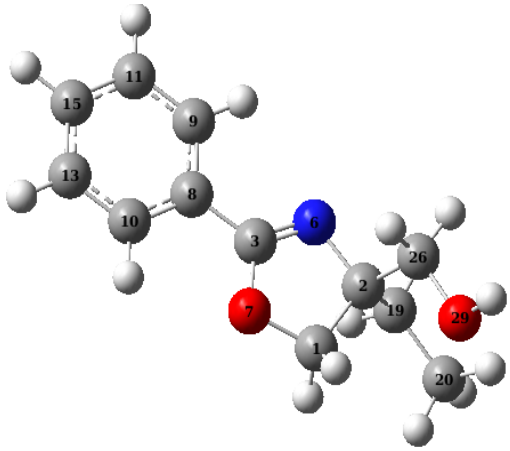
L'étude quantique a d'abord été réalisée en phase gazeuse. Ensuite, la théorie du champ de réaction auto-cohérente (SCRF) **[13]**, avec le modèle de continuum polarisable (PCM) de Tomasi a été utilisée pour une meilleure approche des résultats expérimentaux obtenus en solution aqueuse **[14]**. En effet, le calcul théorique ne peut pas représenter l'effet de solution de chlorure d'hydrogène, l'eau a été utilisée pour inclure l'effet de solvant.

Certains descripteurs de la chimie quantique décrivant la réactivité globale à savoir, l'écart énergétique (ΔE), l'énergie de l'orbitale moléculaire la plus haute occupée (E_{HOMO}), l'énergie de l'orbitale moléculaire la plus basse inoccupée (E_{LUMO}), le moment dipolaire (μ), le potentiel d'ionisation (I), l'affinité électronique (A), l'électronégativité (χ) et la dureté globale (η) sont calculés selon les relations évoquée dans le chapitre précédent **[15-21]**.

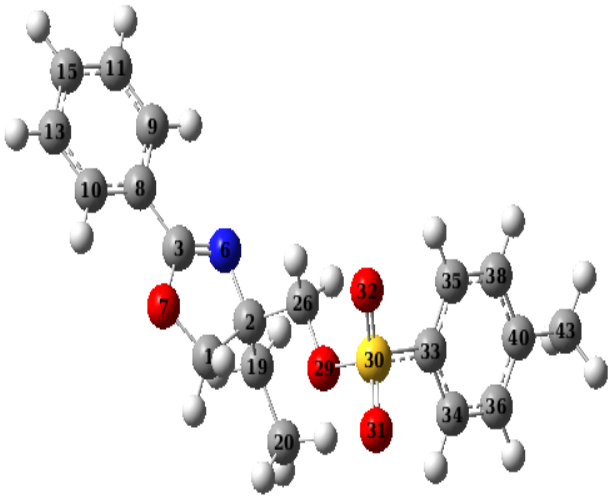
III. Calcul des descripteurs de la réactivité et de sélectivité

III.1. Géométries des molécules étudiées

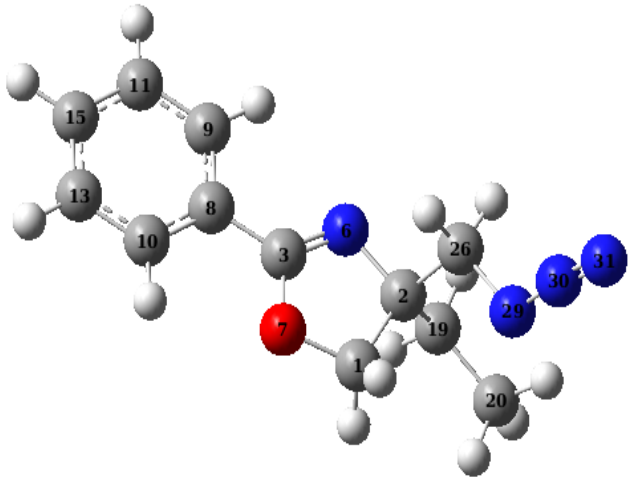
La géométrie des molécules est déterminée en optimisant tous les paramètres structuraux à B3LYP / 6-31G (d, p) en phase gazeuse sans aucune contrainte de symétrie. Les atomes en rouge sont des oxygènes, en bleu sont des azotes et en jaune sont des soufres.



EHPO



ETPO



EAPO

Figure B.I.1 : Les structures optimisées des composés oxazoliniques EHPO, ETPO et EAPO

III.2. Calcul des descripteurs intrinsèques de la réactivité

La réactivité chimique peut être expliquée selon la théorie de Fukui des orbitales moléculaires frontières **[16]**, par l'interaction entre la haute orbitale moléculaire occupée (HOMO) et la basse orbitale moléculaire inoccupée (LUMO) des espèces en réaction. E_{HOMO} décrit la capacité de donner des électrons de la molécule. Par conséquent, il a été rapporté que les inhibiteurs ayant des valeurs élevées d'E_{HOMO} ont une tendance à donner des électrons à un accepteur approprié. Inversement, E_{LUMO} décrit la capacité d'acceptation des électrons de la molécule **[17-18-19]**.

En outre, il a été montré que l'inhibiteur a une capacité de donner des électrons à l'orbitale d vacant du fer conduisant à la formation des liaisons entre l'inhibiteur et la surface métallique.

Le gap énergétique (L'écart entre les niveaux énergétiques HOMO et LUMO : ($\Delta E=E_{LUMO}-E_{HOMO}$) est un descripteur important qui décrit l'énergie nécessaire pour effectuer la première excitation **[22]**.

Les faibles valeurs du gap énergétique ΔE conduisent à l'augmentation de la réactivité de la molécule fournissant de bonnes efficacités d'inhibition. Bereket et al. **[20]** ont montré que les excellents inhibiteurs de corrosion sont généralement des

composés organiques qui offrent non seulement des électrons à l'orbital non occupée du métal mais qui acceptent également des électrons.

Tous les descripteurs globaux de la réactivité calculés pour les molécules en phase gazeuse et aqueuse sont résumés dans le tableau B.I.1.

Tableau B.I.1 : Descripteurs globaux des inhibiteurs étudiés calculés au niveau B3LYP /6-31G (d, p) à l'état isolé (G) et en phase aqueuse (A)

Inhibiteurs	*Phase*	E_{HOMO} *(eV)*	E_{LUMO} *(eV)*	ΔE *(eV)*	μ *(D)*	*A (eV)*	*I (eV)*	η *(eV)*	χ *(eV)*	ΔN
EHPO	**G**	-6,280	-0,943	5,337	1,246	0,943	6,280	2,669	3,612	0,226
	Aq	-6,485	-1,146	5,339	1,466	1,146	6,485	2,670	3,815	0,188
ETPO	**G**	-6,441	-1,197	5,243	4,937	1,197	6,440	2,621	3,819	0,191
	Aq	-6,604	-1,263	5,342	6,647	1,263	6,604	2,671	3,933	0,1659
EAPO	**G**	-6,505	-1,161	5,344	2,001	1,161	6,505	2,672	3,833	0,184
	Aq	-6,574	-1,231	5,344	2,468	1,230	6,574	2,672	3,902	0,172

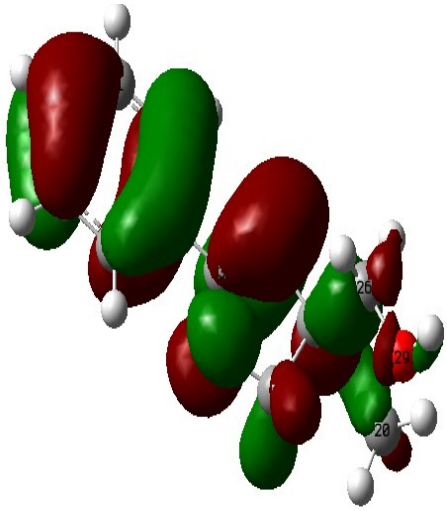
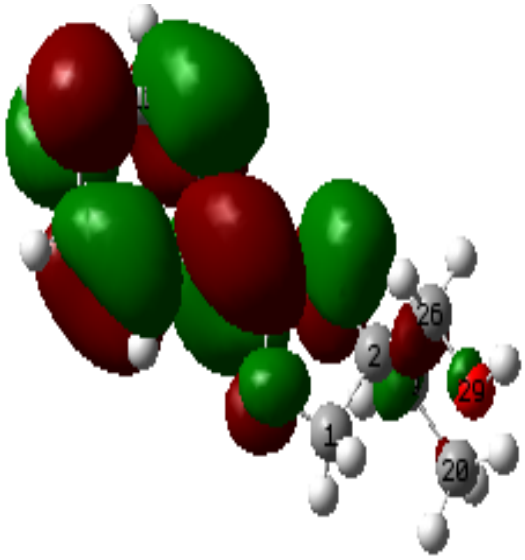
Selon la littérature **[17-19]**, les meilleurs inhibiteurs sont ceux qui peuvent accepter ainsi que donner des électrons à la surface métallique. Selon la théorie des orbitales frontières, les molécules ayant des énergies LUMO plus basses et des énergies HOMO plus élevées sont généralement plus réactives. Dans notre cas, les E_{LUMO} calculées des molécules testées s'orientent à l'état isolé et aqueux selon l'ordre suivant, E_{LUMO} (ETPO) < E_{LUMO} (EAPO) < E_{LUMO} (EHPO). Cependant, les E_{HOMO} à l'état isolé suit l'ordre suivant, E_{HOMO}(EHPO) > E_{HOMO}(ETPO) > E_{HOMO}(EAPO), tandis qu'à l'état aqueux suit l'ordre E_{HOMO}(EHPO) > E_{HOMO}(EAPO) > E_{HOMO}(ETPO) ce qui suggère que ETPO est un excellent accepteur d'électrons. En revanche, E_{HOMO} la plus élevée indique le caractère donneur d'électrons de la molécule EHPO.

L'écart énergétique entre les orbitales moléculaires frontières présente généralement une importance dans la description de la réactivité moléculaire. En effet, les résultats présentés dans le tableau B.I.1 montrent que ETPO contenant un atome de soufre possède le plus faible gap énergétique à l'état isolé (ΔE= 5,243). La réactivité la plus élevée de la molécule ETPO peut leur permettre d'être facilement adsorbés sur la

surface de l'acier doux conduisant à l'augmentation de leur efficacité inhibitrice par rapport à EAPO et EHPO.

Dans la littérature il existe une incohérence sur la corrélation entre le moment dipolaire et l'efficacité d'inhibition **[23-24]**. Cependant, il est généralement admis que l'adsorption des composés possédant des moments dipolaires élevés à la surface du métal devrait conduire à une meilleure efficacité d'inhibition de la corrosion **[25]**. En effet, les résultats indiquent que l'ETPO possède la valeur la plus élevée du μ par rapport à EAPO et EHPO, ce qui est en accord avec les descripteurs précédents.

Au-delà des descripteurs globaux permettant d'interpréter l'efficacité d'un inhibiteur en s'appuyant sur les lois de la théorie des orbitales frontières, il s'avère fort intéressant de rechercher une description plus précise pour expliquer le mécanisme d'action des inhibiteurs EHPO, ETPO et EAPO en faisant appel aux indices locaux de la réactivité moléculaire.

Molécules	**HOMO**	**LUMO**
EHPO		

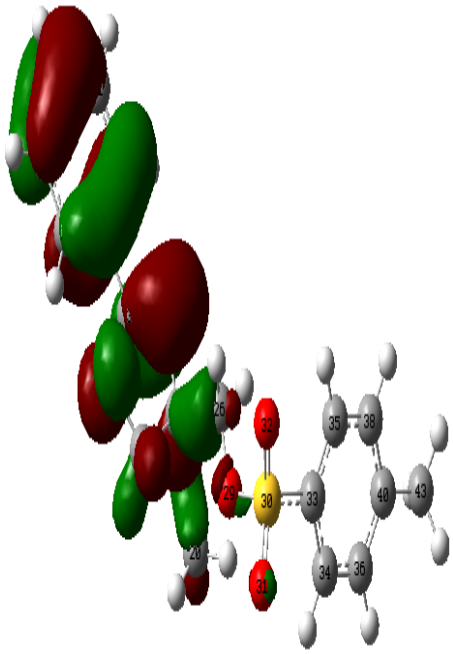
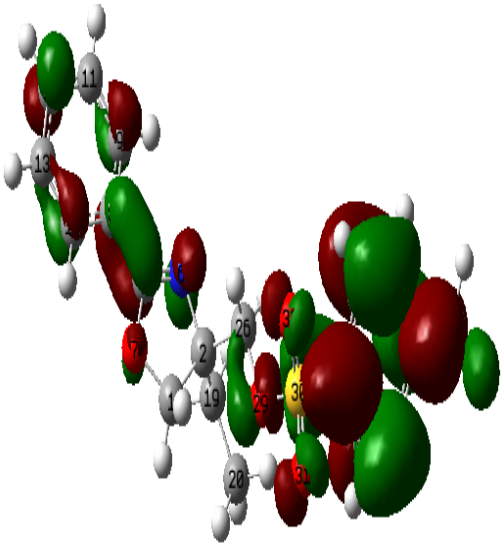
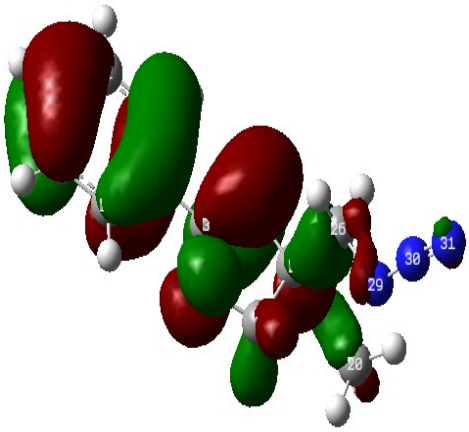
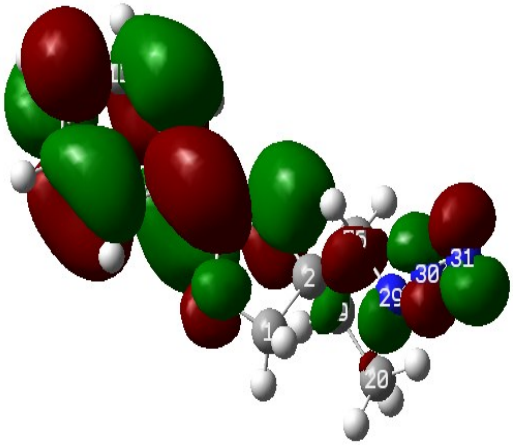
ETPO		
EAPO		

Figure B.I.2 : Distribution électronique des orbitales frontières HOMO et LUMO des inhibiteurs EHPO, ETPO et EAPO.

La réactivité des molécules organiques est souvent discutée en termes d'orbitales moléculaires frontière **[29–30]**. Les orbitales moléculaires sont présentés dans la figure B.I.2. L'analyse de la densité électronique des orbitales frontières HOMO et LUMO révèle qu'elles sont principalement localisées sur les atomes du cycle oxazolinique pour les trois molécules ainsi, les orbitales frontières LUMO sont localisées autour des liaisons N29-N30-N31 pour l'EAPO et autour de l'OTS pour l'ETPO. Ce résultat

confirme également que l'adsorption sur la surface métallique se produira par le cycle oxazolinique et l'atome de soufre pour ETPO et d'azote pour EAPO.

III.3. calcul des descripteurs de la sélectivité

Il apparaît clairement que les indices de Fukui permettent de comparer la réactivité des différents sites au sein d'un même système moléculaire. D'où, plus f_k^+ est élevé, plus l'atome K est apte à recevoir un électron d'un partenaire nucléophile. De façon analogue, plus f_k^- est élevé, plus l'atome K est apte à céder des électrons à un partenaire électrophile **[26]**.

Tableau B.I. 2 : Population naturelle et indices de Fukui calculés des inhibiteurs EHPO, ETPO et EAPO à l'état isolé (G) et en phase aqueuse (A) au niveau B3LYP/6-31G (d, p).

Inhibiteur	Atome	Phase	P_N	P_{N+1}	P_{N-1}	f_k^+	f_k^-	f_k^0
EHPO	**N6**	G	7.525	7.658	7.290	0.133	0.235	0.184
		A	7.525	7.657	7.289	0.132	0.235	0.184
	C8	G	6.120	6.199	6.064	0.079	0.056	0.067
		A	6.119	6.200	6.064	0.080	0.055	0.067
	C9	G	6.191	6.261	6.133	0.070	0.057	0.064
		A	6.191	6.262	6.134	0.070	0.057	0.063
	C10	G	6.203	6.266	6.180	0.062	0.022	0.042
		A	6.203	6.266	6.180	0.063	0.023	0.042
	C15	G	6.224	6.367	6.107	0.142	0.116	0.129
		A	6.224	6.367	6.107	0.143	0.116	0.129
ETPO	**C3**	G	5.420	5.466	5.412	0.045	0.009	0.027
		A	5.420	5.464	5.413	0.044	0.007	0.025
	N6	G	7.529	7.583	7.351	0.054	0.179	0.116
		A	7.531	7.583	7.363	0.052	0.168	0.110
	C15	G	6.222	6.299	6.124	0.077	0.098	0.087
		A	6.222	6.298	6.130	0.076	0.091	0.084
	O29	G	8,765	8,782	8,756	0,017	0,009	0,013
		A	8,764	8,783	8,756	0,018	0,008	0,013
	O31	G	8,916	8,952	8,889	0,035	0,027	0,0312
		A	8,919	8,956	8,891	0,037	0,028	0,033
	O32	G	8,935	8,963	8,919	0,028	0,016	0,022
		A	8,936	8,965	8,919	0,029	0,017	0,023
	C33	G	6.354	6.419	6.320	0.066	0.034	0.049
		A	6.358	6.425	6.316	0.067	0.0426	0.055

	C40	G	6.004	6.096	5.952	0.091	0.052	0.072
		A	6.003	6.095	5.941	0.092	0.062	0.077
EAPO	**N6**	G	7.528	7.616	7.329	0.088	0.199	0.143
		A	7.528	7.616	7.328	0.088	0.200	0.144
	C10	G	6.202	6.250	6.180	0.049	0.021	0.035
		A	6.202	6.251	6.180	0.049	0.021	0.035
	C15	G	6.222	6.332	6.108	0.110	0.113	0.112
		A	6.222	6.332	6.108	0.110	0.113	0.112
	N31	G	7.067	7.218	6.952	0.150	0.115	0.133
		A	7.071	7.220	6.955	0.149	0.115	0.132

Les atomes C15 pour EHPO et ETPO et C15 et N31 pour EAPO ont les valeurs les plus élevées de f_k^+ indiquant que ce sont probablement les sites préférés dans le cas d'une attaque nucléophile. Tandis que l'atome N6 possède les valeurs les plus élevées de f_k^- rendant cet atome un site préférentiel pour les attaques électrophiles pour les trois molécules.

La comparaison des indices de Fukui et de la distribution de la densité électronique des orbitales frontières HOMO et LUMO sur l'ensemble des molécules EHPO, ETPO et EAPO, montre une grande cohérence dans la réactivité locale de ces molécules.

On remarque que la densité électronique de l'orbitale HOMO est principalement localisée sur le cycle oxalique, ce qui confirme également que l'adsorption sur la surface du métal se produira par ce cycle.

Conclusion

L'approche quantique effectuée par la théorie de la densité fonctionnelle (DFT) au niveau B3LYP / 6-31G (d, p) de trois dérivés de l'oxazoline a été réalisée afin d'obtenir un aperçu de certaines propriétés structurelles et électroniques qui vont être corrélées à l'efficacité inhibitrice de ces molécules.

L'E_{LUMO} et le gap énergétique indique la grande capacité de la molécule ETPO substituée par le soufre de recevoir les électrons de la surface de l'acier doux par rapport aux autres molécules substituées par l'oxygène (EHPO) et l'azote (EAPO).

L'existence de plusieurs sites réactifs dans les structures moléculaires est démontrée par les Indices de Fukui et la distribution de la densité électronique des orbitales frontières HOMO et LUMO

[1] M.W.S. Jawich, G.A. Oweimreen, S.A. Ali, *Corrosion Science 65 (2012) 104–112*.

[2] A.O. Yuce, G. Kardas, *Corrosion Science 58 (2012) 86–94*.

[3] M.B. Cisse, B. Zerga, F. El Kalai, M. Ebn Touhami, M. Sfaira, M. Taleb, B. Hammouti, N. Benchat, S. El Kadiri, A.T. Benjelloun, *Surface Review and Letters 18 (2011) 303–313.*

[4] S.E. Nataraja, T.V. Venkatesha, H.C. Tandon, *Corrosion Science 60 (2012) 214–223.*

[5] Z. El Adnani, M. Mcharfi, M. Sfaira, A.T. Benjelloun, M. Benzakour, M. Ebn Touhami, B. Hammouti, M. Taleb, *International Journal of Electrochemical Science 7 (2012) 3982–3996*.

[6] F. Zhang, Y. Tang, Z. Cao, W. Jing, Z. Wu, Y. Chen, *Corrosion Science 61 (2012) 1–9.*

[7] H. Rahmani, F. El-Hajjaji, A. El Hallaoui, M. Taleb, Z. Rais,M. El Azzouzi, B. Labriti, K. Ismaily Alaoui, B. Hammouti, *Int. J. Corros. Scale Inhib*, (2018), 7, no. 4, 509–527.

[8] Z. El Adnani, M. Mcharfi, M. Sfaira, M. Benzakour, A.T. Benjelloun, M. Ebn Touhami, *Corrosion Science 68 (2013) 223–230*.

[9] N. S. Ayati, S. Khandandel, M. Momeni, M. H. Moayed, A. Davoodi, and M. Rahimizadeh, *Mater.Chem. Phys.*, vol. 126, no. 3, pp. 873–879, 2011.

[10] H.H.Uhlig, *H.H. Uhlig, Corrosion and Corrosion Control, John Wiley and Sons, New York, 2*, vol. 16, no. 1964. (1975).

[11] S. G. Zhang, W. Lei, M. Z. Xia, and F. Y. Wang, J. *Mol. Strict. THEOCHEM*, vol. 732, no. 1–3, pp. 173–182, (2005).

[12] M.J. Frisch, G.W. Trucks, H.B. Schlegel, G.E. Sucerai, M.A. Rob, J.R. Cheeseman,G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G.A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H.P. Hratchian, A.F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J.L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J.A. Montgomery, Jr., J.E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J.J. Heyd, E. Brothers, K.N. Kudin, V.N. Staroverov, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J.C. Burant, S.S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J.M. Millam, M. Klene, J.E. Knox, J.B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J.

Jaramillo, R. Gomperts, R.E. Stratmann, O. Yazyev, A.J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J.W. Ochterski, R.L. Martin, K. Morokuma, V.G. Zakrzewski, G.A. Voth, P. Salvador, J.J. Dannenberg, S. Dapprich, A.D. Daniels, Ö. Farkas, J.B. Foresman, J.V. Ortiz, J. Cioslowski and D.J. Fox, *Gaussian 09, Revision E.01*, Gaussian, Inc., Wallingford CT, (2009).

[13] A.D. Becke, *Physical Review A 38 (1988) 3098–3100*.

[14] W. Wang, W.J. Mortier, *Journal of American Chemical Society 108 (1986) 5708–5711*.

[15] R. G. Pearson, Absolute Electronegativity and Hardness: Application to Inorganic Chemistry, *Inorg. Chem.*, vol. 27, no. 4, pp. 734–740, 1988.

[16] K. Fukui, T. Yonezawa, and H. Shingu, *J. Chem. Phys.*, vol. 20, no. 4, pp. 722–725, (1952).

[17] Saban Erdogan, Zaki S. Safi, Savas¸ Kaya, Dilara Ozbakir Isın, Lei Guo, Cemal Kaya, Journal of Molecular Structure 1134 (2017) 751-761.

[18] I.B. Obot, S. Kaya, C. Kaya, B. Tüzün, Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures 80 (2016) 82-90.

[19] A. Popova, M. Christov, T. Deligeorgiev, Corrosion 59 (2003) 756-764.

[20] G. Bereket, E. Hür, C. Öğretir, J. Mol. Struct. THEOCHEM 578(1-3) (2002) 79-88.

[21] C. G. Zhan, J. A. Nichols, and D. A. Dixon, J. *Phys. Chem. A*, vol. 107, no. 20, pp. 4184–4195, (2003).

[22] Loutfy H. Madkour, Savaş Kaya, Lei Guo, Cemal KayaJournal of Molecular Structure (2018), doi : 10.1016/j.molstruc.2018.03.013.

[23] N.O. Obi-Egbedi, I.B. Obot, M. I. El-Khaiary, S. A. Umoren, E. E. Ebenso, *Int. J. Electrochem. Sci.,* 6 (2011) 5649.

[24] G. Gece, S. Bilgiç, *Corros. Sci*., 8 (2009) 1876.

[25] E.E. Ebenso, D.A. Isabiry, *Int. J. Mol. Sci.,* 11 *(*2010) 2473.

[26] M.A. Quijano, M.P. Pardav, A. Cuán, M.R. Romo, G.N. Silva, R.Á. Bustamante, A.R. López, H.H. Hernández, *Int. J. Electrochem. Sci.,* 6 (2011) 3729.

[27] A.Y. Musa, Ramzi T.T. Jalgham, Abu Bakar Mohamad, *Corrosion Science 56 (2012) 176–183.*

[28] H. Wang, X. Wang, H. Wang, L. Wang, A. Liu, *J Mol Model (2007) 13:147–153*

[29] M. E. Mashuga, L. O. Olasunkanmi, A. S. Adekunle, S. Yesudass, M. M. Kabanda, and E. E. Ebenso, *pp. 3607–3632, (2015).*

[30] T. Peme, L. O. Olasunkanmi, I. Bahadur, A. S. Adekunle, M. M. Kabanda, and E. E. Ebenso, *pp. 16004–16029, (2015)*.

Chapitre II

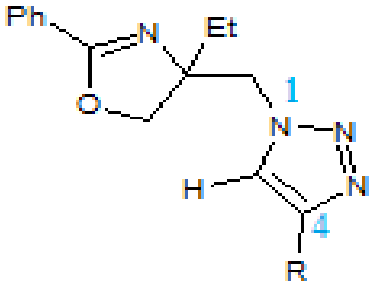
Approche quantique de l'inhibition de la corrosion de l'acier doux en milieu acide chlorhydrique molaire par les dérivés du triazole

I. Introduction

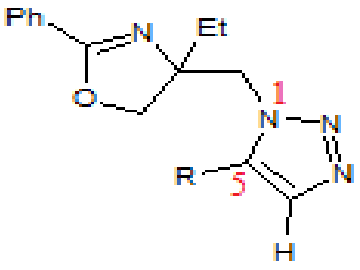
La corrosion des métaux est un problème industriel majeur qui a reçu une attention considérable. La prévention de la corrosion joue un rôle important en économie et sécurité **[1]**, et l'utilisation des inhibiteurs est l'une des plus pratiques méthodes de protection des métaux contre la corrosion, en particulier en milieux acides **[2]**. Les inhibiteurs les plus efficaces sont les composés organiques contenant des groupes fonctionnels électronégatifs, des électrons π ou des doubles liaisons conjuguées.

Les hétéroatomes tels que le soufre, le phosphore, l'azote et l'oxygène ainsi que les cycles aromatiques sont les principaux centres d'adsorption sur la surface métallique. Les calculs chimiques quantiques ont été largement utilisés pour étudier les mécanismes de réaction. Ils se sont également avérés être un outil très puissant pour étudier les mécanismes d'inhibition **[3-4-5]**.

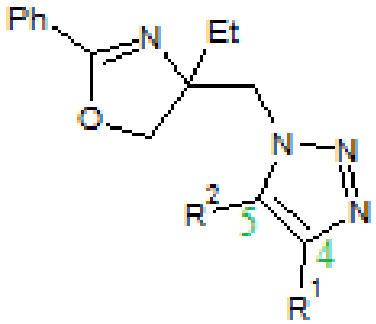
L'objectif de ce chapitre est de présenter une étude théorique des structures électroniques et moléculaires de cinq composés organiques du noyau triazolique afin de déterminer clairement si ces molécules peuvent lutter contre la corrosion en comparant les résultats obtenus avec la littérature**[22-23]** avant de les synthétiser.



Isomère 1,4



Isomère 1,5



4,5-disubstitués

II. Conditions d'étude

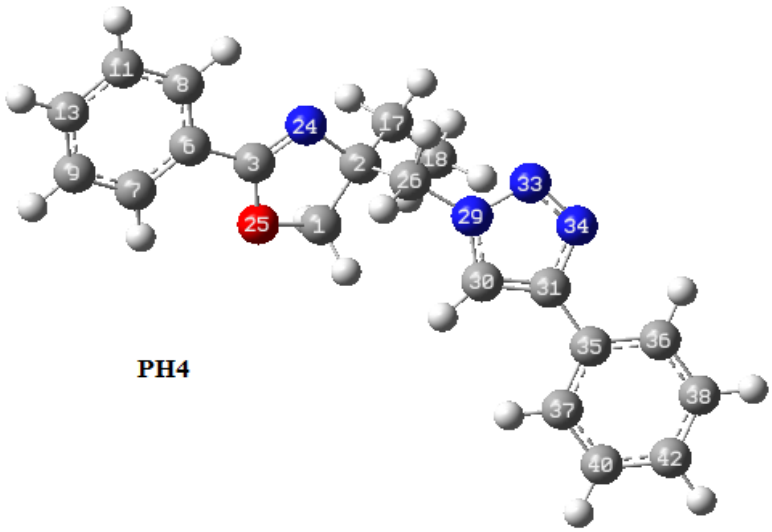
Parmi les méthodes de la chimie quantique pour l'évaluation des optimisations complètes de la géométrie des inhibiteurs de corrosion, la théorie fonctionnelle de la densité (DFT) **[6]**, utilisant la fonctionnalité à trois paramètres de Becke (B3) **[7-8]** et comprend un mélange de HF avec des termes d'échange DFT associés à la corrélation de gradient fonctionnel de Lee, Yang, et Parr (LYP) **[9]** adoptées à la base de Pople 6-31 G (d.p) **[10]** en utilisant le programme Gaussian 09 **[11]**.

Cette approche est largement utilisée dans l'analyse des caractéristiques d'un processus de corrosion et permet l'obtention des géométries favorables pour une grande variété de systèmes. Certains descripteurs moléculaires ont été évalués à partir de la structure moléculaire optimisée obtenue à savoir : l'énergie de l'orbital moléculaire le plus haut occupé (E_{HOMO}), l'énergie de l'orbitale moléculaire le plus bas inoccupé (E_{LUMO}), l'écart énergétique (ΔE), le moment dipolaire (μ), la dureté globale (η), l'électronégativité absolue (χ) et le transfert d'électrons (ΔN).

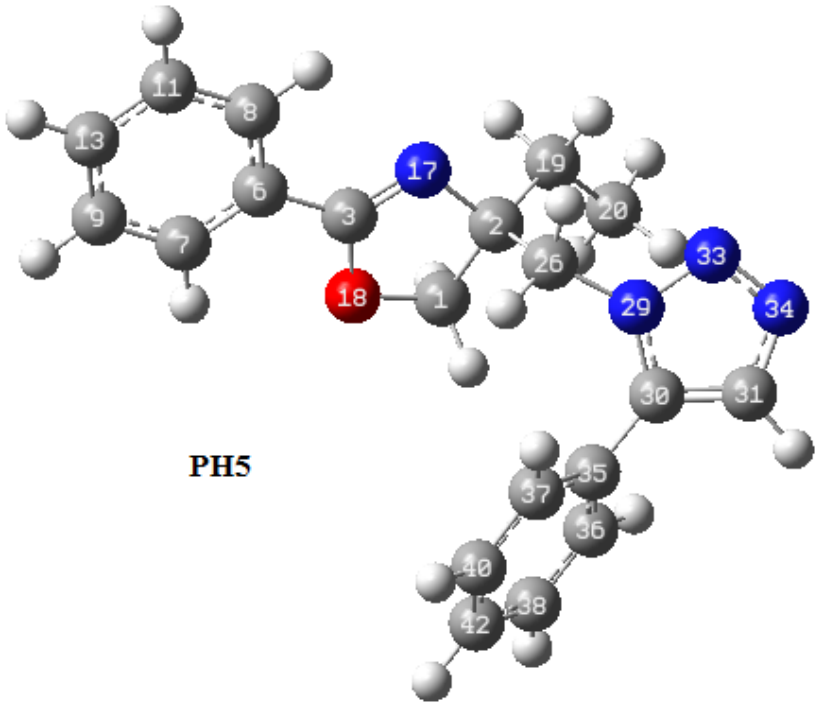
III. Calcul des descripteurs de la réactivité et de sélectivité

III.1. Géométries des molécules étudiées

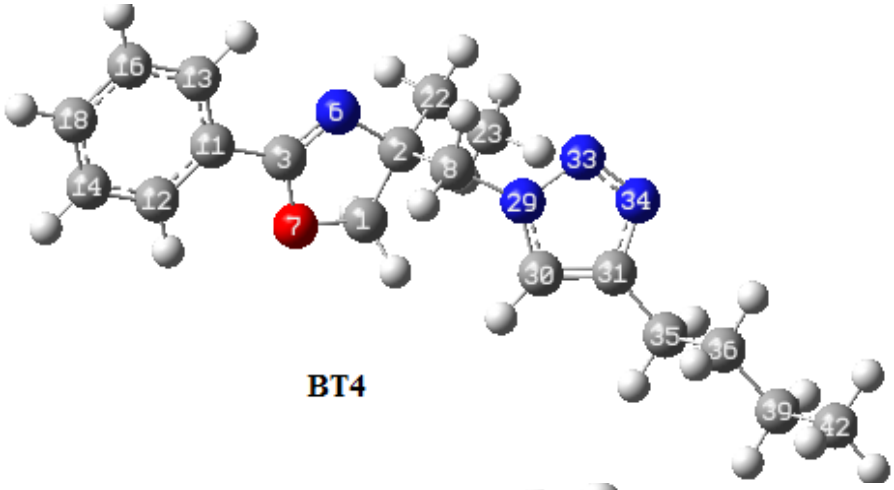
Les géométries de toutes les molécules considérées dans ce travail ont été entièrement optimisées au niveau de la théorie DFT en utilisant une fonction B3LYP avec 6-31 G (d.p) en phase gazeuse sans aucunes contraintes de symétrie. Les atomes en rouge sont des oxygènes et en bleu sont des azotes.



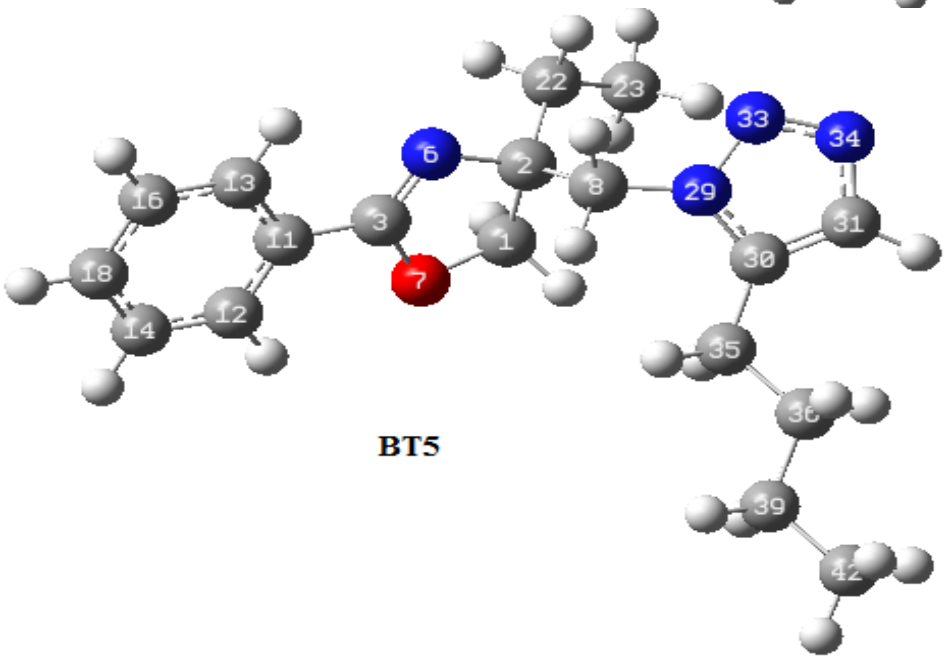
PH4



PH5



BT4



BT5

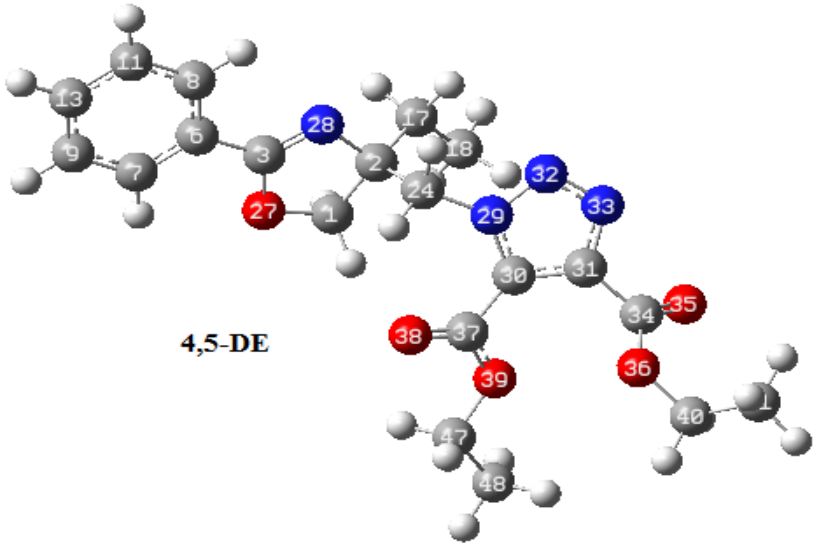


Figure B.II.1 : Les structures optimisées des composés triazoliques PH4, PH5, BT4, BT5 et 4,5-DE.

III.2. Calcul des descripteurs intrinsèques de la réactivité

La théorie de Fukui **[12]** des orbitales moléculaires frontières fournit des informations sur la réactivité chimique, par l'interaction entre la haute orbitale moléculaire occupée (HOMO) et la basse orbitale moléculaire inoccupée (LUMO) des espèces en réaction.

La haute orbitale moléculaire occupée (HOMO) fournit des informations sur les sites de la molécule qui ont les électrons les plus énergétiques, ces électrons sont les plus susceptibles d'être donnés à l'espèce pauvre en électrons. De même, la basse orbitale moléculaire inoccupée (LUMO) est l'orbitale qui possède la plus basse énergie et donne des informations sur les régions dans la molécule qui ont la plus forte tendance à accepter des électrons d'une espèce riche en électrons.

E_{HOMO} décrit la capacité de donner des électrons de la molécule. Par conséquent, une énergie HOMO élevé (E_{HOMO}) de la molécule est corrélée à une plus grande capacité de donner des électrons à une molécule accepteuse appropriée **[13-14-15]**. Ainsi, des valeurs élevées d'E_{HOMO} indiquent la facilité d'adsorption de la molécule sur la surface métallique, par conséquent l'amélioration de l'efficacité d'inhibition.

L'objectif de ce travail est de calculer le plus grand nombre des propriétés moléculaires pertinentes à son action en tant qu'inhibiteur de la corrosion des isomères

à base de triazole. Ces propriétés sont, le moment dipolaire μ, E_{LUMO}, E_{HOMO}, l'écart énergétiques, et les paramètres qui donnent des informations précieuses sur le comportement réactif de la molécule à savoir : l'électronégativité (χ), la dureté globale (η) le potentiel d'ionisation (I), l'affinité électronique (A) et le transfert d'électrons (ΔN). Les valeurs calculées des paramètres sont répertoriées dans le tableau B.II.1.

Tableau B.II.1 : Descripteurs globaux des inhibiteurs étudiés calculés au niveau B3LYP /6-31G (d, p) à l'état isolé (G) et en phase aqueuse (A).

Inhibiteur	phase	E_{HOMO} (eV)	E_{LUMO} (eV)	ΔE (eV)	μ (D)	A (eV)	I (eV)	Ƞ (eV)	χ (eV)	ΔN
PH4	G	-6,005	-1,278	4,727	4.472	1,278	6,005	2,363	3,642	0,250
	Aq	-6,181	-1,276	4,905	6.487	1,276	6,181	2,452	3,728	0,223
PH5	G	-6,490	-1,170	5,320	5.451	1,170	6,490	2,660	3,830	0,186
	Aq	-6,597	-1,263	5,334	7.414	1,263	6,597	2,667	3,930	0,167
BT4	G	-6,506	-1,233	5,273	4.428	1,233	6,506	2,637	3,869	0,180
	Aq	-6,576	-1,262	5,313	6.413	1,262	6,576	2,657	3,919	0,1696
BT5	G	-6,530	-1,218	5,312	5.329	1,218	6,530	2,656	3,874	0,178
	Aq	-6,599	-1,256	5,343	7.347	1,256	6,599	2,672	3,927	0,167
4,5-DE	G	-6,492	-1,799	4,692	5.556	1,799	6,492	2,346	4,146	0,136
	Aq	-6,648	-1,896	4,751	8.338	1,896	6,648	2,376	4,272	0,116

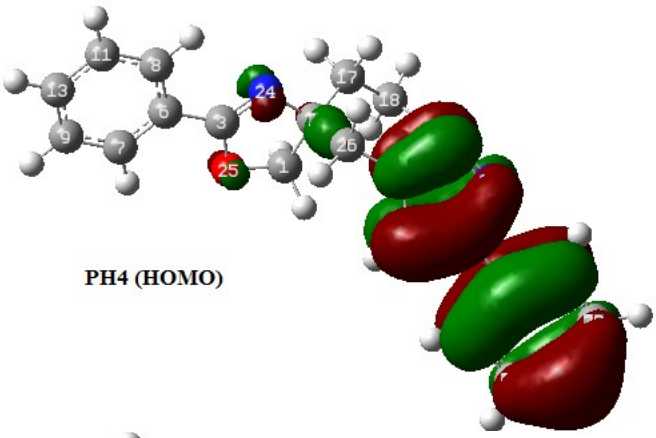
Les résultats obtenus par la méthode B3LYP / 6-31G (d, p) montrent que la molécule PH4 possède l'énergie HOMO la plus élevée, ce résultat est dû à la présence du groupe phényle en position 4 sur le cycle triazolique qui facilite son adsorption sur la surface métallique **[16-17]**. En revanche, nous constatons que l'isomère 1,4 possède l'énergie HOMO la plus élevée par rapport à l'isomère 1,5 (E_{HOMO}(PH4) > E_{HOMO}(PH5)) et (E_{HOMO}(BT4) > E_{HOMO}(BT5)). Ce résultat semble être dû à la présence des interactions entre le substituant en position 5 et les protons du cycle oxazolinique conduisant à la diminution de la capacité de don des électrons.

L'évolution des valeurs de ΔE pour les composés étudiés montre que le PH5 (5.32 eV) devrait être le composé le moins réactif **[26]**, alors que le 4,5-DE et le PH4 (4,692 et 4,727eV) sont les composés les plus réactifs. Donc, le 4,5-DE et PH4 devrait avoir la

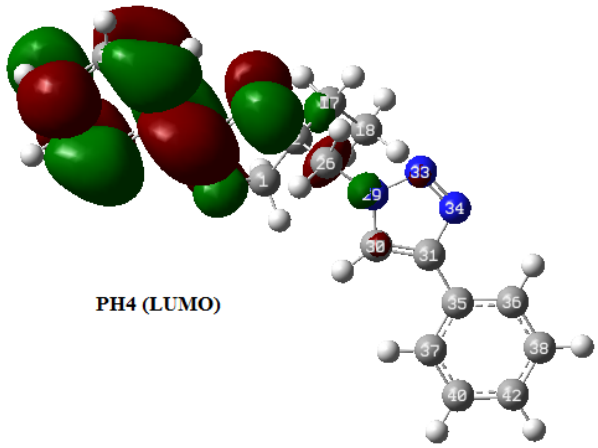
plus forte tendance à interagir avec la surface métallique. En plus, ΔE des isomères 1,4 est plus faible que ceux des isomères 1,5 (ΔE(PH4) < ΔE(PH5) et ΔE(BT4) < ΔE(BT5)).

Le nombre de transferts d'électrons (ΔN) indique la tendance d'une molécule à donner d'électrons **[25]**. Plus la valeur de ΔN est élevée, plus la molécule a tendance à donner d'électrons aux espèces pauvres en électrons. Dans le cas des inhibiteurs de corrosion, une valeur de ΔN élevée implique une plus grande tendance à interagir avec la surface métallique (c'est-à-dire une plus grande tendance à s'adsorber sur la surface métallique) indiquant une augmentation de l'efficacité de l'inhibition **[18-19-24]**. Le tableau B.II.1 montre également que le PH4 possède la valeur la plus élevée de ΔN, les valeurs des ΔN (ΔN(PH4) >ΔN(PH5) et ΔN(BT4) >ΔN(BT5)) ont aussi montré que les isomères 1,4 ont une tendance à donner des électrons plus élevée que les isomères 1,5.

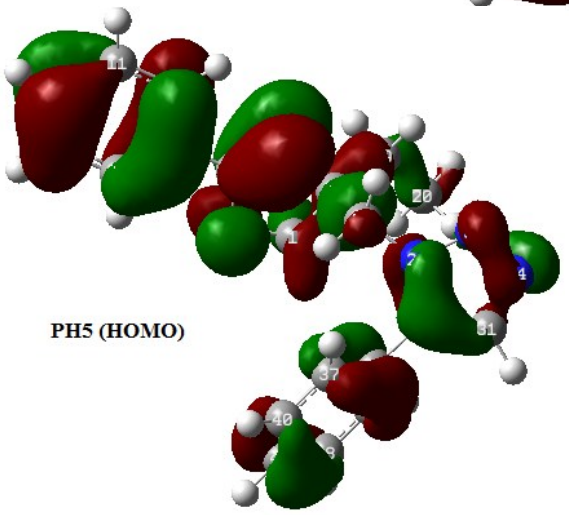
Les résultats ont indiqué que le PH4 est le composé le plus efficace. Cependant, il est signalé que les autres composés (surtout le 4,5-DE) ont des valeurs de ΔE proches de celles de PH4. Par conséquent, ces composés ont un pouvoir donneur d'électron comparable à PH4.



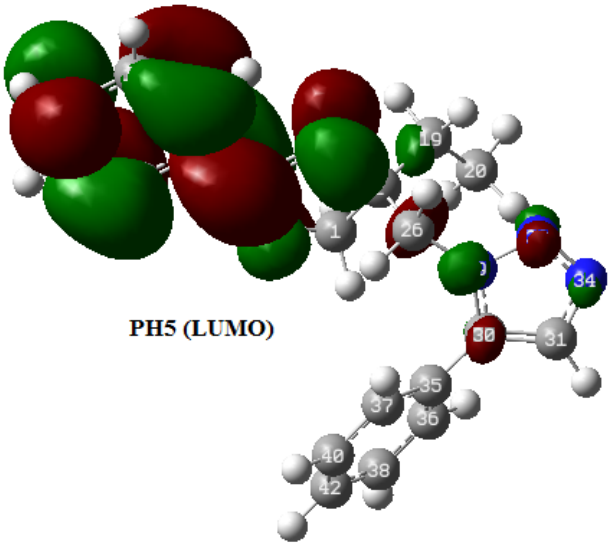
PH4 (HOMO)



PH4 (LUMO)



PH5 (HOMO)



PH5 (LUMO)

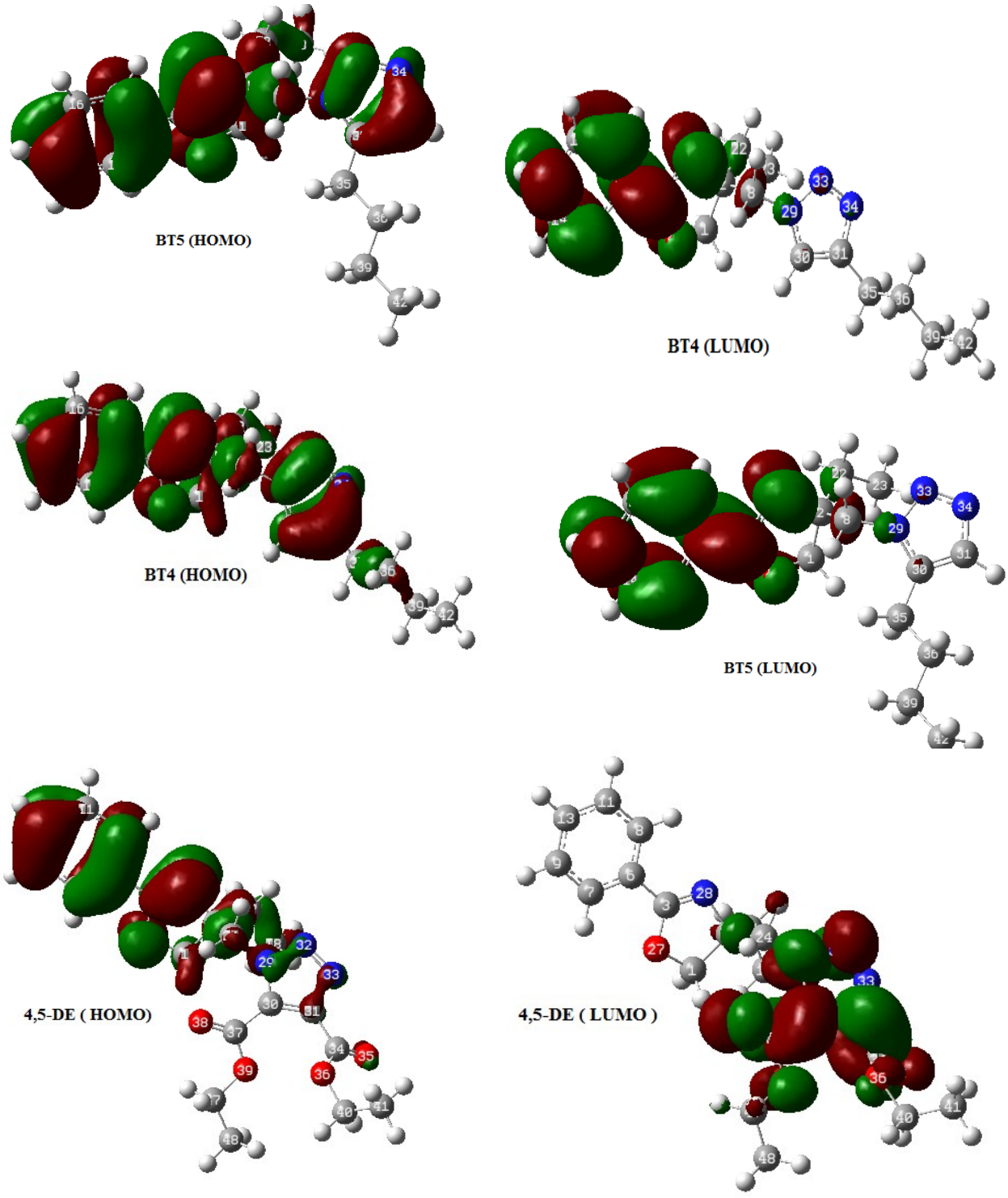


Figure B.II.2 : Distribution électronique des orbitales frontières HOMO et LUMO des inhibiteurs PH4, PH5, BT4, BT5 et 4,5-DE.

La densité électronique de l'orbitale frontière HOMO est localisée sur les deux cycles (oxazolinique et triazolique) pour PH5, BT4 et BT5, sur le cycle oxazolinique pour 4,5-DE et sur le cycle triazolique pour le PH4. Alors que la densité électronique de l'orbitale frontière LUMO est principalement localisée sur les atomes du cycle

oxazolinique pour les composés PH4, PH5, BT4, BT5 et sur le cycle triazolique pour 4,5-DE. Ces résultats confirment que l'adsorption sur la surface métallique se produira soit par le cycle oxazolinique ou triazolique soit par les deux cycles au même temps.

III.3. Calcul des descripteurs de la sélectivité

La réactivité locale a été analysée au moyen des indices de Fukui **[12]**, car ils indiquent les régions réactives de la molécule, et leurs valeurs sont utilisées pour identifier quelles atomes des inhibiteurs sont plus susceptibles de subir une attaque électrophile ou nucléophile **[20-21]**.

Tableau B.II. 2 : Population naturelle et indices de Fukui calculés des inhibiteurs PH4, PH5, BT4, BT5 et 4,5-DE à l'état isolé (G) et en phase aqueuse (A).

Inhibiteur	Atom	Phase	P_N	P_{N+1}	P_{N-1}	f_k^+	f_k^-	f_k^0
PH4	**C1**	G	6,1243	6,1267	6,1226	0,0023	0,0017	0,0020
		A	6,1271	6,1280	6,1268	0,0008	0,0003	0,0006
	C2	G	5,9158	5,9205	5,9155	0,0047	0,0003	0,0025
		A	5,9162	5,9168	5,9148	0,0005	0,0014	0,0010
	C17	G	6,4749	6,4801	6,4696	0,0051	0,0053	0,0052
		A	6,4759	6,4793	6,4719	0,0034	0,0040	0,0037
	C18	G	6,6913	6,6939	6,6872	0,0026	0,0041	0,0033
		A	6,6914	6,6916	6,6901	0,0002	0,0013	0,0007
	C26	G	6,2764	6,2829	6,2763	0,0065	0,0001	0,0033
		A	6,2797	6,2878	6,2816	0,0081	-0,0019	0,0031

Inhibiteur	Atom	Phase	P_N	P_{N+1}	P_{N-1}	f_k^+	f_k^-	f_k^0
PH5	**C1**	G	6,1260	6,1271	6,1250	0,0011	0,001	0,0011
		A	6,1269	6,1281	6,1268	0,0012	8E-05	0,0007
	C2	G	5,9149	5,9229	5,9148	0,0079	1E-04	0,0040
		A	5,9149	5,9244	6,9141	0,0094	-0,9992	-0,4949
	C19	G	6,4760	6,4813	6,4702	0,0052	0,0058	0,0055
		A	6,4760	6,4795	6,4719	0,0035	0,0040	0,0038
	C20	G	6,6891	6,6919	6,6850	0,0028	0,0041	0,0034
		A	6,6904	6,6906	6,6892	0,0002	0,0012	0,0007
	C26	G	6,2755	6,2782	6,2727	0,0027	0,0028	0,0027
		A	6,2782	6,2793	6,2791	0,0011	-0,0009	0.0001

Inhibiteur	Atom	Phase	P_N	P_{N+1}	P_{N-1}	f_k^+	f_k^-	f_k^0
	C1	G	6,1241	6,1279	6,1214	0,0038	0,0027	0,0033
		A	6,1269	6,1289	6,1265	0,0020	0,0004	0,0012

BT4	**C2**	G	5,9158	5,9233	5,9159	0,0075	-9E-05	0,0037
		A	5,9161	5,9275	5,9146	0,0114	0,0016	0,0065
	C22	G	6,4747	6,4790	6,4696	0,0043	0,0051	0,0047
		A	6,4753	6,4777	6,4714	0,0023	0,0039	0,0031
	C23	G	6,6907	6,6945	6,6859	0,0038	0,0048	0,0043
		A	6,6911	6,6920	6,6899	0,0009	0,0012	0,0010
	C35	G	6,4889	6,5044	6,4820	0,0155	0,0069	0,0112
		A	6,4938	6,5008	6,4929	0,0069	0,0009	0,0039

Inhibiteur	Atom	Phase	P_N	P_{N+1}	P_{N-1}	f_k^+	f_k^-	f_k^0
BT5	**C1**	G	6,1228	6,1274	6,1199	0,0045	0,0029	0,0037
		A	6,1243	6,1264	6,1241	0,0021	0,0003	0,0012
	C2	G	5,9148	5,9229	5,9155	0,0082	0,0008	0,0037
		A	5,9154	5,9284	5,9142	0,0130	0,0011	0,0071
	C22	G	6,4753	6,4799	6,4704	0,0046	0,0049	0,0048
		A	6,4758	6,4779	6,4721	0,0020	0,0037	0,0029
	C23	G	6,6902	6,6937	6,6852	0,0035	0,0049	0,0043
		A	6,6905	6,6914	6,6892	0,0009	0,0013	0,0011
	C35	G	6,4945	6,5065	6,4905	0,0120	0,0040	0,0080
		A	6,5015	6,5055	6,4997	0,0040	0,0019	0,0029
	C36	G	6,4536	6,4578	6,4515	0,0041	0,0021	0,0031
		A	6,4551	6,4559	6,4550	0,0007	0,0001	0,0004
	C42	G	6,6854	6,6895	6,6823	0,0040	0,0031	0,0036
		A	6,6871	6,6873	6,6870	0,0002	0,0001	0,0002

Inhibiteur	Atom	Phase	P_N	P_{N+1}	P_{N-1}	f_k^+	f_k^-	f_k^0
4,5-DE	**C1**	G	6,1266	6,1308	6,1259	0,0042	0,0007	0,0025
		A	6,1262	6,1281	6,1275	0,0019	-0,0012	0,0003
	C2	G	5,9166	5,9270	5,9161	0,0104	0,0004	0,005
		A	5,9161	5,9310	5,9168	0,0148	-0,0007	0,0071
	C17	G	6,4787	6,4796	6,4712	0,0009	0,0075	0,0042
		A	6,4781	6,4802	6,4726	0,0020	0,0055	0,0037
	C18	G	6,6887	6,6923	6,6847	0,0036	0,0041	0,0038
		A	6,6900	6,6906	6,6892	0,0006	0,0008	0,0007
	C24	G	6,2844	6,2791	6,2761	-0,0053	0,0084	0,0015
		A	6,2865	6,2805	6,2756	-0,0060	0,0109	0,0024
	C37	G	5,1983	5,1999	5,2919	0,0016	-0,0936	-0,0460
		A	5,1897	5,1908	5,3106	0,0011	-0,1209	-0,0599
	C40	G	6,1236	6,1273	6,1216	0,0036	0,0020	0,0028
		A	6,1232	6,1232	6,1226	1,00E-05	0,0005	0,0003
	C41	G	6,7188	6,7224	6,7137	0,0037	0,0051	0,0044
		A	6,7202	6,7204	6,7176	0,0002	0,0026	0,0014
	C47	G	6,1221	6,1237	6,1163	0,0016	0,0059	0,0037

		A	6,1233	6,1235	6,1188	0,0002	0,0045	0,0024
	C48	G	6,7126	6,7160	6,705	0,0034	0,0076	0,0055
		A	6,7157	6,7160	6,7115	0,0003	0,0042	0,0023

L'analyse des résultats obtenus montre l'existence des sites réactifs vis-à-vis des attaques nucléophiles et électrophiles pour les cinq molécules. En effet, les carbones C1 et C2 du cycle oxazolinique pour les cinq molécules et les carbones C17 et C26 pour PH4, C19 pour PH5, C2-C35 pour BT4 et BT5 et C37 pour 4,5-DE présentent d'importantes valeurs des f_K^+ **[27]**, ce qui leur confère un caractère accepteur d'électrons plus importants. Alors que les atomes C20 pour PH5, C23 pour BT4 et BT5, C17- C24-C41 et C48 pour 4,5-DE présentent des valeurs élevées de f_k^- ce qui indique que ce sont probablement les sites préférentiels dans le cas d'une attaque électrophile. En revanche, les atomes C1- C2-C17 pour PH4, C19 pour PH5 et C22-C35 pour BT4 et BT5 dévoilent le caractère double donneur et accepteur d'électrons **[28]**.

Conclusion

Les résultats obtenus par la méthode B3LYP / 6-31G (d, p) montrent que les isomères 1,4 (PH4 et BT4) possèdent les E_{HOMO} les plus élevées et les gaps énergétiques les plus fiables, ainsi que les taux de transfert d'électrons les plus élevés par rapport aux isomères 1,5 (PH5 et BT5), ce qui indique que la substitution en position 4 pour les 1, 2, 3-triazoles augmente la réactivité de la molécule. Cependant, l'isomère 4,5-DE possède des valeurs de ΔE et ΔN proches de ceux des isomères 1,4. Par conséquent, ces composés ont un pouvoir donneur d'électron comparable aux isomères 1,4.

Les Indices de Fukui et la distribution de la densité électronique des orbitales frontières HOMO et LUMO montrent l'existence de plusieurs sites réactifs répartis tout au long des structures moléculaires conduisant probablement à une forte adsorption sur la surface métallique.

[1] S. Xia, M. Qiua, L. Yua, F. Liua, H. Zhao, Corros. Sci. 50 (2008) 2021–2029.

[2] Sastri VS (1998) Corrosion inhibitors principles and applications. Wiley, Chichester, England.

[3] Growcock FB (1989) Corrosion 45:1003–1007.

[4] M. Bouklah, H. Harek, R. Touzani, B. Hammouti, and Y. Harek, *Arabian Journal of Chemistry*, vol. 5, no. 2, pp. 163–166, 2012.

[5] S. S ¸afak, B. Duran, A. Yurt, and G. Turko ¨ glu, *Corrosion Science*, vol. 54, no. 1, pp. 251–259, (2012).

[6] Lopez N, Illas F, Phys J (1998) Chem B102:1430–1436.

[7] A.D. Becke, *Chem. Phys.,* 98 (1993) 5648.

[8] A.D. Becke, *Phys. Rev. A*., 38 (1988) 3098.

[9] C. Lee, W. Yang, R.G. Parr, *Phys. Rev. B*., 37 (1988) 785.

[10] S. G. Zhang, W. Lei, M. Z. Xia, and F. Y. Wang *J. Mol. Struct. THEOCHEM*, vol. 732, no. 1–3, pp. 173–182, (2005).

[11] M.J. Frisch, G.W. Trucks, H.B. Schlegel, G.E. Scuseria, M.A. Robb, J.R. Cheeseman,G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G.A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H.P. Hratchian, A.F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J.L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J.A. Montgomery, Jr., J.E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J.J. Heyd, E. Brothers, K.N. Kudin, V.N. Staroverov, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J.C. Burant, S.S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J.M. Millam, M. Klene, J.E. Knox, J.B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R.E. Stratmann, O. Yazyev, A.J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J.W. Ochterski, R.L. Martin, K. Morokuma, V.G. Zakrzewski, G.A. Voth, P. Salvador, J.J. Dannenberg, S. Dapprich, A.D. Daniels, Ö. Farkas, J.B. Foresman, J.V. Ortiz, J. Cioslowski and D.J. Fox, *Gaussian 09, Revision E.01*, Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2009.

[12] K. Fukui, T. Yonezawa, and H. Shingu, *J. Chem. Phys.*, vol. 20, no. 4, pp. 722–725, (1952).

[13] K.F. Khaled, J. Solid State Electr. 13 (2009) 1743–1756.

[14] K.F. Khaled, M.A. Amin, N.A. Al-Mobarak, J. Appl. Electrochem. 40 (2010) 601–613.

[15] Mariam Olayemi Abdulazeez, Abel Kolawole Oyebamiji and Banjo Semire, *Lebanese Science Journal, Vol. 17, No. 2, (2016).*

[16] A. Y. Musa, T.T. Jalgham, M. Abu Bakar, *Corrosion Science 56 (2012) 176–183*.

[17] I.B. Obot, N.O. Obi-Egbedi, *Corrosion Science 52 (2010) 657–660.*

[18] M.J.S. Dewar, W. Thiel, J. Am. Chem. Soc. 85 (1963) 3533.

[19] Popova, L., Ananieva, E., Haristoval, V., Christov, K., Georgieva, K., Alexieva, E. Stoinova, Z.(2003). *J. Plant Physiol.,* Special issue : 133-152.

[20] Z. El Adnani, M. Mcharfi, M. Sfaira, A.T. Benjelloun, M. benzakour, M. Ebn Touhami, B. Hammouti, M. Taleb*, Int. J. Electrochem. Sci.,* 7 (2012) 3982 - 3996

[21] M.A. Quijano, M.P. Pardav, A. Cuán, M.R. Romo, G.N. Silva, R.Á. Bustamante, A.R. López, H.H. Hernández, *Int. J. Electrochem. Sci.,* 6 (2011) 3729.

[22] H. B. Ouici1, O. Benali, A. Guendouzi, *4th International Congress in Advances in Applied Physics and Materials Science (APMAS 2014)* AIP Conf. Proc. 1653, 020086-1–020086-20 ; doi : 10.1063/1.4914277.

[23] Xu X, Singh A, Sun Z, Ansari.KR, Lin Y. (2017) *R.Soc.opensci.*

[24] H. Rahmani , K.I. Alaoui , M. EL Azzouzi , F. Benhiba , A. El Hallaoui , Z. Rais ,M. Taleb , A.Saady ,B. Labriti , A. Aouniti , A. Zarrouk. *Chemical Data Collections 24 (2019) 100302.*

[25] B. Gomez, N.V. Likhanova, M.A. Dominguez-Aguilar, R. Martinez-Palou, A. Vela, J.L. Gazquez, *J. Phys. Chem. B 110 (2006) 8928-8934.*

[26] E.E. Ebenso, T. Arslan, F. Kandemirli, N. Caner, I. Love, Int. J. Quant. Chem. 110(5) (2010) 1003-1018.

[27] I.B. Obot, Z.M. Gasem, *Corrosion Science 83 (2014) 359–366*.

[28] K. Fukui, The role of frontier orbitals in chemical reactions (Nobel Lecture), Angew. *Chem. Int. Ed. Engl. 21 (1982) 801-809*.

Partie C

Synthèse de nouveaux composés oxazoliniques et triazoliques

Chapitre I

Synthèse des composés oxazoliniques

I. Introduction

L'hétérocycle oxazolinique a énormément attiré l'attention en raison de ses importantes applications en chimie, biochimie et pharmacologie **[1-2]**.

Cet hétérocycle se trouve dans la structure de nombreux produits biologiquement actifs **[4]**. Il est également connu comme intermédiaire important dans certaines transformations organiques **[5]**.

En termes d'inhibiteurs, les molécules organiques sont préférées à celles d'inhibiteurs inorganiques pour des raisons, essentiellement, d'écotoxicité. Les inhibiteurs organiques sont généralement constitués de sous-produits de l'industrie pétrolière **[3]**.

En milieu acide l'inhibition de la corrosion exige un groupe polaire par lequel la molécule peut s'attacher à la surface métallique afin de la protéger, celle-ci inclue les groupes organiques (N, amines, S et OH) qui s'adsorbent fortement à la surface métallique.

II. Etude bibliographique

II.1.Historique

Les oxazolines sont connues par leurs nombreuses applications synthétiques et biologiques. Un certain nombre d'articles de synthèse ont été publiés sur la synthèse, les réactions et les applications des oxazolines. La littérature qui suit la publication de ces articles indique de nombreuses activités universitaires et commerciales impliquant la préparation, les réactions et les utilisations d'oxazoline.

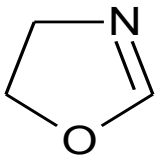
Les oxazolines sont des composés hétérocycliques à cinq chaînons possédant une double liaison contenant un atome d'oxygène et d'azote.

Il a été synthétisé pour la première fois en 1884 **[6]**, mais ce n'est que 5 ans plus tard que Siegmund Gabriel a correctement attribué la structure **[7]**.

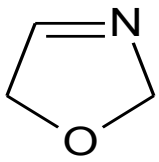
Il a été nommé conformément à la nomenclature de Hantzsch – Widman **[8]** et fait partie d'une famille de composés hétérocycliques. Son utilisation en synthèse organique a permis depuis 1970 l'obtention de nombreux composés fonctionnalisés.

La méthode réalisée par Billman et Parker **[9]** est la plus utilisée, elle consiste à condenser des aminoalcools avec l'acide benzoïque au reflux dans le xylène.

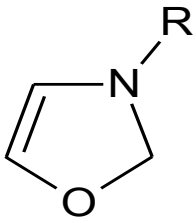
Trois isomères de structure de l'oxazoline sont possibles en fonction de l'emplacement de la double liaison, mais seules les 2-oxazolines qui sont courantes. Les 4‑oxazolines sont formées en tant qu'intermédiaires lors de la production de certains azométhine **[10]** mais sont par ailleurs rares. Les 3‑oxazolines sont encore moins courantes mais ont été synthétisées par voie photochimique **[11]** et par l'ouverture du cycle des azirines **[12]**.



2-oxazoline



3-oxazoline



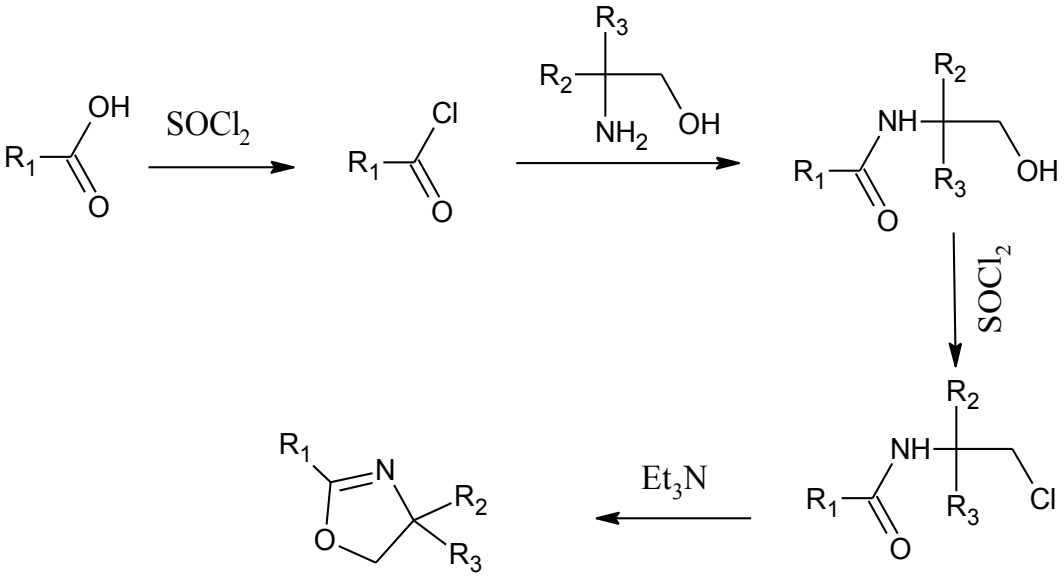
4-oxazoline

II. 2. Méthodes de synthèse des hétérocycles de type 2- oxazoline

La synthèse du cycle 2-oxazoline est bien établie et se déroule en général via la cyclisation d'un 2-aminoalcool (généralement obtenu par réduction d'un acide aminé) avec un groupe fonctionnel approprié.

II. 2. 1. Synthèse des 2-oxazoline par la réaction de chlorures d'acide

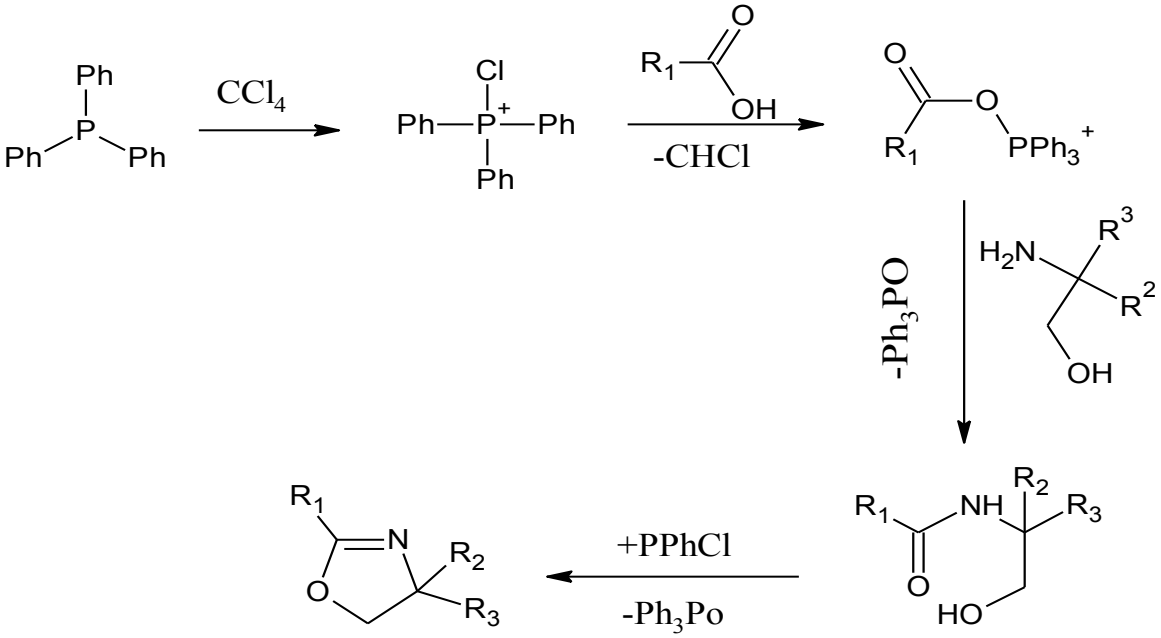
Une voie de routine vers les oxazolines implique des réactions de chlorures d'acide avec des 2-amino alcools. Le chlorure de thionyle est couramment utilisé pour générer le chlorure d'acide in situ, en prenant soin de maintenir les conditions anhydres, car les oxazolines peuvent être ouvertes par le chlorure si le noyau imine devient protoné **[13]** La réaction est généralement effectuée à température ambiante.



II. 2. 2. Synthèse des 2-oxazoline par la réaction d'acide carboxylique

Ce procédé fonctionne dans des conditions de température ambiante relativement douces. Cependant, en raison des grandes quantités d'oxyde de triphénylphosphine formées, le procédé n'est pas idéal pour les réactions à grande échelle.

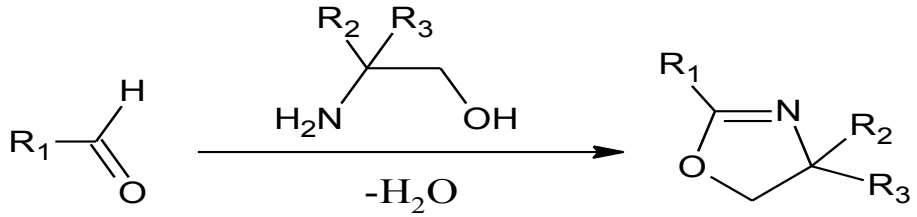
L'utilisation de cette méthode devient de moins en moins courante en raison de la limitation du tétrachlorure de carbone qui est cité parmi les substances responsables de l'appauvrissement de la couche d'ozone.



II. 2. 3. Synthèse des 2-oxazoline par la réaction d'aldéhyde

La cyclisation d'un amino-alcool et d'un aldéhyde donne une oxazolidine intermédiaire qui peut être convertie en oxazoline par traitement avec un agent oxydant

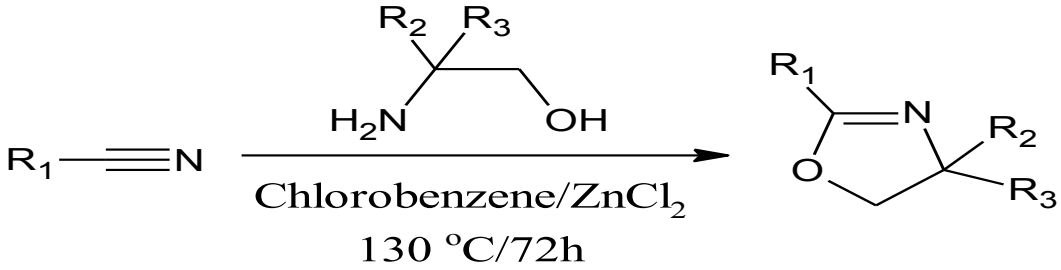
à base d'halogène. La méthode s'est révélée efficace pour une large gamme d'aldéhydes aromatiques et aliphatiques.



II. 2. 4. Synthèse des 2-oxazoline par la réaction de nitrile

L'utilisation de quantités catalytiques de ZnCl2 pour générer des oxazolines à partir de nitriles a été décrite pour la première fois par Witte et Seeliger **[14]**, puis développée par Bolm et al. **[15].**

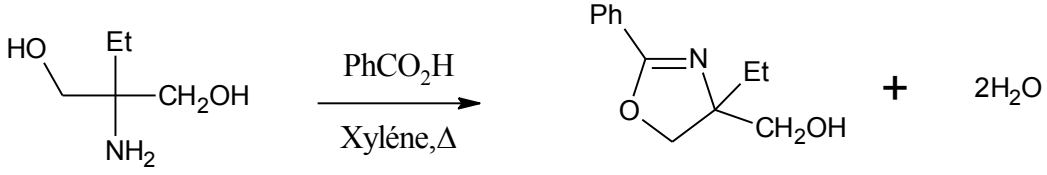
La réaction nécessite des températures élevées pour réussir et est généralement effectuée dans du chlorobenzène au reflux dans des conditions anhydres. Un mécanisme réactionnel précis n'a jamais été proposé.



III. Partie Expérimentale

III.1. Synthèse du 4-éthyl-4-hydroxyméthyl-2-phényloxazoline

L'action de 2-amino-2-éthylpropane-1,3-diol avec l'acide benzoïque au reflux du xylène pendant 24 heures, avec l'élimination azéotropique de l'eau formée et après évaporation de 2/3 du xylène et refroidissement, conduit à la formation du 4-éthyl-4-hydroxyméthyl-2-phényloxazoline(1) avec un rendement de 72%. Le solide obtenu est filtré sous vide puis recristallisé dans un mélange éthanol/eau avec les proportions 3/5**[16-18]**.



(1)

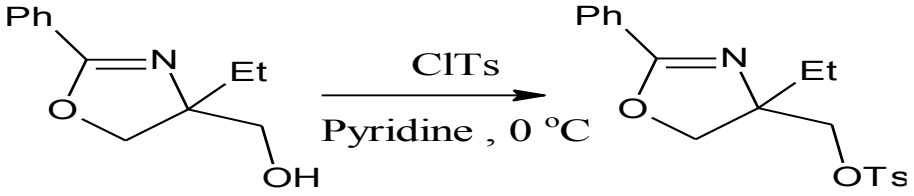
Solide blanc Rdt= 85% F= 94°C

Le spectre RMN du proton, pris dans CDCl3, du composé **(1)** présente entre autres des signaux suivants à :

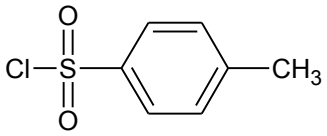
- Un triplet à 0.85 ppm (3H, J=7Hz).
- Un quadruplet à 3.43 ppm (2H, J=7Hz).
- Un singulet à 2.8 ppm (2H).
- Un singulet à 3.5 ppm (1H).
- Un doublé dédoublé à 4.23 ppm (2H, J=12Hz).
- Un multiplet entre 7 et 8 ppm (5H).

III.2. Synthèse du 4-éthyl-4-tosylméthyl-2-phényloxazoline

L'action du chlorure de tosyle dans la pyridine à 0°C sur l'oxazoline **(1)** avec agitation magnétique jusqu'à dissolution complète pendant 4 heures donne le composé tosylé **(2)** avec un rendement de 93%, le produit obtenu est filtré puis séché **[16-17]**.



(1) **(2)**



(ClTs)

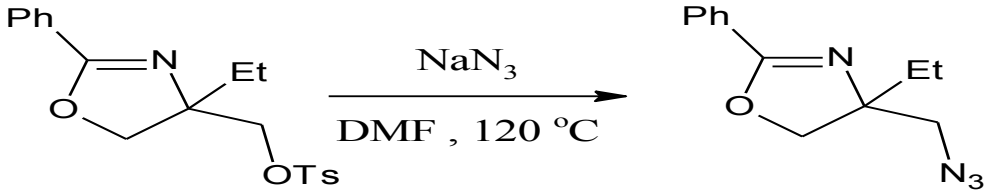
Solide blanc Rdt= 95% F=60.5 °C

Le spectre RMN du proton, pris dans CDCl3, du composé **(2)** présente entre autres des signaux suivants à :

- Un triplet à 0.87 ppm (3H, J=7Hz).
- Un quadruplet à 1.77 ppm (2H, J=7Hz).
- Un singulet à 2.5 ppm (3H).
- Un singulet à 4.13 ppm (2H).
- Un quadruplet à 4.26 ppm (2H, J=8Hz).
- Un multiplet entre 7.6 et 8 ppm (9H).

III.3.Synthèse de l'azidométhyloxazoline

La réaction d'azoture de sodium NaN_3 sur le 4-éthyl-4-tosylméthyl-2-phényloxazoline (2) dans le diméthylformamide (DMF) donne, après 48 heures de chauffage à 120°C sous agitation magnétique et après extraction liquide-liquide, l'azidométhyloxazoline (3) **[16-17]** avec un rendement de 75%.



(2) **(3)**

Produit huileux **Rdt= 85%**

Le spectre RMN du proton, pris dans CDCl3, du composé **(2)** présente entre autres des signaux suivants à :

- Un triplet à 0.8 ppm (3H, J=7Hz).
- Un quadruplet à 1.7 ppm (2H, J=7Hz).
- Un quadruplet à 3.53 ppm (2H).
- Un quadruplet à 4.26 ppm (2H, J=8Hz).
- Un multiplet entre 7 et 8 ppm (5H).

Conclusion

Les méthodes de synthèse des hétérocycles oxazoliniques décrites dans ce chapitre sont suffisantes pour pouvoir être appliquées à la préparation de certains inhibiteurs de la corrosion qui seront testés dans la suite de ce travail. La facilité du mode opératoire, le faible coût des matières premières, les rendements élevés font que d'importantes quantités de produits peuvent être préparées. Une utilisation industrielle est donc envisageable pour certains d'entre eux.

[1] Gant TG, Meyers AI The chemistry of 2-oxazolines. Tetrahedron 50: 2297-2360(1994).

[2] Gilman AG, Goodman LS the Pharmacological Basis of Therapeutics. 10th Ed, McGraw-Hill, New York, NY, USA(2001).

[3] C. Fiaud, C.Lemaitre, N.Pebere, Inhibiteurs de corrosion, In *:* G. Beranger, H. Mazille, Lavoisier, Paris, Hermès Science Publications, (2002), pp.245-266.

[4]Greenhill JV, Lue L In: Ellis GP, Luscombe DK, Progress in Medicinal Chemistry. (Eds.), Elsevier, New York, NY, USA (1993) 3: 170-180.

[5]Puntener K, Hellman MD, Kuester E, Hegedus LS, J Org Chem 65: 8301-8306(2000).

[6]*Andreasch, Rudolf. Monatshefte Fur Chemie (in German). Five (1): 33–46(1884).*

[7] Gabriel, S. *Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft* (in German). 22 (1) : 1139–1154(1889).

[8] Arthur Rudolf Hantzsch et J.H. Weber, « *Ueber Verbindungen des Thiazols (Pyridins der Thiophenreihe)* », *Berichte der Deutschen chemischen Gesellschaft*, vol. 20, n° 2, 1887, p. 3118-3132

[9] J. H. BILLMAN, E.E. PARKER; 47 J.Am. Che. Soc., 67, 1069, (1945).

[10] *E.Vedejs, Grissom, J. W. Journal of the American Chemical Society. 110(10): 3238–3246(1988).*

[11] *D.* Armesto, Ortiz, Maria .J; Pérez-Ossorio, Rafael*; Horspool, William M. (1983). Tetrahedron Letters. 24 (11): 1197–1200.*

[12] Sá, Marcus C. M; Kascheres, Albert. *The Journal of Organic Chemistry*. 61 (11) : 3749–3752 (1996).

[13] Holerca, Marian N. Percec, Virgil. *European Journal of Organic Chemistry*. 2000 (12): 2257–2263(2000).

[14] Witte, Helmut; Seeliger, Wolfgang (1972). *Angewandte Chemie International Edition in English*. 11 (4): 287–288.

[15] Bolm, Carsten; Weickhardt, Konrad; Zehnder, Margareta; Ranff, Tobias. *Chemische Berichte*. 124 (5): 1173–1180(1991).

[16] H. Rahmani, F. El-Hajjaji, A.El Hallaoui, M. Taleb, Z. Rais, M. El Azzouzi, B. Labriti, K. Ismaily Alaoui and B. Hammouti*Int. J. Corros. Scale Inhib.(2018), 7, no. 4, 509–527.*

[17] F. Zaid, S. El Hajji, A. El Hallaoui, A. Elachqar, A. Alami, M. L. Roumestant, Ph. Viallefont, *Prep. Biochem. Biotechnol.,* 1998, *28*, 155.

[18] Y. Aouine, H. Faraj, A. Alami, A. El Hallaoui, A. Elachqar, A. Kerbal, *Molecules*, (2011), *16*, 3380.

Chapitre II
Synthèse des dérivés du 1.2.3-triazole

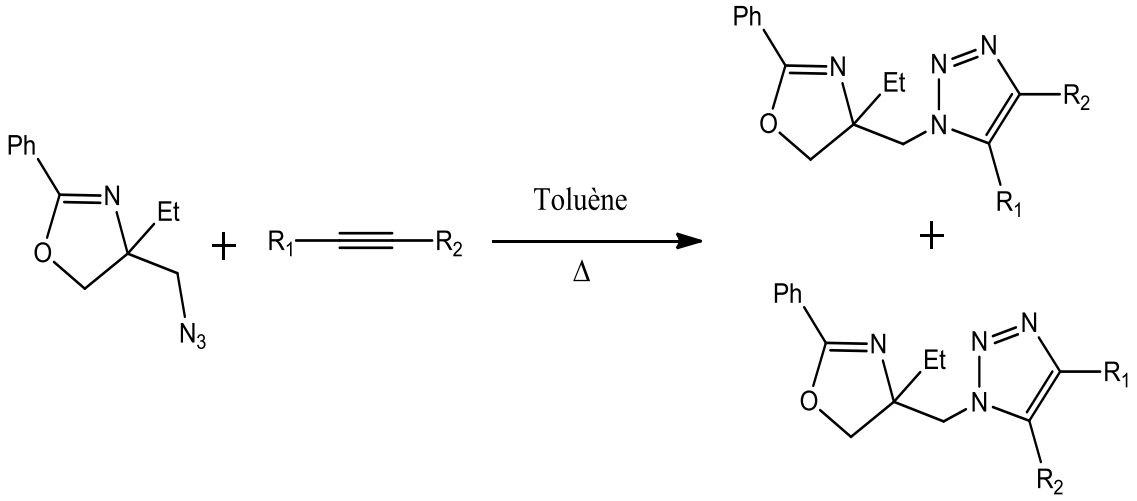
I. Introduction

Les 1, 2,3-triazoles constituent une classe importante d'hétérocycles en raison de leur large gamme d'applications en tant qu'intermédiaires de synthèse et produits pharmaceutiques **[1]**.

Les triazoles et leurs dérivés ont une grande importance en chimie médicale et peuvent être utilisés pour la synthèse de nombreux composés hétérocycliques ayant différentes activités biologiques telles que des activités antimicrobiennes **[2-3]** et antibactériennes **[4-5]**, antifongiques humains **[6]**, anticancéreuses **[7]**, antitumorales **[8]** et dans le secteur agricole ils sont utilisés en tant que fongicides, herbicides et insecticides puissants **[13-14]**.

Dans les solutions acides les dérivés de triazole sont largement utilisés pour prévenir la corrosion des métaux dans le processus de décapage à l'acide, de nettoyage industriel, de détartrage à l'acide et de puits de pétrole acidifiant **[9-10]**. Ces composés riches en hétéroatomes, tels que l'azote et l'oxygène, peuvent être considérés comme des inhibiteurs écologiques en raison de leurs caractéristiques d'activité chimique forte et de faible toxicité **[11-12]**.

Dans ce chapitre, nous allons préparer de nouveaux précurseurs d'α-aminoacides hétérocycliques par réaction de cycloaddition dipolaire-1,3 entre le 4-(azidométhyl)-4,5-dihydro-4-éthyl-2-phényloxazole et différents alcynes hétérocycliques (Schéma 1) **[15]**.



(Schéma 1)

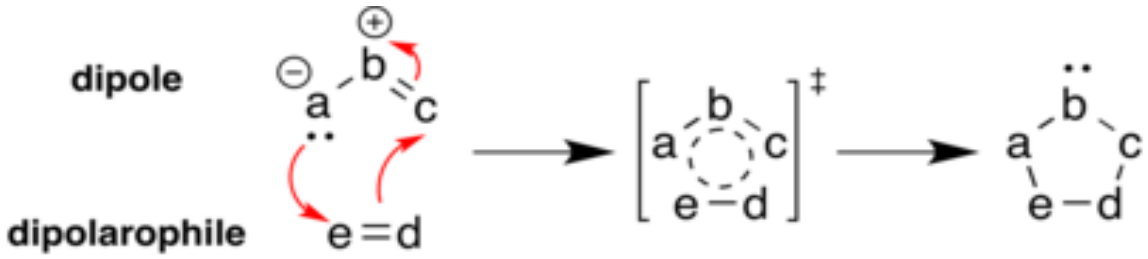
II. Généralités sur la réaction de cycloaddition 1, 3-dipolaire

La cycloaddition 1,3-dipolaire est une réaction chimique entre un 1,3-dipôle (azoture, oxyde de nitrile, diazo-alcane) et un dipolarophile (alcène, alcyne, carbonyle, nitrile), la plupart du temps un alcène substitué pour former un cycle à cinq chaînons.

Les premières cycloadditions 1,3-dipolaires ont été décrites entre la fin du 19ème siècle et le début du 20ème siècle, après la découverte des 1,3-dipôles. La recherche du mécanisme et l'application synthétique ont été établies dans les années 1960, principalement par le biais des travaux de Rolf Huisgen **[16]**, par conséquent, la réaction est parfois appelée cycloaddition de Huisgen (ce terme est souvent utilisé pour décrire spécifiquement la cycloaddition 1,3-dipolaire entre un azoture organique et un alcyne pour générer du 1, 2,3-triazole).

La cycloaddition 1,3-dipolaire est une voie importante pour la synthèse régio- et stéréosélective d'hétérocycles à cinq chaînons et de leurs dérivés.

Selon Huisgen, un dipôle est une espèce **a-b-c**, où (**c**) est un centre possédant une charge formelle positive et **a** un centre anionique ; son approche d'un dipolarophile, possédant un système π à deux électrons, se fait dans deux plans parallèles pour conduire après ré-hybridation du système et formation de nouvelles liaisons σ à un hétérocycle à cinq chaînons (Schéma 2).



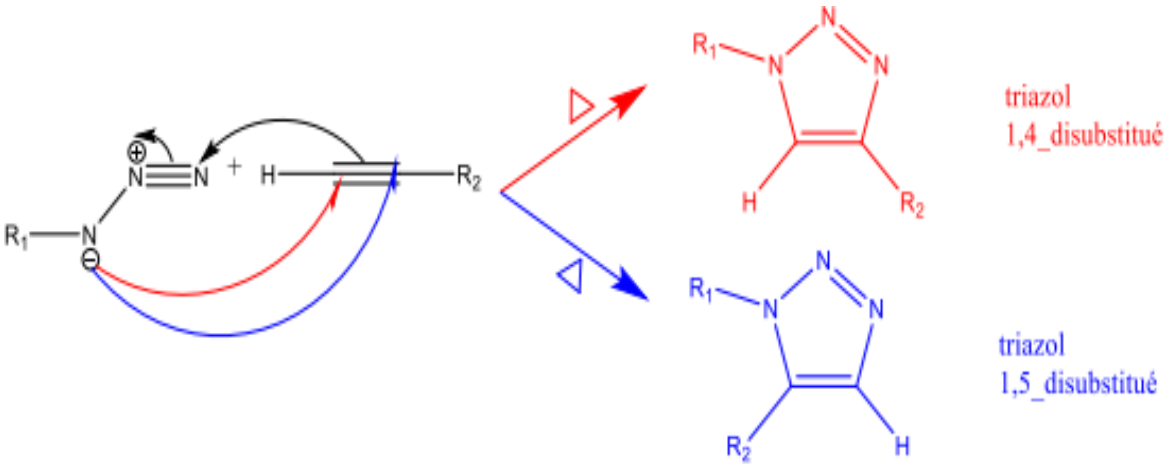
(Schéma 2)

III. Synthèse des dérivés du 1, 2, 3-triazole.

Dans la littérature de nombreuses méthodes de synthèse des 1, 2,3-triazoles ont été décrites. Parmi elles, la cycloaddition 1,3-dipolaire qui est la plus importante et la plus utile entre un azide et un alcyne.

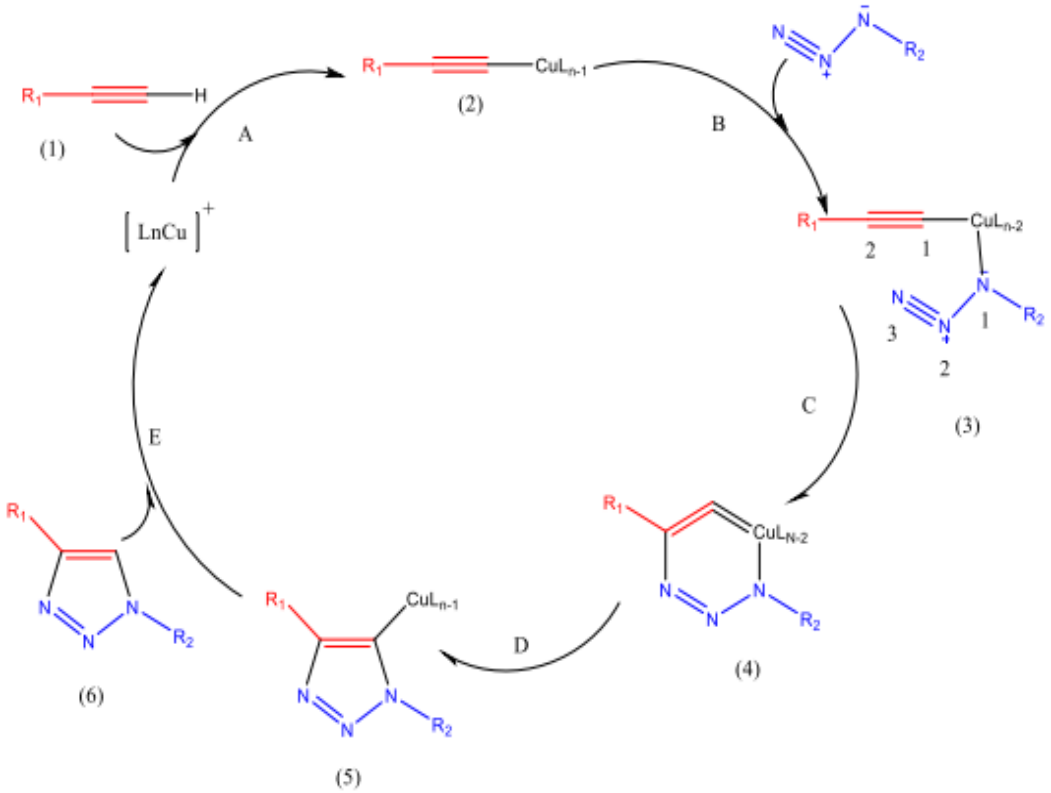
La première cycloaddition entre les alcynes et les azides a été effectuée à la fin du dix-neuvième siècle. En dépit du fait qu'elle est très exothermique, cette réaction

souffre d'une barrière d'énergie très élevée. En conséquence, elle est généralement lente même à température élevée, les triazoles se forment avec des rendements modérés. La cycloaddition des alcynes internes conduit à un mélange de deux régioisomères, dont le rapport est en faveur du régioisomère où le groupement électron attracteur est en position -4 et le groupement électron donneur est en position -5(Schéma 3) **[17]**.



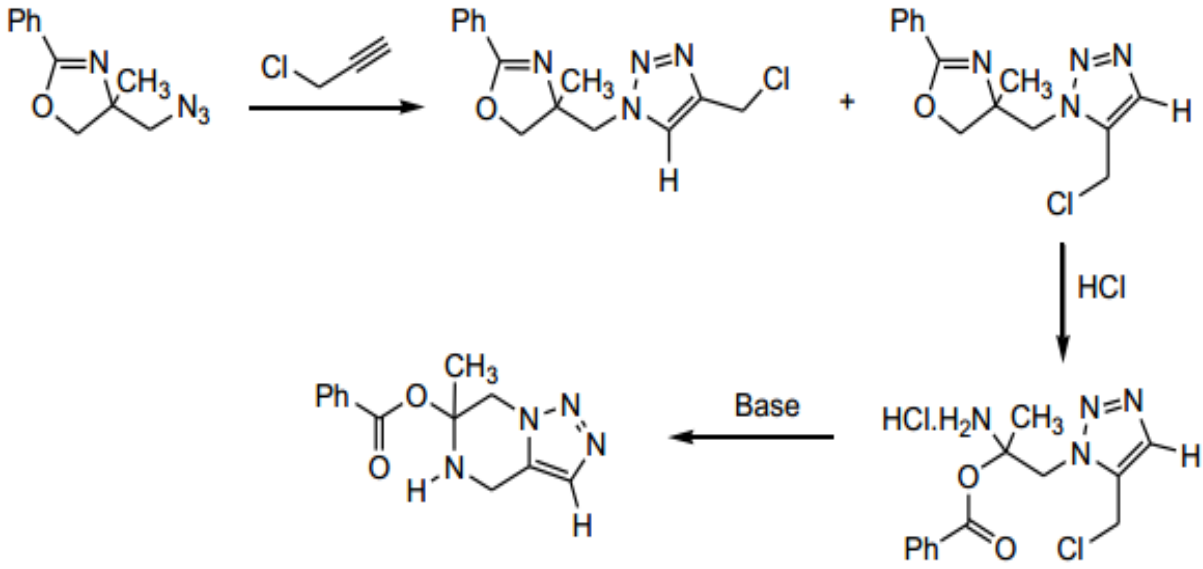
(Schéma 3)

Plusieurs efforts ont été effectués pour contrôler la régiosélectivité en faveur de l'isomère 1,4-disubstitué. Kolb et al. [**24]** ont proposé le cuivre(I) comme catalyseur de la cycloaddition entre un azide et un alcyne vrai. L'utilisation de ce catalyseur a donné uniquement le triazole 1,4-disubstitué, permettant également de s'affranchir du chauffage de la réaction. Le mécanisme proposé de cette cycloaddition catalysée par le Cu(I) est décrit par Himo et al. [**25]**.



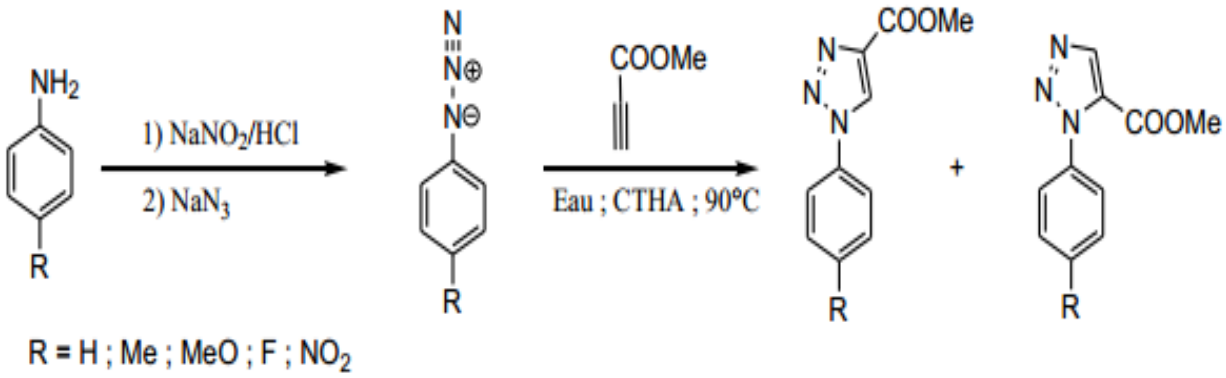
(Schéma 4)

El Hajji et al. **[19-20]**, ont préparé un aminoalcool triazolique (schéma 5). La structure de la 4-(5-chlorométhyltriazolométhyl)-4-méthyl-2-phényloxazoline a été caractérisée par RMN 1H et 13C puis déterminée par voie chimique.



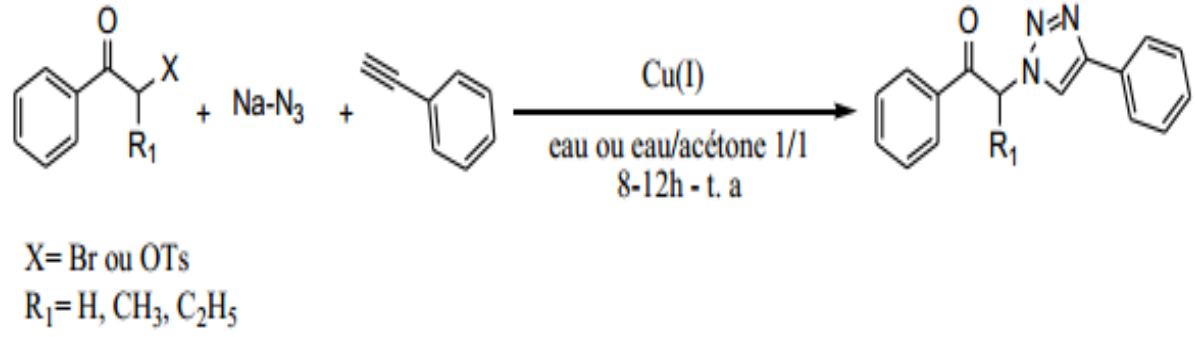
(Schéma 5)

G. Molteni et al. **[18]** ont synthétisés à l'aide d'une méthode simple et efficace des triazoles de façon régiosélective à partir des arylazides et l'acétylène de carboxylate de méthyle. La réaction s'effectue dans l'eau chaude (90°C) en présence du chlorure de tétrahexylammonium (CTHA) comme catalyseur de transfert de phase (schéma 6).



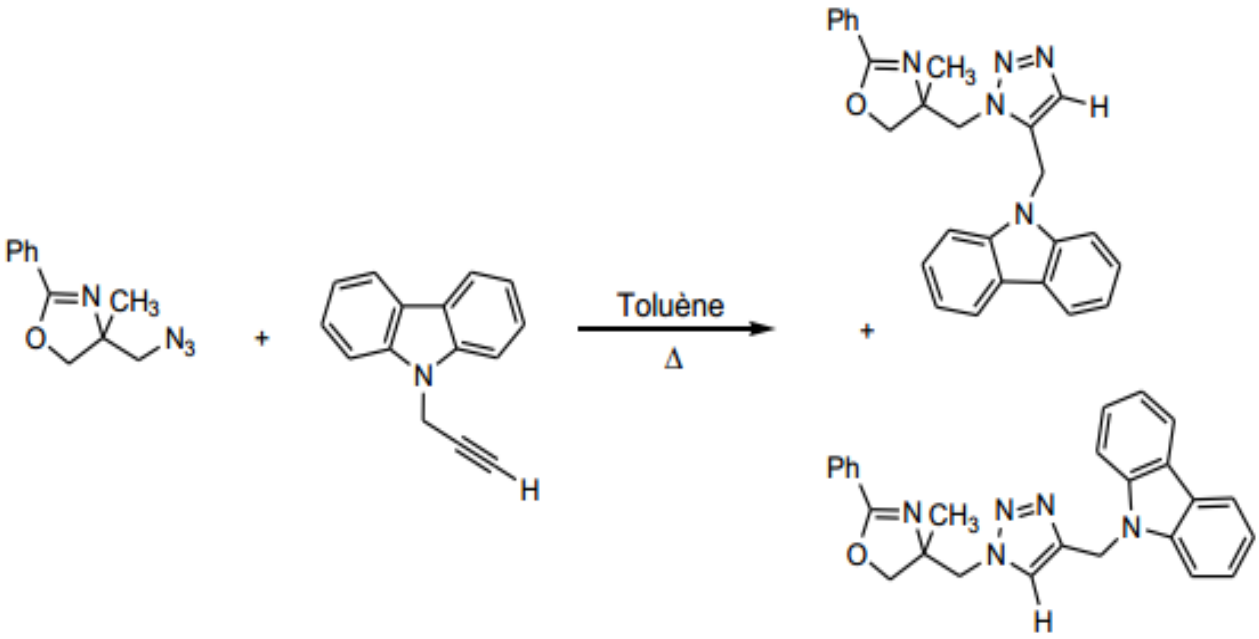
(Schéma 6)

Vantikommu et al. **[21]** ont préparé par une méthode très facile et très efficace le β-céto-1, 2,3-triazole 1,4-disubstituéé via une réaction de cycloaddition dipolaire-1,3 « one-pot » catalysée par le Cu(I). Cette réaction a été effectuée soit dans l'eau ou bien dans un mélange 1/1 eau/acétone. Les produits cibles ont été obtenus avec d'excellents rendements (schéma 7).



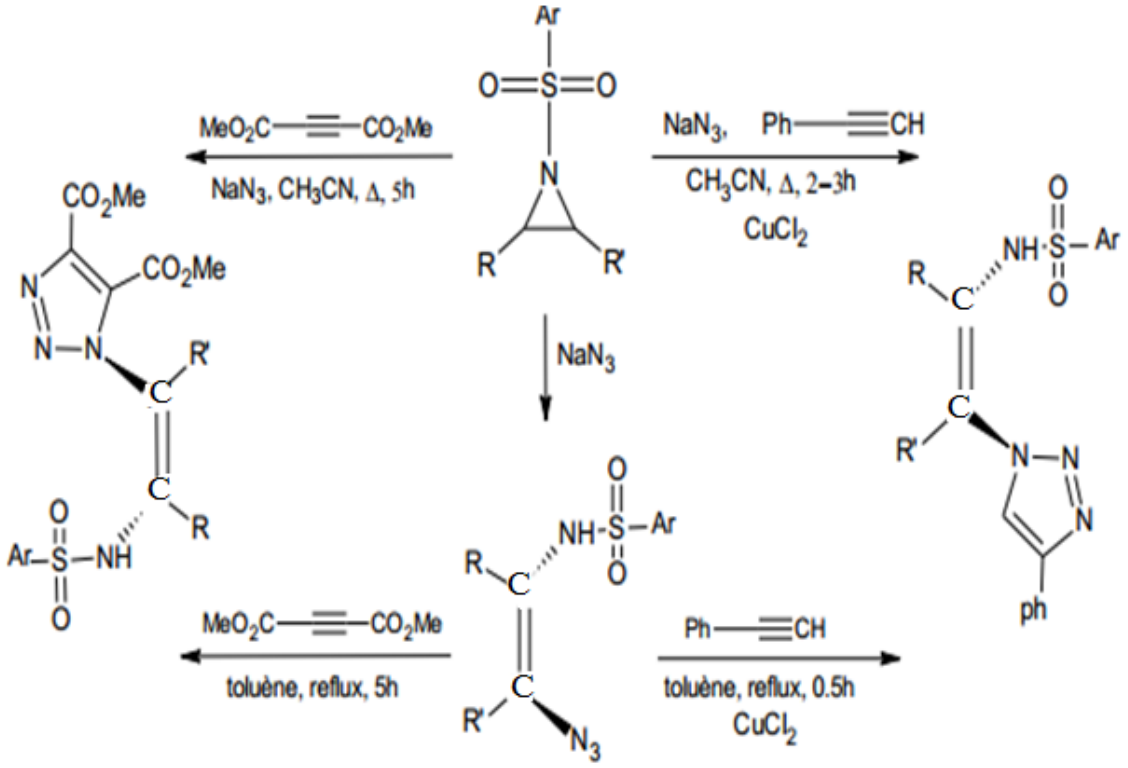
(Schéma 7)

Deux régioisomères obtenus lors de la cycloaddition, effectué par Aouine et al **[22]**. Cette cyclisation conduit principalement, après 72 heures de chauffage au reflux dans le minimum du toluène, à un mélange de deux régioisomères (schéma 8) dont le premier est minoritaire et le deuxième est majoritaire



(Schéma 8)

MARKOV et al **[23]** ont rapporté une nouvelle méthode pour la synthèse de dérivés 1, 2,3-triazole à partir des N-sulfonylaziridines. La réaction peut être effectuée selon un processus par étapes en passant par l'azide ou " one pot " (alcyne et azoture de sodium sont ajoutés à l'aziridine). L'avantage de cette technique est de faire la cycloaddition en peu de temps avec le même rendement et évite la purification d'azotures intermédiaires (schéma 9).

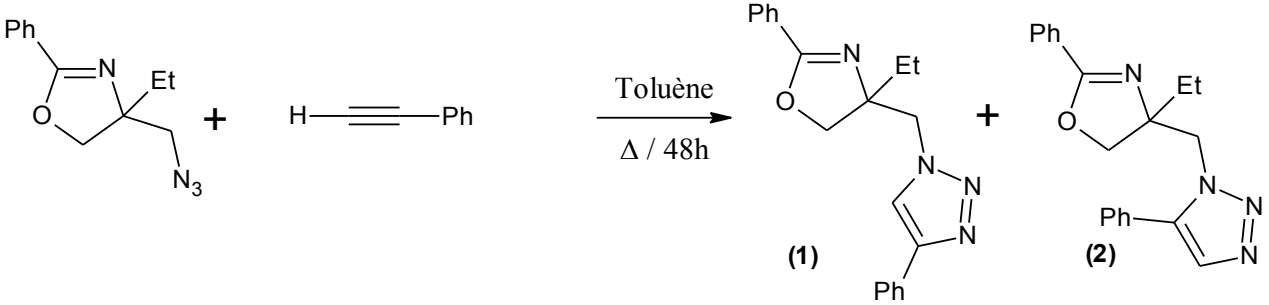


(Schéma 9)

IV. Partie Expérimentale

IV.1. Synthèse des régioisomères (1) et (2)

La réaction de l'azidométhyloxazoline avec le phénylacétylène, pendant 48 heures de chauffage au reflux dans le minimum du toluène, et sous agitation magnétique conduit principalement à un mélange de deux régioisomères (schéma 10) dont l'un est majoritaire que l'autre .



(Schéma 10)

Les produits (1) et (2) ont pu être purifiés par chromatographie sur colonne de gel de silice.

IV.1.1.4-ethyl-2-phenyl-4-(4-phenyl triazolométhy) oxazoline (1)

Rdt = 85%

Le spectre RMN du proton, pris dans CDCl3, du composé majoritaire **(1)** présente entre autres des signaux suivants à :

- Un triplet à 1.01 ppm (3H).
- Un multiplet à 1.76 ppm (2H).
- Un système AB entre 4.22 et 4.41 ppm (2H, J=9.16Hz).
- Un système AB entre 4.54 et 4.64 ppm 2.8 ppm (2H).
- Un multiplet entre 7 et 8 ppm (10 Harom).
- Un singulet à 7.5 ppm (1H).

IV.1.2.4-ethyl-2-phenyl-4-(5-phenyl triazolométhy) oxazoline (2)

Rdt = 15%

Le spectre RMN du proton, pris dans CDCl3, du composé majoritaire **(2)** présente entre autres des signaux suivants à :

- Un triplet à 0.54 ppm (3H).
- Un quadruplet à 1.33 ppm (2H).
- Un système AB entre 3.94 et 4.64 ppm (2H, J=9.16Hz).
- Un singulet à 4.35 ppm (2H).
- Un multiplet entre 6.55 et 6.85 ppm (10 Harom).
- Un singulet à 7.85 ppm (1H).

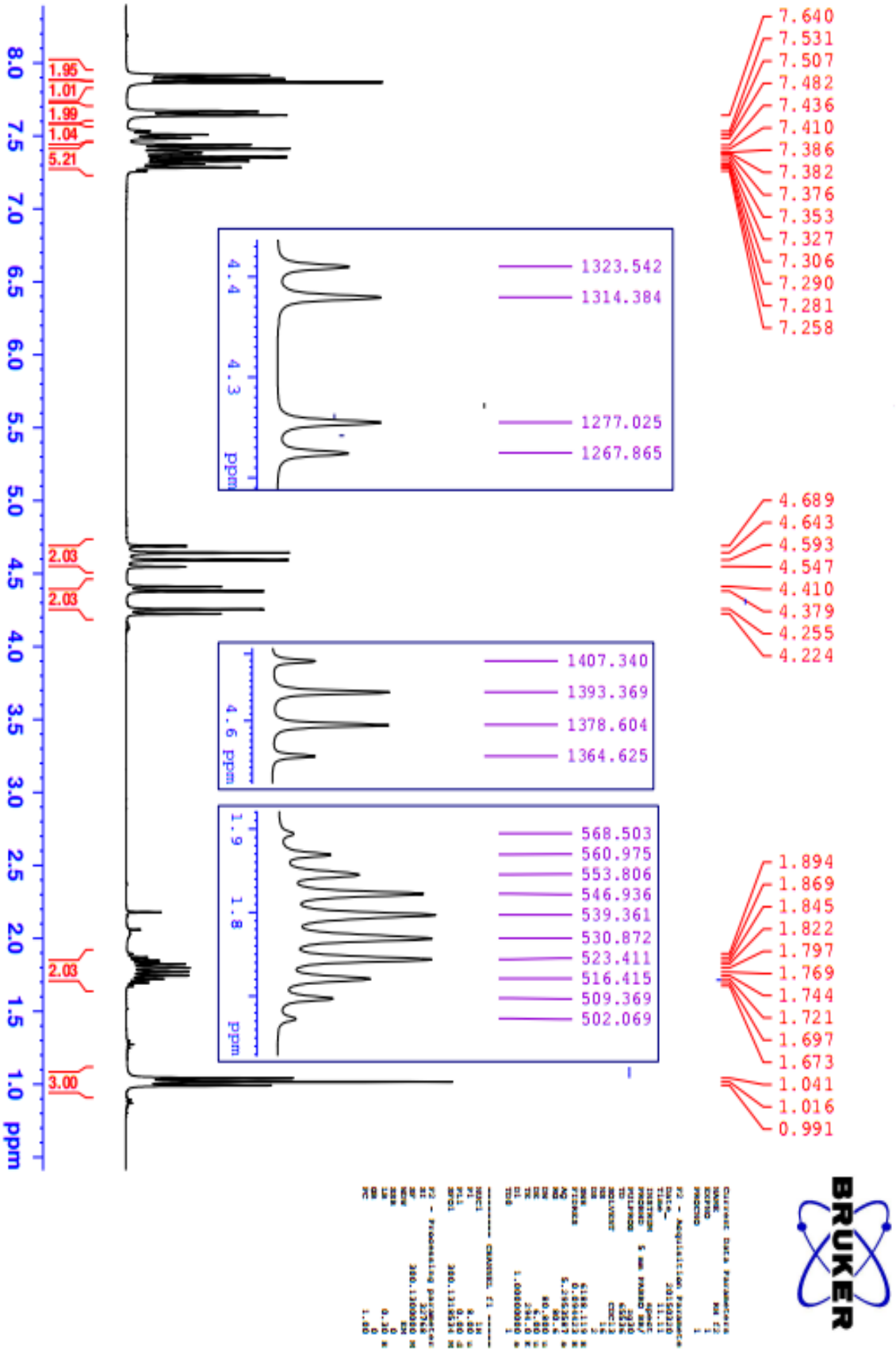
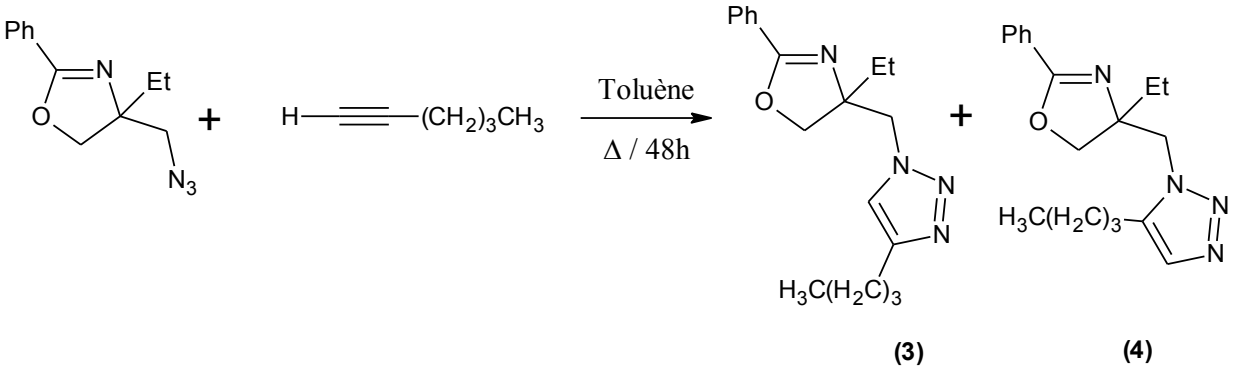


Figure C.II.1 : Spectre RMN ^{1}H du composé (1)

IV.2. Synthèse des régioisomères (3) et (4)

L'action du 1-Hexyne sur l'azidométhyloxazoline, pendant 48 heures de chauffage au reflux dans le minimum du toluène, et sous agitation magnétique conduit principalement à un mélange de deux régioisomères (schéma 11) dont l'isomère 1-4 est majoritaire que le 1-5 . La purification du brut réactionnel par chromatographie sur colonne de gel de silice



(3) **(4)**

(Schéma 11)

IV.2.1.4-ethyl-2-phenyl-4-(4-butyl triazolométhy) oxazoline (3)

Rdt = 86%

Le spectre RMN du proton, pris dans CDCl3, du composé majoritaire **(3)** présente entre autres des signaux suivants à :

- Un triplet à 0.72 ppm (3H, J = 7.2 Hz).
- Un triplet à 0.96 ppm (3H, J = 7.5 Hz).
- Un multiplet à 1.10 ppm (2H).
- Un multiplet à 1.36 ppm (2H).
- Un multiplet à 1.77 ppm (2H).
- Un quadruplet à 2.55 ppm (2H, J = 6.9 Hz).
- Un système AB entre 4.13 et 4.35 ppm (2H, J=9.1Hz).
- Un système AB entre 4.40 et 4.59 ppm (2H, J = 13.9 Hz).
- Un doublet à 7.29 ppm (1H, J = 9.3 Hz)
- Un triplet dédoublet à 7.37 ppm (2H, J_1 = 1.5 Hz, J_2 = 6.9 Hz).
- Un triplet dédoublet à 7.46 ppm (1H, J_1 = 2.4 Hz, J_2 = 7.2 Hz).

- Un doublet dédoublet à 7.84 ppm (2H, J_1 = 1.5 Hz, J_2 = 6.9 Hz).

IV.2.2.4-ethyl-2-phenyl-4-(5-butyl triazolométhy) oxazoline (4)

Rdt = 14%

Le spectre RMN du proton, pris dans CDCl3, du composé majoritaire **(2)** présente les signaux suivants à :

- Un triplet à 0.83 ppm (3H, J = 7.2 Hz).
- Un triplet à 0.91 ppm (3H, J = 7.5 Hz).
- Un multiplet entre 1.21 et 1.35 ppm (4H).
- Un multiplet entre 1.36 et 1.56 ppm (2H).
- Un multiplet entre 1.60 et 1.80 ppm (2H).
- Un multiplet entre 2.64 et 2.71 ppm (2H).
- Un système AB entre 4.15 et 4.72 ppm (2H, J=9.1Hz).
- Un système AB entre 4.31 et 4.47 ppm (2H, J = 14.1 Hz).
- Un multiplet entre 7.09 et 7.21 ppm (1H).
- Un triplet dédoublet à 7.39 ppm (1H, J_1 = 1.3 Hz, J_2 = 7.3 Hz).
- Un doublet dédoublet à 7.78 ppm (2H, J_1 = 1.5 Hz, J_2 = 8.5 Hz).

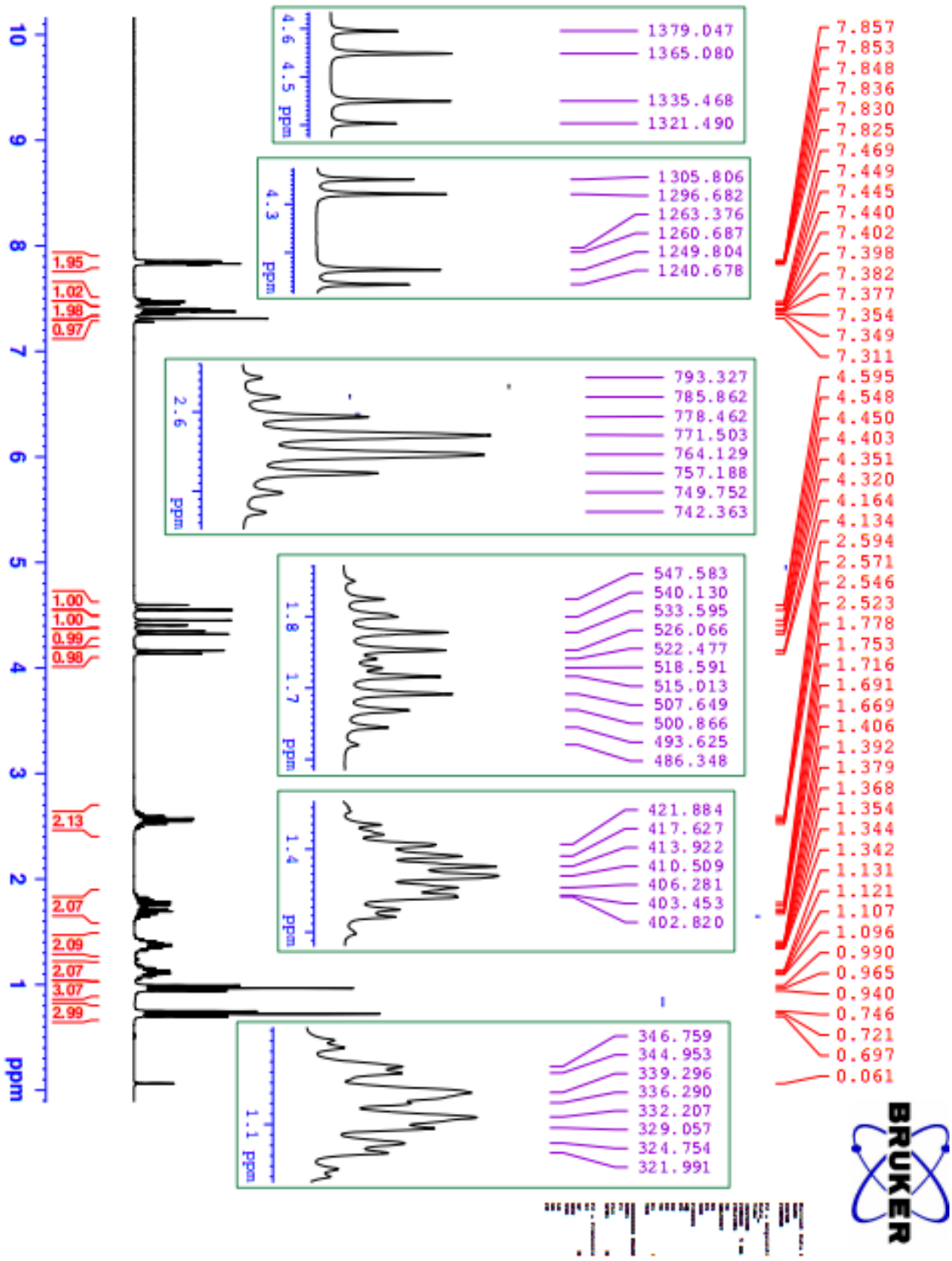
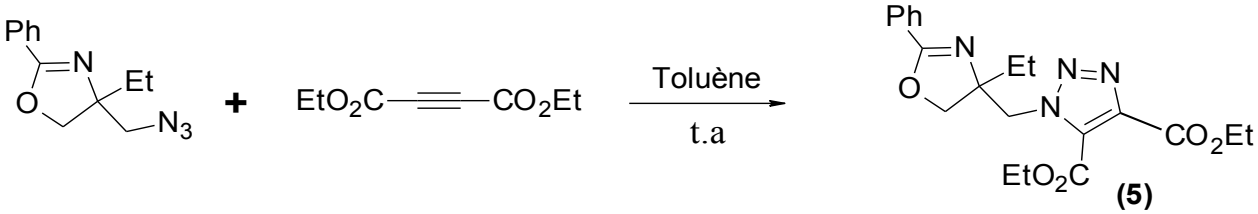


Figure C.II.2 : Spectre RMN ^{1}H du composé (3)

IV.3. Synthèse de 4-ethyl-2-phenyl-4-(4,5-dicarboxyethyl triazolométhy) oxazoline

L'action d'acétylène dicarboxylate d'éthyle sur l'azidométhyloxazoline, en solution dans une très faible quantité de toluène, conduit après 12h d'agitation à température ambiante (t.a) à un seul isomère(5). La purification du composé obtenu par chromatographie sur colonne de gel de silice nous a permis d'avoir le composé pur avec un rendement global de l'ordre de 85% (schéma 12).



(Schéma 12)

Le spectre RMN du proton, pris dans CDCl3, du composé (5) obtenu présente les signaux suivants à :

- Un triplet à 0.93 ppm (3H, J=7.4 Hz).
- Un triplet à 1.27 ppm (3H, J = 7.2 Hz).
- Un triplet à 1.35ppm (3H, J = 7.2 Hz).
- Un multiplet 1.68 ppm (2H).
- Un multiplet entre 4.21 et 4.28 ppm (2H).
- Un multiplet entre 4.29 et 4.40 ppm (4H).
- Un système AB entre 4.74 et 4.94 ppm (2H, J = 13.8Hz).
- Un triplet à 7.36 ppm (2H, J = 7.2 Hz).
- Un triplet dédoublet 7.46 (td, 1H, Ar-H, J_1 = 1.2 Hz, J_2 = 7.5 Hz).
- Un doublet dédouble 7.80 (dd, 2H, J_1 = 1.5 Hz, J_2 = 7.2 Hz).

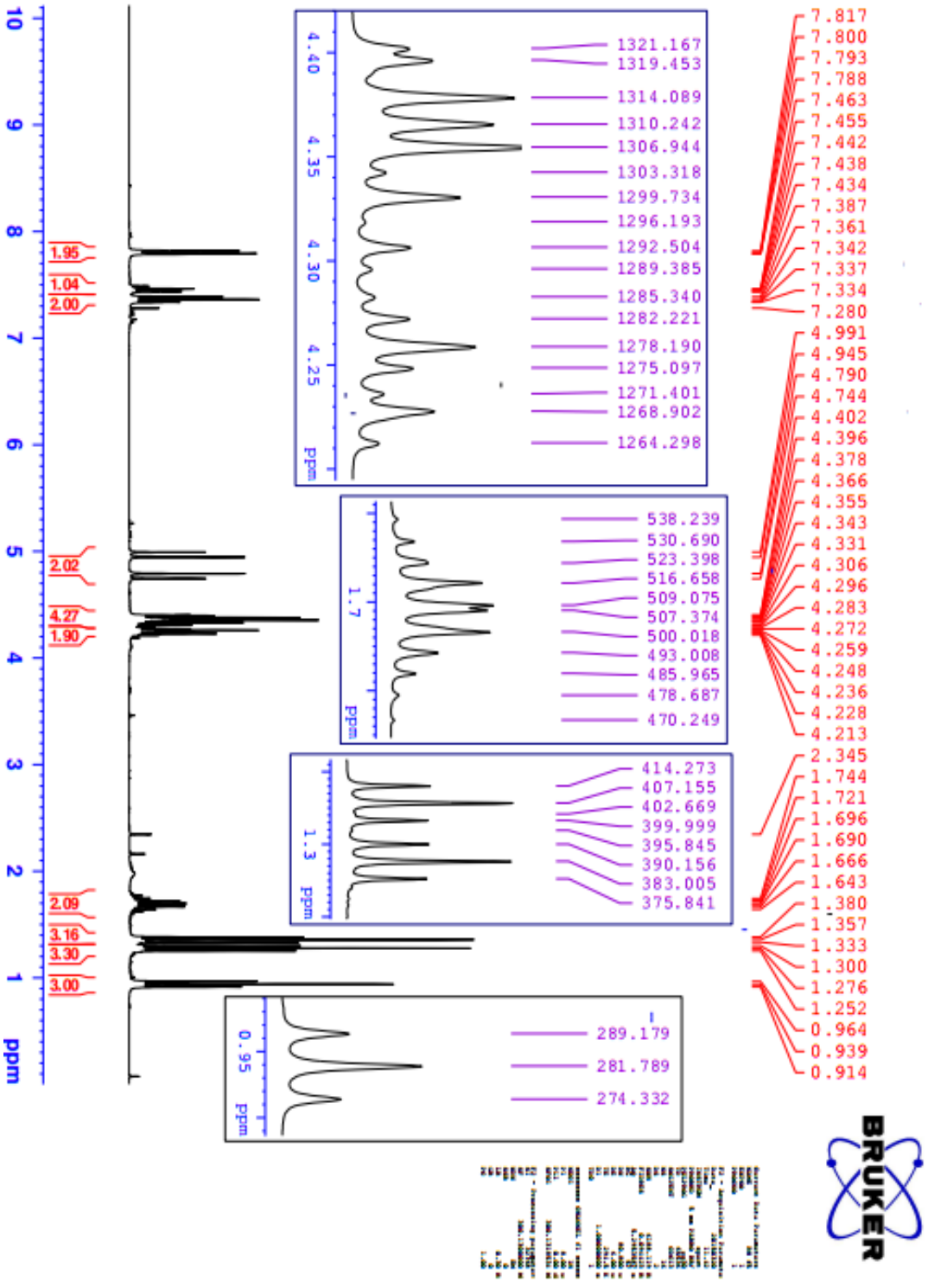


Figure C.II.3 : Spectre RMN ^{1}H du composé (5)

Conclusion

L'ensemble des résultats obtenus montre que la méthode de synthèse utilisée dans ce chapitre est facile à mettre en œuvre et conduit aux précurseurs d'α-aminoacides mono ou bihétérocycliques avec des bons rendements chimiques. Les deux régioisomères 1,4 et 1,5 sont isolés et les structures correspondantes sont établies. Dans tous les cas, l'isomère 1,4 est nettement majoritaire par rapport à l'isomère 1,5.

[1] Y.*Aouine, H. Faraj, A. Alami, A. El Hallaoui, M.Akhazzane, Int J Exp Spectroscopic Tech 2016, 1:2.*

[2].Xu W, Song B, Bhadury P, Song Y, Hu D (2010) 15: 766-779.

[3] Karabasanagouda T, Adhikari AV, Shetty NS (2007). Eur J Med Chem 42: 521-529.

[4] Tehranchian S, Akbarzadeh T, Fazeli MR, Jamalifar H, Shafiee A (2005) : 1023 1025.

[5]A. Foroumadi, F.Soltani, MH. Moshafi, R. Ashraf-Askari (2003). Farmaco 58: 1023-1028.

[6] Chen Q, Zhu XL, Jiang LL, Liu ZM, Yang GF (2008). Eur J Med Chem 43: 595-603.

[7] Holla BS, Poojary KN, Rao BS, Shivananda MK (2002). Eur J Med Chem 37: 511-517.

[8] DemirbaÅŸ N, Ugurluoglu R, DemirbaÅŸ A (2002). Bioorg Med Chem 10: 3717-3723.

[9] L. J. Berchmans, V. Sivanand and S. Venkata, *Chem. Phys* 98, 395-400 (2006).

[10] B. Mernari, H. Elattari, M. Traisnel, F. Bentiss and M. Lagrenée, *Corros. Sci* 40, 391-399 (1998).

[11] F. Bentiss, M. Lagrenée, M. Traisnel, and J. Gornez, *Corros. Sci* 41, 789–803 (1999).

[12] S. Ramesh and S. Rajeswari, *Electrochim. Acta* 49, 811–820 (2004).

[13] Crispino GA, Goudar JS (2001). US Pat 6268506 B1.

[14] Song BA, Hu DY, Zheng S, Huang RM, Yang S, et al. (2001). Chin J Org Chem 21: 524-529.

[15] H. Rahmani, K. Ismaily Alaoui, K.M. Emran, A. El Hallaoui, M. Taleb, S. El Hajji, B. Labriti, E. Ech-chihbi, B. Hammouti, F. El-Hajjaji. *Int. J. Electrochem. Sci., Vol. 14, (2019).*

[16] R .Huisgen. Angewandte Chemine International Edition*. 2 (11) : 633–6451963)*

[17] J. E. Hien, V.V. Fokin. Chem Soc Rev., (2010), *36*, 1302.

[18] G. Molteni, A. Ponti, *Arkivoc,* 2006, *xvi*, 49.

[19] S. El Hajji, *Thèse de Doctorat d'Etat (*1992), Faculté des Sciences DM Fès.

[20] S. El Hajji, A. El Hallaoui, A. Atmani, A. Kerbal, *Heterocycles, (*1993).

[21] J. Vantikommu, S. Palle, P. S. Reddy, V. Ramanathan, M. Khagga, V. R. Pallapothula, *European Journal of Medicinal Chemisty, (*2010), *45*, 5044.

[22]Y.*Aouine, H. Faraj, A. Alami, A. El Hallaoui, M. Akhazzane,* Int J Exp Spectroscopic Tech (2016), 1:1

[23] V. I. Markov, E.V. Polyakov; *Arkivoc* (viii), 89-98, (2005).

[24] Kolb, H.C, Sharpless, K.B; *Drug Discovry Today (*2003), 8, 1128-1137.

[25] F.Himo, T.Lovell, R.Hilgraf, V.V. Rostovtsev, L.Noodleman, K.B.Sharpless, V.V. Fokin, *J.am.chem.soc. (*2005), 127, 210-216.

Partie D

Etude de l'inhibition de la corrosion d'un acier doux en milieu acide chlorhydrique molaire

Chapitre I

Etude de l'inhibition de la corrosion de l'acier doux en milieu acide chlorhydrique molaire par les dérivés de l'oxazoline

I. Introduction

La protection des métaux et des alliages contre la corrosion représente un défi important pour les industries. Plusieurs approches ont été conçues pour protéger les installations métalliques contre ce phénomène. Cependant, l'utilisation des inhibiteurs est l'une des méthodes rentables les plus connues pour éviter ou empêcher la destruction ou la détérioration de la surface métallique **[1, 2]**.

En général, les composés organiques contenant des hétéroatomes ,tels que des atomes d'oxygène, de soufre et d'azote, ou des électrons π, des triples ou des doubles liaisons conjuguées, sont généralement des inhibiteurs efficaces de la corrosion de l'acier **[3, 4]**.

Ce chapitre a pour objectif de déterminer l'activité inhibitrice des trois nouveaux composés, à savoir le 4-éthyl-4-hydroxyméthyl-2-phényloxazoline (EHPO), le 4-éthyl-4-tosylméthyl-2-phényloxazoline(ETPO),et le 4-éthyl-4-azidométhy-2 phényloxazoline (EAPO) (figure 1) sur l'acier doux dans une solution de HCl 1 M, en utilisant l'étude gravimétrique, les courbes de polarisation et la spectroscopie d'impédance électrochimique**[5]**.

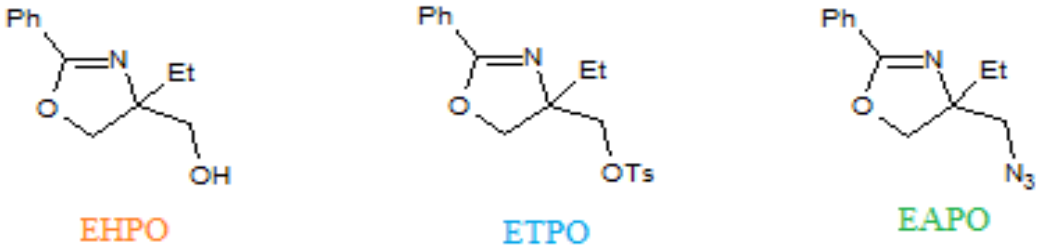


Figure D.I.1 : structures moléculaires des différents oxazolines testés.

II. Etude de l'effet de concentration de l'inhibition de la corrosion de l'acier par l'EHPO, ETPO et EAPO dans le HCl 1 M

La concentration en inhibiteurs à un effet sur la vitesse de corrosion qui agit directement sur l'efficacité inhibitrice, cet effet sera étudié par couplage des méthodes électrochimiques stationnaires et transitoires (SIE).

II.1. Courbes de polarisation

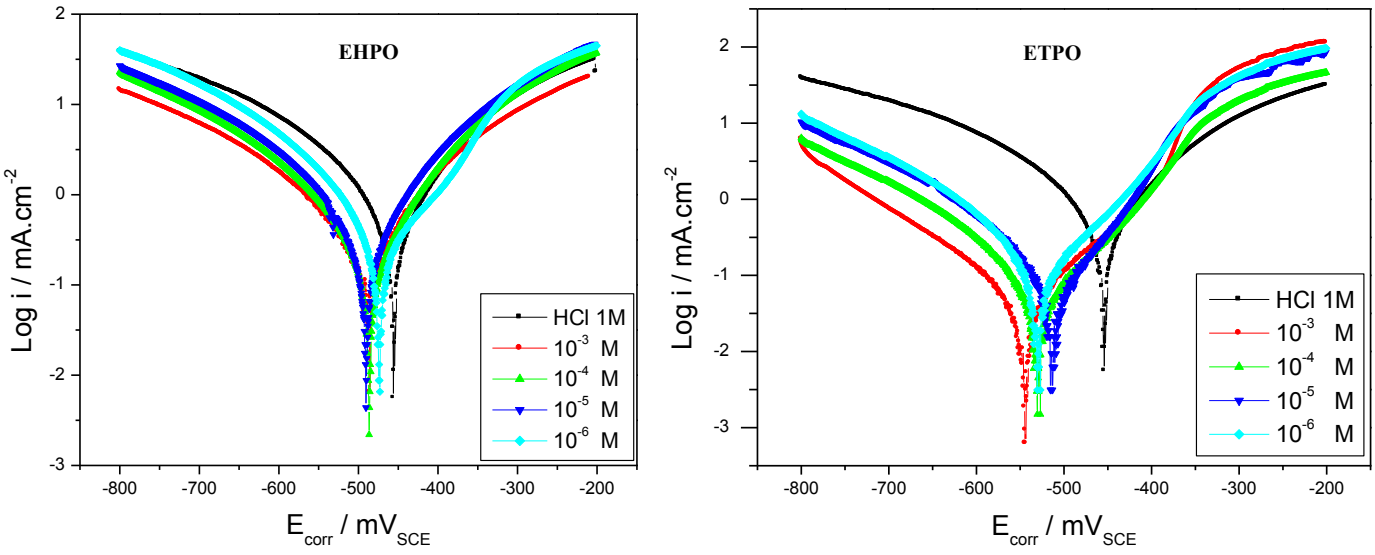
Des mesures de polarisation ont été effectuées pour déterminer l'effet des dérivés d'oxazoline sur la corrosion de l'acier doux dans l'acide chlorhydrique 1 M après un temps de stabilisation durant 30 min à température ambiante.

Les courbes de polarisation pour l'acier doux dans un milieu chlorhydrique 1M en l'absence et en présence des diverses concentrations des composés d'oxazoline sont illustrées à la figure D.I. 2.

L'exploitation des droites de Tafel nous permet d'extraire les paramètres électrochimiques permettant d'avoir des informations sur la cinétique de processus de la corrosion à savoir : le potentiel de corrosion E_{corr}, les pentes de Tafel cathodique (β_c), et la densité de courant de corrosion i_{corr}. A partir de ces paramètres on peut calculer les efficacités inhibitrices par la relation suivante :

$$E_I\,\% = \frac{I_{corr} - I_{corr\,(inh)}}{I_{corr}} \times 100 \qquad \textbf{(1)}$$

Avec I_{corr} et $I_{corr\ (inh)}$ sont respectivement les densités de courants de corrosion du métal dans la solution corrosive en l'absence et en présence de l'inhibiteur.



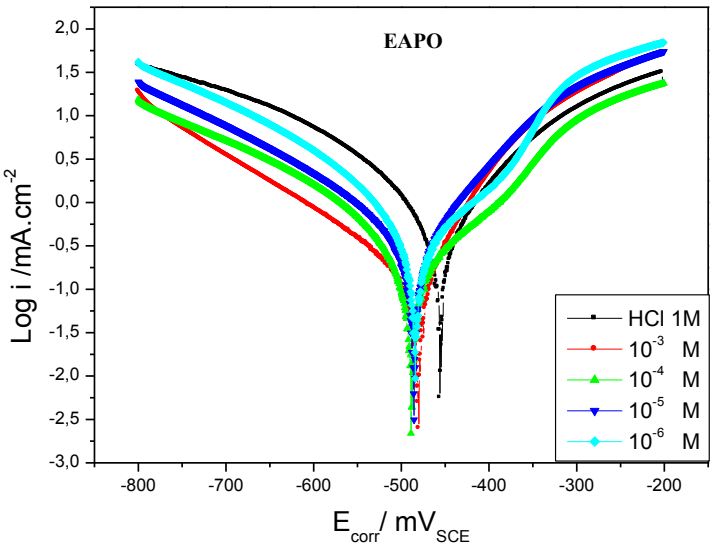


Figure D.I.2 : Courbes de polarisation de l'acier doux dans HCl 1M en présence et absence de différentes concentrations des inhibiteurs EHPO, ETPO et EAPO.

En présence des trois inhibiteurs, la loi de Tafel est bien vérifiée dans la région cathodique car les courbes cathodiques présentent une large gamme de linéarité, donc la réduction d'hydrogène est contrôlée par une cinétique d'activation pure **[6-46]**, contrairement à la région anodique qui ne présente pas un comportement tafélien.

Les densités de courant obtenues en solutions chlorhydriques 1M, en présence des inhibiteurs, peuvent alors être estimées en extrapolant seulement la droite de Tafel cathodique au potentiel de corrosion **[7,8]**.

Les courbes de polarisation relative à l'inhibiteur EHPO montrent une diminution de la densité de courant partiel d'autant plus important dans le domaine cathodique que dans la région anodique.

Toutefois, en présence des inhibiteurs ETPO et EAPO dans la région anodique, les courants partiels anodiques augmentent. Ce phénomène peut être expliqué par la désorption des molécules de ces inhibiteurs adsorbés à la surface de l'électrode **[49-50]**. En outre, nous observons un potentiel de désorption E_d au-delà de -420 mV pour l'ETPO et au-delà de -380 mV pour l'EAPO qui peut être attribué à la formation d'un complexe protecteur inhibiteur-Fe^{+2}.

En plus, on constate un léger déplacement des potentiels de corrosion vers des valeurs moins nobles pour EHPO et EAPO, ce qui confirme que ces deux inhibiteurs

ont un caractère mixte avec prédominance cathodique. Tandis que, le déplacement du potentiel de l'inhibiteur ETPO est supérieur à 85 mV vers des valeurs moins nobles confirmant ainsi le caractère cathodique de cette molécule **[51-52]**.

Tableau D.I. 1 : Paramètres électrochimiques sans et avec addition des inhibiteurs EHPO, ETPO et EAPO

Inhibiteur	Concentration (mol/l)	E_{corr} (mV SCE)	i_{corr} ($\mu A/Cm^2$)	$\lvert\beta_c\rvert$ (mV dec^{-1})	$E\%_{I-E}$
HCl	1M	-456	1072	176	---
EHPO	10^{-3}	-485	358	165	**67**
	10^{-4}	-486	426	162	60
	10^{-5}	-490	613	162	44
	10^{-6}	-473	678	153	37
ETPO	10^{-3}	-543	56	138	**94**
	10^{-4}	-528	124	152	88
	10^{-5}	-515	178	148	83
	10^{-6}	-528	259	152	76
EAPO	10^{-3}	-479	151	160	**86**
	10^{-4}	-489	390	182	64
	10^{-5}	-485	453	171	58
	10^{-6}	-484	647	163	29

D'après le tableau D.I.1 on peut déduire que les densités de courant de corrosion enregistrées en présence des inhibiteurs étudiés diminuent nettement avec l'augmentation la concentration en inhibiteurs, néanmoins les efficacités inhibitrices augmentent, ceci peut être justifié par l'augmentation de l'adsorption des inhibiteurs a l'interface métal/solution **[9-10]**

La pente de la droite de Tafel cathodique (βc), relative à la polarisation de l'acier dans HCl 1 M, est égale à -176 mV/dec. Selon la littérature **[11]**, cette valeur indique, en général, que la réaction de dégagement de dihydrogène sur l'acier se fait suivant le mécanisme de Volmer-Heyrovsky **[13]** :

$$H^+ + e^- \rightleftharpoons H_{ads}$$

$$H^-_{ads} + H^-_{ads} \rightleftharpoons H_2$$

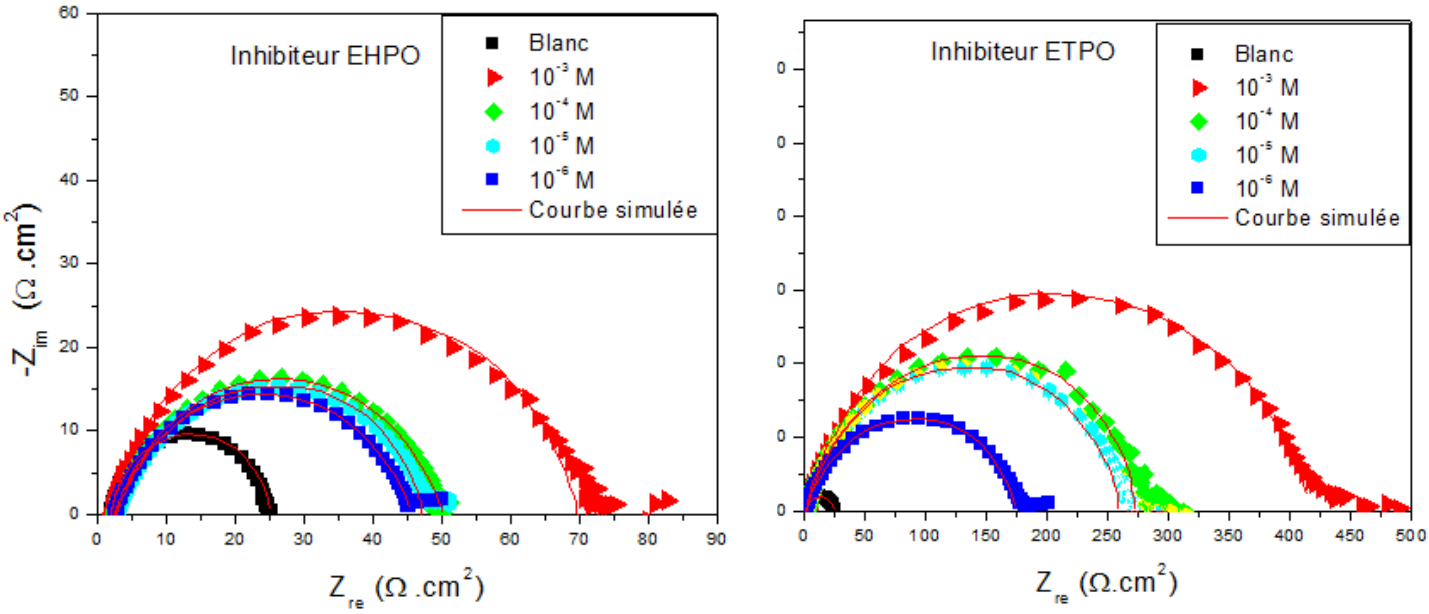
La variation de la pente cathodique de Tafel (β_c) après l'ajout des inhibiteurs testés est faible, ce qui indique que le mécanisme de la réduction du proton n'a pas été influencé par la présence de ces inhibiteurs **[12]**.

II.2. La spectroscopie d'impédance électrochimique EIS

Cette technique a l'avantage de différencier les phénomènes réactionnels par leur temps de relaxation **[14]**. Certains chercheurs de notre laboratoire **[15-16-17]** ont montré que l'utilisation des mesures d'impédance électrochimique permet de révéler les étapes élémentaires impliquées dans les processus globaux de corrosion ou de protection. Elle permet également de déterminer le mode d'action des inhibiteurs, les caractéristiques du film formé à la surface du métal et de suivre leur évolution en fonction de nombreux paramètres.

II.2.1 Représentation des diagrammes d'impédance dans le plan de Nyquist et de Bode

Les résultats d'impédance électrochimique obtenus sont tracés en coordonnées cartésiennes (dans le plan de Nyquist), cette représentation exige l'utilisation d'un repère orthonormé. Les diagrammes d'impédance de l'acier doux immergé dans les milieux corrosifs, en présence et en l'absence des différentes concentrations des trois inhibiteurs oxazoliniques, sont présentés dans la Figure D. I. 3. Ces diagrammes sont obtenus après 30min d'immersion au potentiel de corrosion. Les données d'impédance sont représentées également en coordonnées polaires (dans le plan de Bode) pour mettre en évidence les phénomènes s'y produisant à haute fréquence masqués dans la représentation du Nyquist.



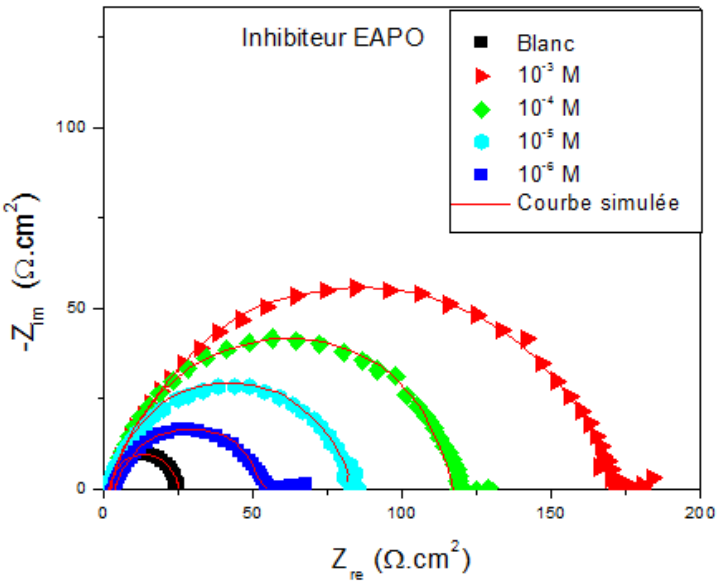


Figure D. I. 3 : Diagrammes d'impédance dans le plan de Nyquist de l'acier doux en absence et en présence des inhibiteurs EHPO, ETPO et EAPO à différentes concentrations.

On remarque que les diamètres des demi-boucles capacitives augmentent progressivement avec l'augmentation de la concentration pour les trois inhibiteurs, ce qui montre que la concentration affecte directement l'efficacité d'inhibition.

Nous observons que ces diagrammes sont constitués d'une seule boucle capacitive. Ce type de diagramme indique, généralement, que la réaction de corrosion est contrôlée par un processus de transfert de charges sur une électrode solide de surface hétérogène et irrégulière **[18-19]**.

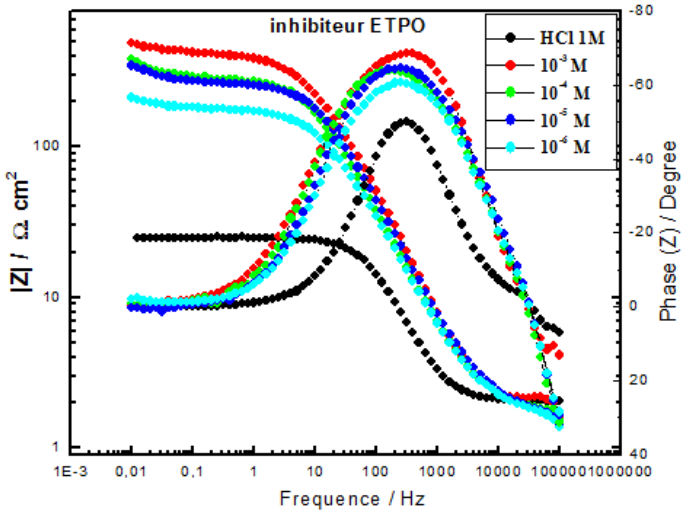


Figure D.I.4 : Diagramme de Bode de l'acier doux dans HCl 1M en présence de l'inhibiteur ETPO à différentes concentrations

Dans l'optique de la confirmation du mécanisme proposé, il a été très utile de dessiner les diagrammes de Bode qui montrent explicitement les informations aux hautes fréquences. La pente de transition entre les asymptotes, basses fréquences et haute fréquence, peut également fournir des informations utiles sur la nature de la réponse en impédance si les constantes de temps caractéristiques sont bien séparées.

Les diagrammes de Bode présentent une seule phase maximale et une seule pente sur le module à des fréquences intermédiaires révélant que la réaction de corrosion est contrôlée par le transfert de charge et le processus de corrosion se produisant en une étape correspond à une seule constante de temps **[47]**.

D'autre part, l'augmentation de la hauteur des pics dans les diagrammes d'angle de phase, représentée sur la Fig D.I.4, indique une réponse plus capacitive de l'interface en raison de la présence des molécules inhibitrices à l'interface par rapport à la solution témoin **[48]**.

L'analyse des diagrammes d'impédance conduit à la recherche des circuits électriques équivalents utilisés pour traduire le comportement de l'interface métal / solution **[20-21]**. Le circuit équivalent permettant la bonne description de ces types de spectres d'impédance est donné dans la figure D.I.5, un élément à phase constante (CPE) en parallèle à la résistance de transfert de charge *(R_t)*, l'ensemble est en série avec la résistance d'électrolyte ou solution *(R_s)*.

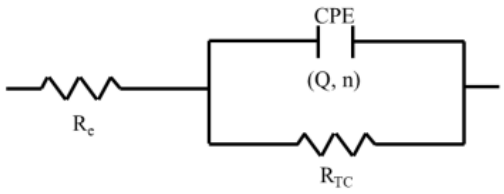


Figure D.I.5 : Le circuit équivalent utilisé pour modéliser les spectres d'impédance

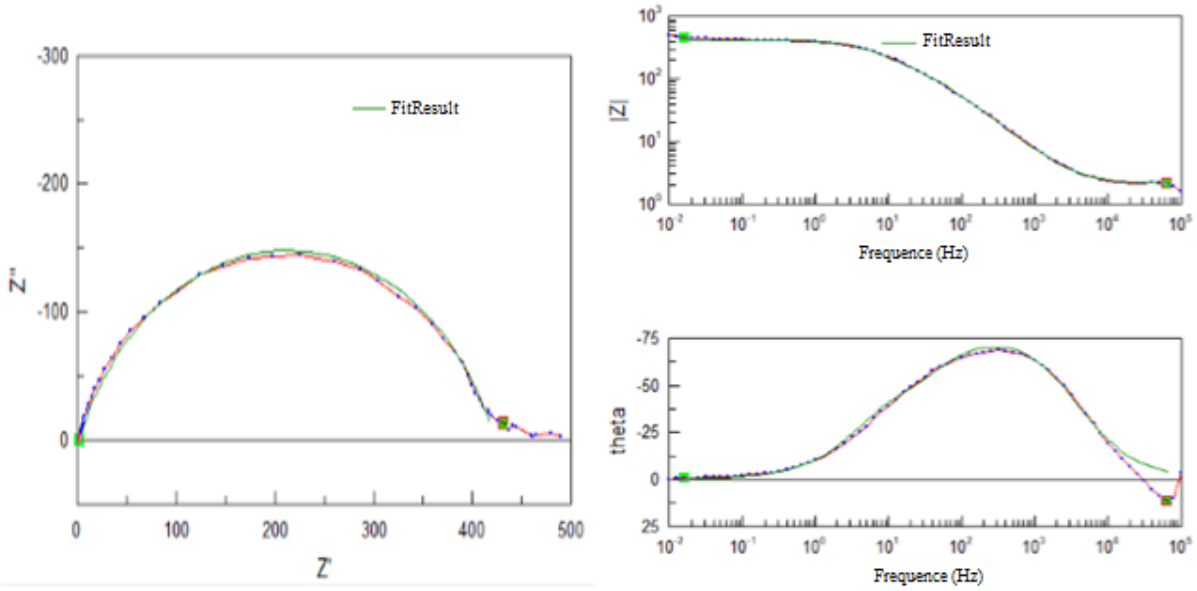


Figure D.I.6 : Représentations de Nyquist et de Bode pour l'interface acier dans une solution 1M HCl+ 10^{-3} en inhibiteur ETPO. (….) courbe expérimentale ; (—) courbe ajustée : ajustement effectué par le circuit contenant la CPE.

II.2.2. Paramètres d'impédance électrochimique

Les paramètres électrochimiques à savoir, la résistance de la solution(R_s), la résistance de transfert de charge(R_t), le déphasage n, l'élément à phase constante (CPE), ont été calculés en simulant les données expérimentaux avec le logiciel EC-Lab. Les résultats sont donnés dans le tableau D.I.2.

L'efficacité inhibitrice de corrosion de l'acier doux en milieu chlorhydrique 1M est calculée à partir des valeurs de la résistance de transfert de charge selon la relation :

$$E\,\% = \frac{R_t^{-1} - R_{t(inh)}^{-1}}{R_t^{-1}} \times 100 \qquad \textbf{(2)}$$

Où R_t et $R_{t\,(inh)}$ représentent respectivement les valeurs de la résistance de transfert de charge en présence et en absence de l'inhibiteur.

Tableau D.I.2 : Paramètres électrochimiques de l'acier doux dans HCl 1M des inhibiteurs EHPO, ETPO et EAPO à différentes concentrations.

Inhibiteur	Concentration	Rs	Q .10^4	n	R_t	C_{dl}	E_{Rt} %
	(mol.l^{-1})	($\Omega.cm^2$)	($\mu F.S^{n-1}.cm^{-2}$)		($\Omega.cm^2$)	($\mu F.cm^{-2}$)	
HCl	1M	2.03	2.80	0.89	22.8	151.6	---
	10^{-3}	1.89	3.19	0.78	68.6	108.6	**67**

EHPO	10^{-4}	2.51	4.76	0.76	47.7	146.1	52
	10^{-5}	2.75	5.10	0.75	45.7	147.7	50
	10^{-6}	2.46	5.43	0.75	43.2	150.7	47
ETPO	10^{-3}	1.08	0.89	0.80	415.3	39.7	**95**
	10^{-4}	1.73	1.18	0.80	289.3	52.1	92
	10^{-5}	1.81	1.24	0.81	267.0	54.8	91
	10^{-6}	1.66	1.80	0.78	179.9	68.8	87
EAPO	10^{-3}	2.25	1.62	0.77	166.1	56.2	**86**
	10^{-4}	2.03	2.27	0.81	116.9	95.0	81
	10^{-5}	1.79	2.74	0.78	81.93	95.5	72
	10^{-6}	2.82	4.56	0.76	41.69	129.1	45

L'examen du tableau ci-dessus révèle que l'addition des inhibiteurs diminue les valeurs de la capacité double couche C_{dl} et augmente celle de la résistance de transfert de charge R_t. On peut attribuer la diminution de la valeur de C_{dl} à l'adsorption des molécules des inhibiteurs à la surface de l'acier, formant une couche protectrice **[22-45]**. En effet, plus l'inhibiteur s'adsorbe, plus l'épaisseur de dépôt organique augmente et plus la capacité de la double couche diminue selon l'expression de la capacité de la double couche présentée dans le modèle d'Helmotz **[23-43]** :

$$C_{dl} = \frac{\varepsilon_0 \varepsilon}{e} S \qquad \textbf{(3)}$$

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

En outre, la diminution de la valeur du coefficient d'hétérogénéité (n) après addition des composés étudiés par rapport à celle obtenu à blanc peut s'expliquer par une certaine augmentation de l'hétérogénéité de la surface initiale **[24-42].**

L'inhibiteur ETPO protège efficacement la surface métallique probablement car la molécule est très volumineuse, par rapport aux autres, et contient un atome de soufre. L'efficacité des inhibiteurs étudiés évoluent de la manière suivante : ETPO > EAPO> EHPO.

Les valeurs d'efficacité obtenues, à partir des mesures d'impédance, sont comparables et parallèles à celles obtenues à partir de la méthode de polarisation potentiodynamique.

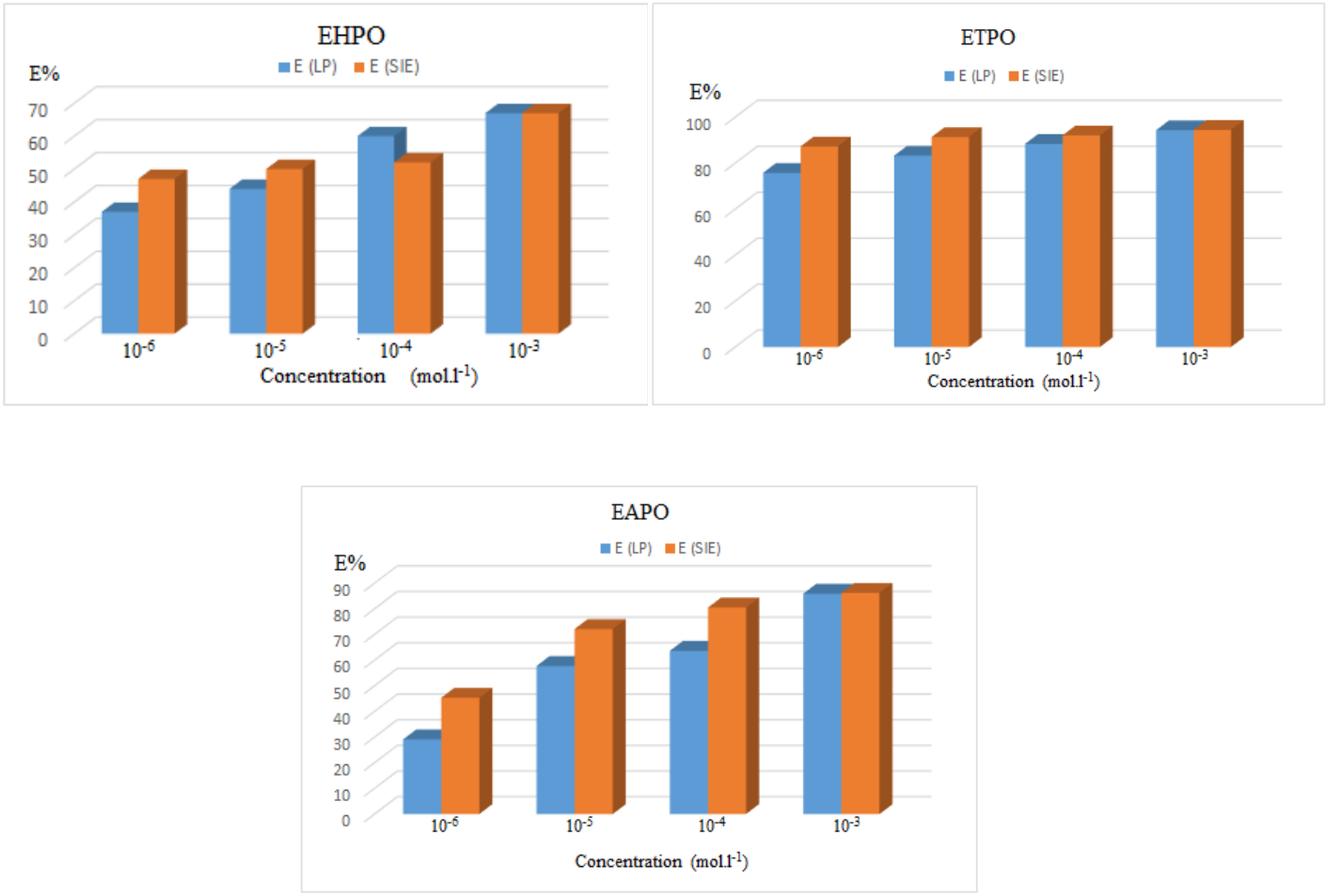


Figure D.I.7 : Histogramme de comparaison des efficacités inhibitrices obtenues à partir de la méthode stationnaire et de la spectroscopie d'impédance électrochimique pour EHPO, ETPO et EAPO.

III. Etude de l'effet de température

La température est l'un des facteurs pouvant influencer la vitesse de corrosion par la modification du comportement de l'inhibiteur dans le milieu corrosif **[25-44]**. En effet, l'augmentation de la température provoque une désorption de l'inhibiteur et une dissolution rapide des composés organiques en provoquant une diminution de la résistance de l'inhibiteur à la corrosion de l'acier **[26-27]**.

Afin de déterminer l'effet de ce facteur sur le pouvoir inhibiteur, nous avons effectué des tests de perte de poids de l'acier doux dans le milieu corrosif HCl (1M), en

présence et en absence des inhibiteurs étudiés, pour une durée d'immersion de deux heures et à la concentration de 10^{-3} dans une gamme de températures comprises entre 308-338K.

Tableau D.I.3 : Evolution de la vitesse de corrosion et de l'efficacité inhibitrice à la concentration optimale 10^{-3} en inhibiteurs étudiés en fonction de la température.

Température (K)	Blanc		EHPO		ETPO		EAPO	
	W_{corr} (mg/cm^2.h)	E%	W_{corr} (mg/cm^2.h)	E%	W_{corr} (mg/cm^2.h)	E%	W_{corr} (mg/cm^2.h)	E%
308	0,8517	-	0,2003	76	0,0591	93	0,1351	84
318	1,6898	-	0,4168	75	0,1220	93	0,3705	78
328	3,8596	-	0,9600	75	0,4240	89	1,1047	71
338	6,1541	-	1,9470	68	1,0167	83	1,8420	70

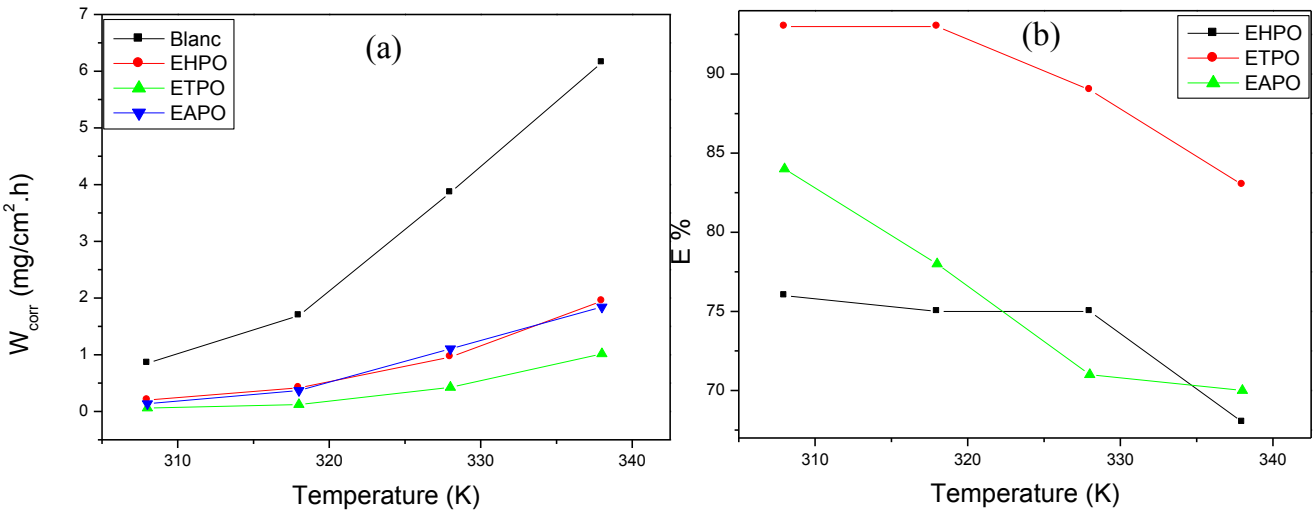


Figure D.I.8 : Variation de la vitesse de corrosion (a) et de l'efficacité inhibitrice (b) des trois inhibiteurs en fonction de la température à la concentration 10^{-3}M.

Les résultats obtenus montrent que la vitesse de corrosion ne croit pas rapidement avec l'augmentation de la température. Par conséquent, une faible diminution de l'efficacité inhibitrice des trois inhibiteurs. Cependant, en absence des inhibiteurs, la vitesse de corrosion croit rapidement avec l'augmentation de la température. En outre, les propriétés de protection de l'inhibiteur ETPO restent très bonnes même à 338 K (83%). Ces résultats confirment que le composé ETPO est considéré parmi les meilleurs inhibiteurs dans la plage de température étudiée, donc l'application de cet inhibiteur dans le domaine industriel à hautes températures pourrait être prometteuse.

Par contre, les deux autres inhibiteurs ne présentent pas une efficacité satisfaisante à haute température, et leurs applications dans les domaines industriels ne pourraient pas être envisageables pour les hautes températures.

- ***Paramètres thermodynamique d'activation***

Les paramètres d'activation thermodynamique permettent d'avoir plus d'information sur le processus de corrosion. Ces paramètres tels que l'énergie d'activation E_a, l'enthalpie ΔH^* et l'entropie ΔS^*ont été calculées à partir de la loi d'Arrhenius (4) et la formule alternative de l'équation d'Arrhenius (5) suivantes **[28-29]** :

$$W_{corr} = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \qquad \textbf{(4)}$$

$$W_{corr} = \frac{RT}{Nh} \exp\left(\frac{\Delta S_a^*}{R}\right) \exp\left(-\frac{\Delta H_a^*}{RT}\right) \qquad \textbf{(5)}$$

Où $W_{corr.}$ est la vitesse de corrosion, T est la température absolue, R est la constante du gaz parfait, h est la constante de Planck, A est le facteur pré-exponentiel et N est le nombre d'Avogadro.

La littérature **[32-33]** a traité la variation de l'énergie d'activation apparente E_a en présence et en absence d'inhibiteur comme suit :

- ✓ $E^i a > Ea$, l'inhibiteur s'adsorbe sur la surface du substrat par des liaisons faibles de nature électrostatique (physisorption). Ce type de liaisons sensibles à la température, donc il ne permet pas de lutter efficacement contre la corrosion à températures élevées.
- ✓ $E^i a < Ea$, l'inhibiteur s'adsorbe à la surface métallique à haute température par liaisons fortes (chimisorption), il présente une augmentation du pouvoir protecteur avec l'augmentation de la température par un changement de la nature de l'adsorption **[30-31]**.
- ✓ $E^i a = Ea$, l'inhibiteur ne présente pas d'évolution du pouvoir protecteur à hautes températures.

Où $E^i a$ et Ea représentent respectivement les énergies d'activation en présence et en absence d'inhibiteur.

La variation du logarithme de la vitesse de corrosion en fonction de l'inverse de la température absolue est représentée sur la figure D.I.9.

.

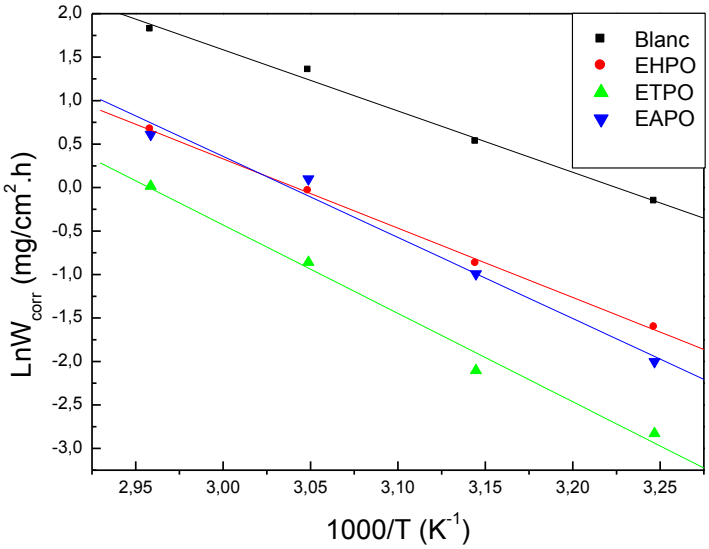


Figure D.I.9 : Droites d'Arrhenius de l'acier en milieu HCl (1M) sans et avec addition des inhibiteurs testés à la concentration 10^{-3}M

D'après la figure ci-dessus on remarque qu'en absence et en présence des inhibiteurs, la courbe ln W_{corr} = f (1000/T) se présente sous forme de droites avec des coefficients de corrélation proches de l'unité indiquant que la cinétique de la corrosion suit la loi d'Arrhénius.

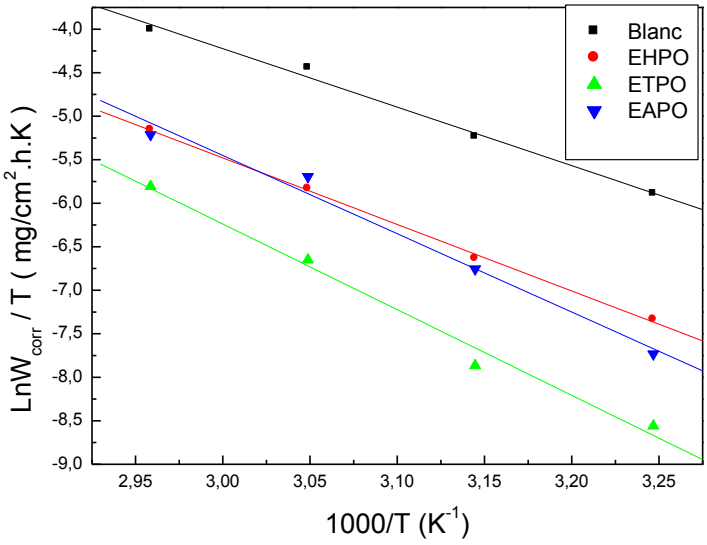


Figure D.I.10 : Droites de la formule alternative d'Arrhenius de l'acier en milieu HCl (1M) sans et avec addition des inhibiteurs testés à la concentration 10^{-3}M.

Les énergies d'activation sont calculées à partir de la première loi d'Arrhenius (équation 4), alors que les enthalpies et entropies d'activation sont calculées en utilisant la deuxième relation d'Arrhenius (équation 5).

Tableau D.I. 4 : Les paramètres d'activation en l'absence et en présence des inhibiteurs testés à la concentration 10^{-3}M :

Inhibiteur	Ea (KJ.mol^{-1})	ΔH* (KJ. mol^{-1})	ΔS* (J. mol^{-1}. K^{-1})
Blanc	58,5	55,8	-64,9
EHPO	66,2	63,5	-52,3
ETPO	84,5	81,8	-3,8
EAPO	77,5	74,8	-18,3

Toutes les valeurs des énergies d'activation E_a ,en présence des trois inhibiteurs, étaient supérieures à celles obtenues en leurs absences, ce qui montre que l'adsorption de ces inhibiteurs à la surface d'acier est de type physique d'où le retard de la corrosion aux températures ordinaires, mais l'efficacité d'inhibition diminue à température élevée.

En outre, on voit que les valeurs des enthalpies ΔH* et des entropies ΔS*, en présence des inhibiteurs, sont supérieurs à celui de la solution non inhibée, ceci implique que la barrière d'énergie de la réaction de corrosion en présence des inhibiteurs augmente. Ainsi, les valeurs positives des enthalpies montrent la nature endothermique du processus de dissolution de l'acier.

Les valeurs négatives et élevées des entropies d'activation, en présence des inhibiteurs étudiés, sont généralement interprétées par la décroissance du désordre lors de la formation du complexe métal /espèces adsorbées.

IV. Paramètres thermodynamiques d'adsorption

Afin de comprendre comment le métal réagie vis-à-vis des inhibiteurs, il parait indispensable d'établir une isotherme dont le rôle est de bien décrire le type d'adsorption. C'est dans ce sens que plusieurs modèles ont été établis, à savoir : Langmuir, Temkin, Freundlich. Les taux de recouvrement de surface θ obtenus, à différentes concentrations en inhibiteurs, ont été évalués en utilisant les valeurs des taux de corrosion obtenues par la méthode gravimétrique. Ces études ont abouti à l'élaboration de différentes équations :

- **Isotherme de Langmuir :**

$$\frac{\theta}{1-\theta} = A.C.exp(-\frac{\Delta G_{ads}}{RT}) \qquad (6)$$

Où A est une constante indépendante de la température, C est la concentration de l'inhibiteur en solution et ΔG_{ads} est l'enthalpie libre d'adsorption.

- **Isotherme de Temkin :**

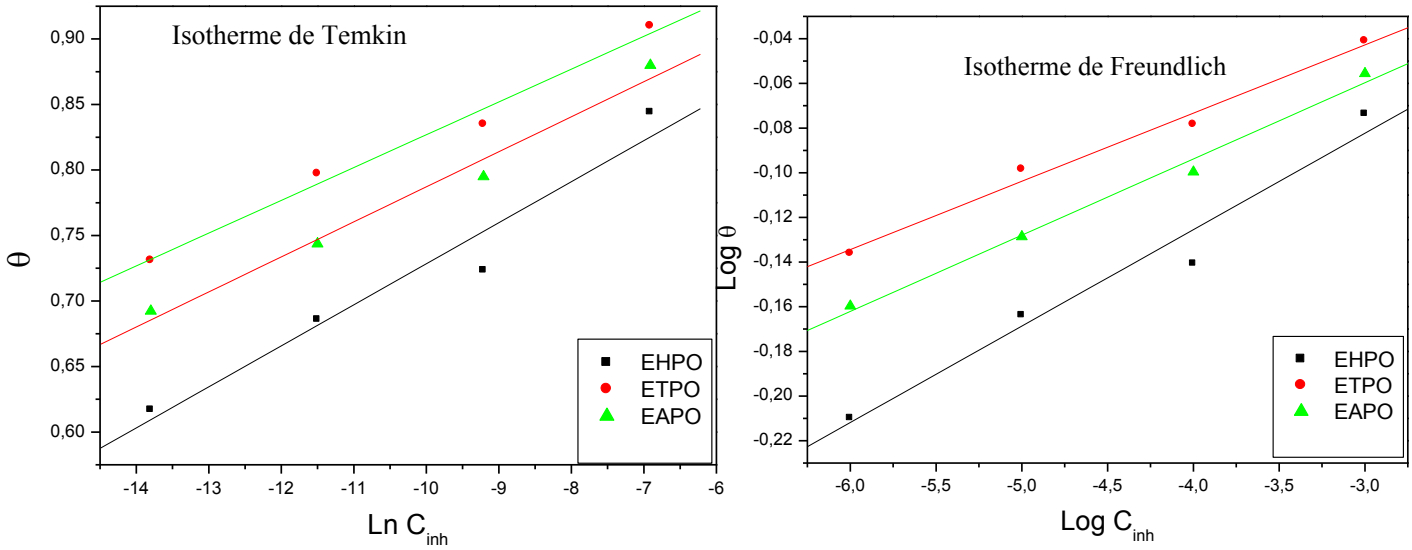
$$bC_{inh} = \frac{exp(a\theta)-1}{1-exp[-a(1-\theta)]} \qquad (7)$$

Où b est la constante d'équilibre d'adsorption, θ est le taux de recouvrement de la surface par l'inhibiteur (0<θ<1), C_{inh} est la concentration de l'inhibiteur et a est une constante d'interaction entre particules adsorbées.

- **Isotherme de Freundlich :**

$$\theta = KC^n \qquad (8)$$

Où K est la constante d'équilibre, et n est un nombre positif. Ces isothermes supposent une distribution exponentielle des énergies du site d'absorption



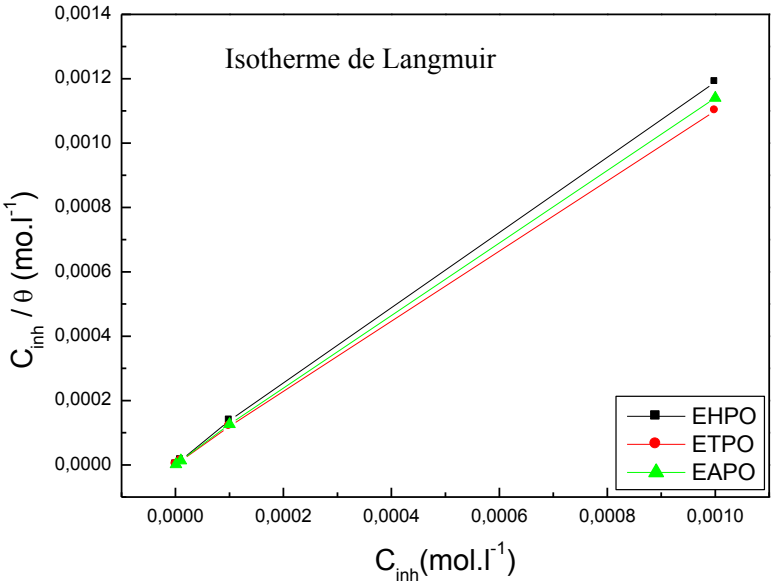


Figure D.I.11 : Isotherme d'adsorption de Temkin, de Freundlich et de Langmuir de l'acier dans HCl 1M en présence des inhibiteurs testés à 298 K.

L'analyse des courbes obtenues montre que seule la variation de C_{inh}/θ, par rapport à la concentration de l'inhibiteur, est linéaire avec des pentes et des facteurs de corrélation proche de l'unité pour les trois inhibiteurs étudiés, ce qui indique que l'adsorption des inhibiteurs à la surface du métal suit l'isotherme d'adsorption de Langmuir. Ces inhibiteurs s'adsorbent sur la surface métallique en formant une couche protectrice sous forme d'un film monocouche afin de lutter contre la corrosion. Les paramètres thermodynamiques ont été déterminés en utilisant l'isotherme de Langmuir par l'équation Van't Hoff :

$$\Delta G^{\circ}_{ads} = -RTLn(55.5K_{ads}) \qquad (9)$$

Où ΔG_{ads}^{0} est l'enthalpie libre d'adsorption, R est la constante des gaz parfaits et T la température. La valeur 55,5 est la concentration de l'eau en solution ($mol.l^{-1}$).

Tableau D.I.5 : Les valeurs de l'enthalpie libre d'adsorption des inhibiteurs étudiés

Inhibiteur	la pente B	R^2	K_{ads}	ΔG_{ads}^{0} (KJ. mol^{-1})
EHPO	1,183	0,999	$1,388.10^5$	-39,28
ETPO	1,096	0,999	$2,607.10^5$	-40,84
EAPO	1,136	0,999	$2,143.10^5$	-40,36

Comme le montre le tableau ci-dessus, les valeurs de ΔG^0_{ads} sont négatives et proches de -40 kJ/mol pour les trois inhibiteurs, ce qui indique qu'ils s'adsorbent sur la surface métallique. Généralement, cette évolution implique un transfert de charges entre les molécules de l'inhibiteur et la surface métalliques (chimisorption) **[34-35]**.

Toutefois, la valeur la plus négative de l'enthalpie libre d'adsorption est celle d'ETPO, ce qui indique que cette molécule s'adsorbe fortement à la surface métallique, par la suite elle donne la meilleure efficacité. Ce résultat est en bon accord avec les résultats obtenus par mesure d'impédance électrochimique et mesures potentiodynamiques.

D'autre part, les valeurs élevées des constantes d'équilibres d'adsorption K_{ads} reflètent l'importante capacité d'adsorption de ces inhibiteurs sur la surface de l'acier doux. Ainsi, la valeur de K_{ads} de l'inhibiteur ETPO est supérieure à celles des autres inhibiteurs étudiés. Ceci suggère que l'ETPO favorise le meilleur recouvrement de la surface de l'acier doux par rapport aux autres inhibiteurs, d'où sa plus grande efficacité de protection contre la corrosion.

V. Etude de l'effet du temps d'immersion

La stabilité du film inhibiteur sur la surface métallique peut être étudiée par l'évolution du pouvoir inhibiteur en fonction du temps d'immersion. Dans cette étude, nous nous sommes intéressés seulement à la concentration optimale 10^{-3} M pour les trois inhibiteurs pendant des temps d'immersion de 2h, 4h, 8h, 12h et 24h. Les résultats expérimentaux ont été obtenus à 25°C par la méthode gravimétrique.

Tableau D.I.6 : Evolution de la vitesse de corrosion et de l'efficacité inhibitrice à la concentration optimale 10^{-3}M en inhibiteurs étudiés en fonction du temps.

Temps (h)	Blanc		EHPO		ETPO		EAPO	
	W_{corr} ($mg/cm^2.h$)	E%	W_{corr} ($mg/cm^2.h$)	E%	W_{corr} ($mg/cm^2.h$)	E%	W_{corr} ($mg/cm^2.h$)	E%
2	0,7517	-	0,1700	77	0,0409	95	0,0810	89
4	2,5480	-	0,7185	72	0,2032	92	0,4305	83
8	5,8716	-	2,2960	61	0,5270	91	1,1047	81
12	5,8731	-	2,2976	61	0,5280	91	1,1420	81
24	5,8731	-	2,2976	61	0,5280	91	1,1420	81

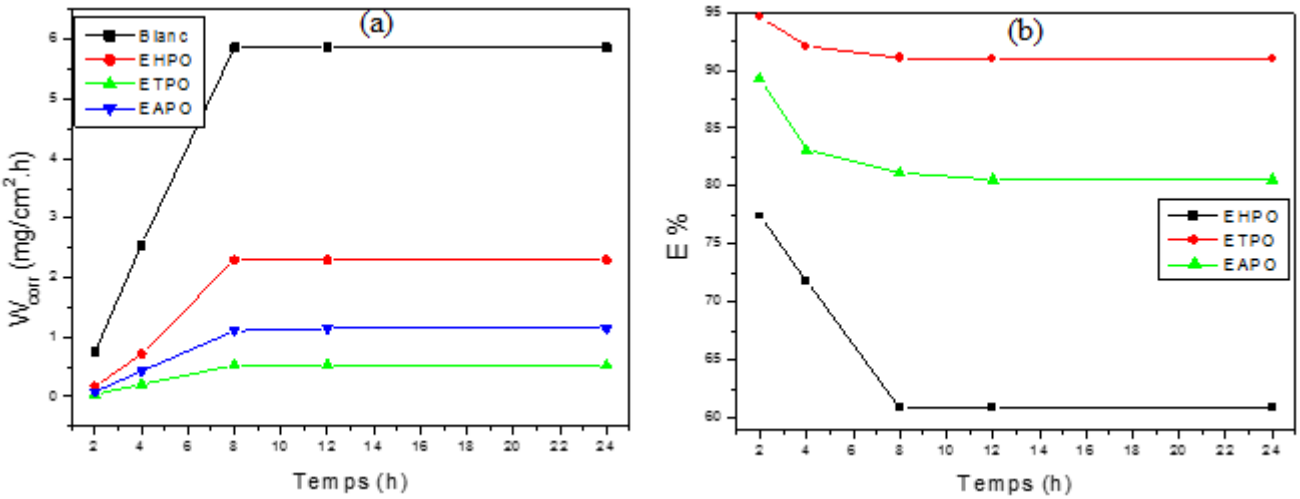


Figure D.I.12 : Évolution de la vitesse de corrosion de l'acier doux (a) et de l'efficacité inhibitrice (b) en fonction du temps d'immersion.

Pour les courtes durées d'immersion (jusqu'à 4 heures), on remarque que la vitesse de corrosion de l'acier doux dans HCl 1M est très faibles pour ETPO et EAPO, alors que pour EHPO on peut conclure qu'il y a une augmentation de la vitesse de corrosion jusqu'à 8 heure, puis elle se stabilise après 8 h d'immersion pour les trois inhibiteurs (a), et l'efficacité inhibitrice atteint sa valeur maximale après seulement 2h d'immersion (b).

Pendant les huit premières heures d'immersion, l'efficacité inhibitrice des inhibiteurs EHPO et ETPO diminue puis elle est stabilisée à 61% pour l'inhibiteur EHPO et à 91% pour ETPO. Cependant, l'efficacité inhibitrice de l'inhibiteur EAPO est stabilisée à 81% après 12h d'immersion. Shriver et al. **[40]** et Ishtiaque et al. **[41]** ont montré que la diminution du taux d'inhibition pour une longue durée d'immersion peut être attribuée à l'épuisement des molécules inhibitrices disponibles dans la solution en raison de la formation des complexes avec le fer.

VI. Analyse UV-visible

Les spectres d'absorption UV-vis ont été menés pour une solution de HCl 1 M en l'absence et en présence de la concentration optimale (10^{-3}) des inhibiteurs testés. Après immersion modérée de l'acier pendant 24 heures à 25 ° C, ces spectres ont été obtenus à l'aide du spectrophotomètre UV-vis Jasco V-670 **[36-37]**.

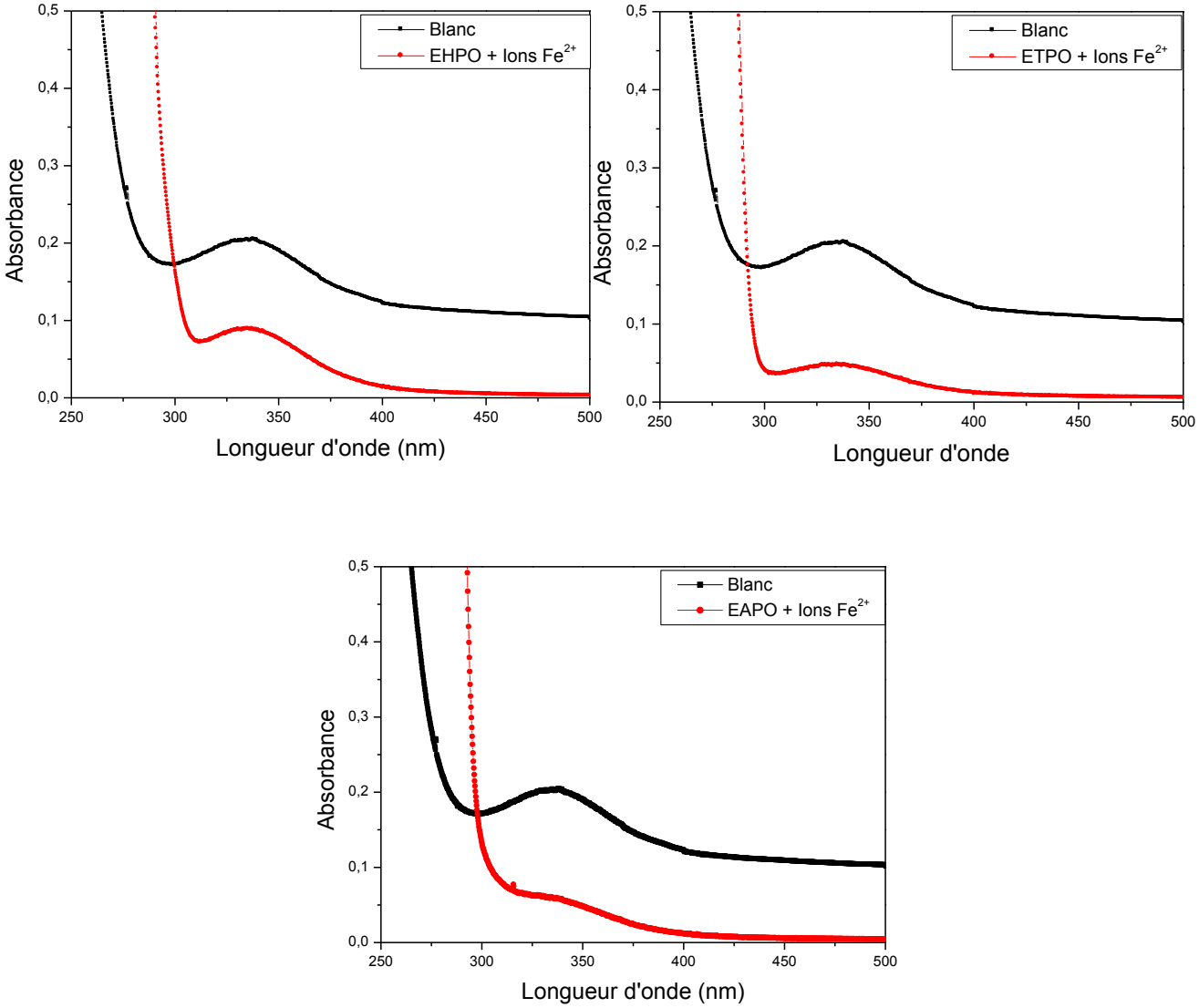


Figure.D.I.13 : Spectre d'absorption UV – vis en l'absence et en présence de la concentration optimale (10^{-3}) des inhibiteurs testés après 24 h d'immersion.

Le fer (Fe) est l'un des principaux composants de l'acier doux. Le mécanisme d'inhibition de la corrosion de l'acier doux peut être réalisé par la réaction de complexation des ions de fer et des espèces actives de l'inhibiteur. Les spectres UV – visible ci-dessus garantissent l'existence des ions (Fe^{2+}) avec un pic d'absorption dans la gamme de 325-350 nm dans la solution du HCl 1 M, après 24 heures d'immersion d'un échantillon d'acier doux sans inhibiteurs. En revanche, il a été constaté que le pic est presque disparu en présence des inhibiteurs ETPO et EAPO, tandis qu'il a diminué en présence de l'inhibiteur EHPO. La disparition du pic a montré que les ions (Fe^{2+}) dans la solution sont indétectables. Le film protecteur formé à la surface de l'acier doux peut

réduire considérablement la quantité des ions (Fe^{2+}) introduits dans la solution, en raison de la formation d'un complexe produit par les ions de fer et les espèces des molécules qui agissent en tant qu'inhibiteur de corrosion **[38-39]**. Ces résultats indiquent que l'ETPO et l'EAPO sont des bons inhibiteurs de la corrosion de l'acier doux. Alors qu'en présence de l'inhibiteur EHPO, la diminution du pic d'adsorption du fer montre que cet inhibiteur réduit la dissolution de l'acier.

Conclusion

Les résultats obtenus montrent que ces molécules sont de bons inhibiteurs de la corrosion d'acier , et l'efficacité inhibitrice vis-à-vis la corrosion d'un acier doux en milieu acide chlorhydrique molaire peut atteindre 95% à 10^{-3}M pour l'inhibiteur ETPO.

Les courbes de polarisation obtenues en présence des inhibiteurs EHPO et EAPO présentent presque la même allure, En effet, ils présentent un caractère mixte avec une légère tendance cathodique. Alors que l'inhibiteur ETPO a été classé comme inhibiteur de type cathodique.

Dans les diagrammes d'impédance obtenus, on trouve qu'il y a une seule boucle capacitive donc il y a un transfert de charge électronique pur, ce qui prouve que ces inhibiteurs s'adsorbent à la surface métallique, conduisant à la formation d'un film protecteur diminuant la corrosion de l'acier. L'analyse spectroscopique UV-visible a confirmé l'absorption de ces inhibiteurs sur la surface de l'acier doux par la réaction de complexation entre la surface de l'acier doux et les fonctions polaires des inhibiteurs.

Les taux d'inhibition pour la durée d'immersion de 30 min évoluent dans l'ordre ETPO (95 %)> EAPO (86 %) >EHPO (67 %), ce qui indique que les propriétés inhibitrices du noyau oxazolinique semblent s'améliorer par la substitution du tosylate.

L'analyse des différents paramètres thermodynamiques obtenus montrent que les dérivés étudiés s'attachent à la surface du métal par des liaisons de type physique et chimique formant ainsi une couche monomoléculaire. L'adsorption de ces inhibiteurs s'effectue selon le modèle de Langmuir.

Les taux d'inhibition obtenu par les différentes techniques expérimentales pour les différentes concentrations des inhibiteurs testés montrent une très bonne concordance.

[1] A. Zarrouk, B. Hammouti, T. Lakhlifi, M. Traisnel, H. Vezin and F. Bentiss, *Corros.Sci*. (2015), 90, 572.

[2] N. Patni, S. Agarwal and P. Shah, *Chin. J. Eng*., (2013), 2013, 10.

[3] A.S. Fouda and A.S. Elithy, *Corros. Sci*., (2009), 51, 868

[4] P. Udhayakala, T.V. Rajendiran and S. Gunasekaran, *J. Comput. Methods Mol. Des*., (2012), 2, 1.

[5] H. Rahmani, F. El-Hajjaji, A. El Hallaoui, M. Taleb, Z. Rais, M. El Azzouzi, B. Labriti, K. Ismaily Alaoui, B. Hammouti, *Int. J. Corros. Scale Inhib*., (2018), 7, no. 4, 509–527.

[6] A. Chetouani, M. Daoudi, B. Hammouti, T.B. Hadda, M. Benkaddour, *Corros. Sci.,* 48 (2006) 2987–2997.

[7] W.J. Lorenz, F. Mansfeld, *Corros. Sci.,* 21 (1981) 647–672.

[8] K. Rhattas, M. Benmessaoud, M. Doubi, N. Hajjaji, A. Srhiri, *Mater. Sci. Appl*., 2 (2011) 220.

[9] H.L. Wang., *Corros. Sci., (2004), 46, 2455*.

[10] A.K. Satapathy, G. Gunasekaran, S.C. Sahoo, K. Amit and P.V. Rodrigues, *Corros.Sci., (2009), 51, 2848.*

[11] J. O'M. Bockris, , D. Drazic, *Electrochim.Acta, 7 (1962) 293.*

[12] A.A.Aksut, W.J.Lorentz, F, Mansfeld, *Corros. Sci.22,611(1982)*

[13] K.E.Heusler, G.H.Cartledge, J. Electrochem.Soc,108,732(1961).

[14] S. Kharchouf, L. Majidi, M. Bouklah, B. Hammouti, A. Bouyanzer, and A. Aouniti, *Arab. J. Chem*, vol. 7, no. 5, pp. 680–686, (2014).

[15] B. Zerga, B. Hammouti, M. Ebn Touhami, R. Touir, M. Taleb, M. Sfaira, M. Bennajeh, and I. Forssal, *Int. J. Electrochemist. Sci.*, vol. 7, no. 1, pp. 471–483, (2012).

[16] Ismaily Alaoui K., El Hajjaji F, Azaroual M. A., Taleb M., Chetouani A., Hammouti B., Abrigach F., Khoutoul M., Abboud Y., Aouniti A. and Touzani R, *J. Chem. Pharm. Res.* , 6 (2014) 63.

[17] S. El Arrouji, K. Ismaily Alaoui, A. Zerrouki, S. EL Kadiri, R. Touzani, Z. Rais, M. Filali Baba, M. Taleb, A. Chetouani, A. Aouniti, *J. Mater. Environ. Sci. 7 (1) (2016) 299-309*

[18] A.S. Fouda, K. Shalabi, R. Ezzat, *J. Mater. Environ. Sci.,* 6 (2015) 1022–1039.

[19] A. Popova, S. Raicheva, E. Sokolova, M. Christov*, Langmuir,* 12 (1996) 2083–2089.

[20] Z.B. Stoynov, B.M. Grafov, B. Savova-Stoynova, V.V. Elkin, *Nauka, Moscow*, 1991.

[21] M. Faustin, A. Maciuk, P. Salvin, C. Roos, M. Lebrini, *Corros. Sci.,* 92 (2015) 287– 300.

[22] F. El-Hajjaji, B. Zerga, M. Sfaira, M. Taleb, M. EbnTouhami, B. Hammouti, S. Al-Deyab, H. Benzeid, El M. Essassi J. Mater. Environ. Sci. 5 (2014) 255-262.

[23] A. Bouoidina, F. El-Hajjaji, M. Drissi, M. Taleb, B. Hammouti, I.L. Chung, S. Jodeh, And H. Lgaz. Metall and Mat Trans A (2018).

[24] E. Ech-chihbi, M.E. Belghiti, R. Salim, H. Oudda, M. Taleb, N. Benchat, B. Hammoutiand F. El-Hajjaji, *Surf. Interfaces*, (2017), 9, 206.

[25] B. Zerga, A. Attayibat, M. Sfaira, M. Taleb, B. Hammouti, M. EbnTouhami, S. Radi, Z. Rais, *J. Appl. Electrochem*, (2010), 40, 1575.

[26] D. Landolt, *Alden, Oxford*, (1993).

[27] A. Chetouani, B. Hammouti, A. Aouniti, N. Benchat, T. Benhadda, *Prog. Org. Coat.,* 45, (2002), 373- 378.

[28] S. Andreani, M. Znini, J. Paolini, L. Majidi, B. Hammouti, J. Costa and A. Muselli, *J. Mater. Environ. Sci*., (2016), **7**, 187.

[29] A. Popova, *Corros. Sci.*, (2007), 49, 2144.

[30] G.K. Gomma. *Mater. Chem. Phys.,* 55, (1998), 131-138.

[31] L.N. Putilova, S.A. Balezin, V.P. Barranik, Metallic Corrosion Inhibitors. New York: Pergamon Press, (1960), 196.

[32] S. Al-Luaibi Salah, S. Azad, H. Taobi Abdel-Amir, *J. Mater. Environ. Sci.* 2 (2011) 148.

[33] B. A. Abd-El-Nabey, E. Khamis, M. Sh. Ramadan, A. El-Gindy, *Corrosion*. 52 (1996) 671.

[34] M.A. Migahed, Mater. Chem. Phy. 93 (2005) 48.

[35] J. Cruz, R. Martinez, J. Genesca, E.G. Ochoa, J. Electroan. Chem. 566 (2004) 111.

[36] Y. Kerroum, S. Skal, A. Guenbour , A. Bellaouchou , M. Tabyaoui , A. Zarrouk , J. Garcia Anton .*Journal of Molecular Liquids 265 (2018) 390–397.*

[37] N.A. Odewunmi, S.A. Umoren, Z.M. Gasem. *Journal of Environmental Chemical Engineering 3 (2015) 286–296*

[38] S.A. Alaa, *Spectrochim. Acta 58 (2002) 1831.*

[39] J.R. Anacona, T. Martell, I. Sanchez, *J. Chin. Chem. Soc. 50 (2005) 375.*

[40] D.F. Shriver, P.W. Atkins, C.H. Langford ; Inorganic Chemistry, second ed. Oxford University Press, Oxford., (1994) 238.

[41] A. Ishtiaque, P. Rajendra, M.A. Quraishi ; *Corros. Sci., 52 (2010) 1472*.

[42] F. El-Hajjaji, M.E. Belghiti, B. Hammouti, S. Jodeh, O. Hamed, H. Lgaz, R. Salghi. Portugaliae *Electrochimica Acta (2018), 36:197-212.*

[43] K.C. Emregul, R. Kurtaran, O. Atakol, *Corros. Sci.,* 45, (2003), 2803.

[44] K. IsmailyAlaoui, F. Ouazzani, Y. kandrirodi, A.M. Azaroual, Z. Rais, M. Filali Baba, M. Taleb, A. Chetouani, A. Aouniti, B. Hammouti, *J. Mater. Environ. Sci*. 7 (2016) 244-258.

[45] K.F. Khaled*, Electrochim. Acta*, 2008, 53, 3484.

[46].E. Ech-chihbi, M.E. Belghiti, R. Salim, H. Oudda, M. Taleb, N. Benchat, B. Hammouti and F. El-Hajjaji, *Surf. Interfaces, (2017), 9, 206*.

[47] SS. Abdel-Rehim, MAM. Ibrahim, KF. Khaled, (2001) *Mater. Chem. Phys. 70: 268-273*.

[48] AS. El-Tabei, MA. Hegazy, (2013), *J Surfact. Deterg. 16: 221-232.*

[49] F. Bentiss, M. Traisnel, M. Lagrenee, *Corros. Sci.,* 42 (2000) 127–146.

[50] W.J. Lorenz, F. Mansfeld, *Corros. Sci*., 21 (1981) 647–672.

[51] A. Singh, E.E. Ebenso, M.A. Quraishi, *Int J Electrochem Sci,* 7 (2012) 3409–3419.

[52] E.E. Oguzie, Y. Li, F.H. Wang*, Electrochimica Acta,* 53 (2007) 909–914.

Chapitre II

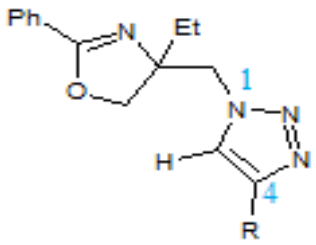
Etude de l'inhibition de la corrosion de l'acier doux en milieu acide chlorhydrique molaire par les dérivés du triazole

I. Introduction

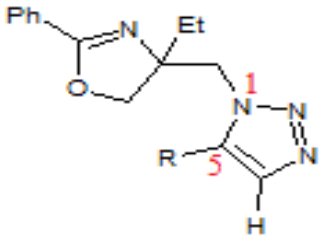
La corrosion des métaux est un processus susceptible de causer des graves pertes économiques et des contaminations environnementales. La découverte d'inhibiteurs de corrosion fiables pour l'atténuation de la corrosion des métaux est l'un des thèmes majeurs que la communauté industrielle discute. Plus récemment, beaucoup d'efforts ont été consacrés au développement de ce qu'on appelle les inhibiteurs verts (green inhibitors) de corrosion qui sont définis pour être plus respectueux de l'environnement que la majorité des composés organiques actuellement appliqués **[1]**.

De nombreux N-hétérocycles à cinq chaînons sont révélés être de bons inhibiteurs verts de corrosion pour la protection de divers métaux et alliages. Ces inhibiteurs comportent principalement des 1, 2, 4-triazoles **[2–3]**, des benzotriazoles **[4-5]**, ou des 1, 2, 3-triazole **[6–7]**. En effet, ces composés peuvent être facilement préparés via la réaction de cycloaddition 1, 3-dipolaire **[8–9]**.

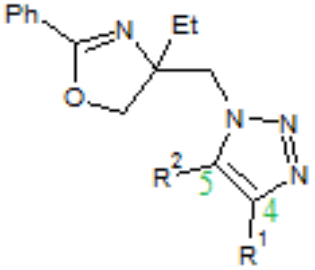
Le cœur de ce chapitre est l'étude des interactions entre une surface d'acier doux et des inhibiteurs de corrosion à base de 1, 2, 3-triazole dans un milieu chlorydrique 1M, afin d'évaluer la différence du pouvoir inhibiteur des régioisomères en changeant la position du substituant de la position 4 à la position 5, ainsi un composé 4,5-disubstitués.



Isomère 1,4



Isomère 1,5



4,5-disubstitués

II. Etude de l'effet de l'inhibition de la corrosion par les inhibiteurs PH4, PH5, BT4, BT5 et 4,5-DE dans le HCl 1 M

L'évaluation des propriétés inhibitrices de deux régioisomères (PH4-PH5 et BT4-BT5) et d'un isomère 4,5-disubstitué (4,5-DE) contre la corrosion de l'acier doux en milieu acide chlorhydrique 1M a été effectuée par la méthode gravimétrique et par des méthodes électrochimiques stationnaires et transitoires.

La figure D.II.1 représente les différentes structures moléculaires des composés testés :

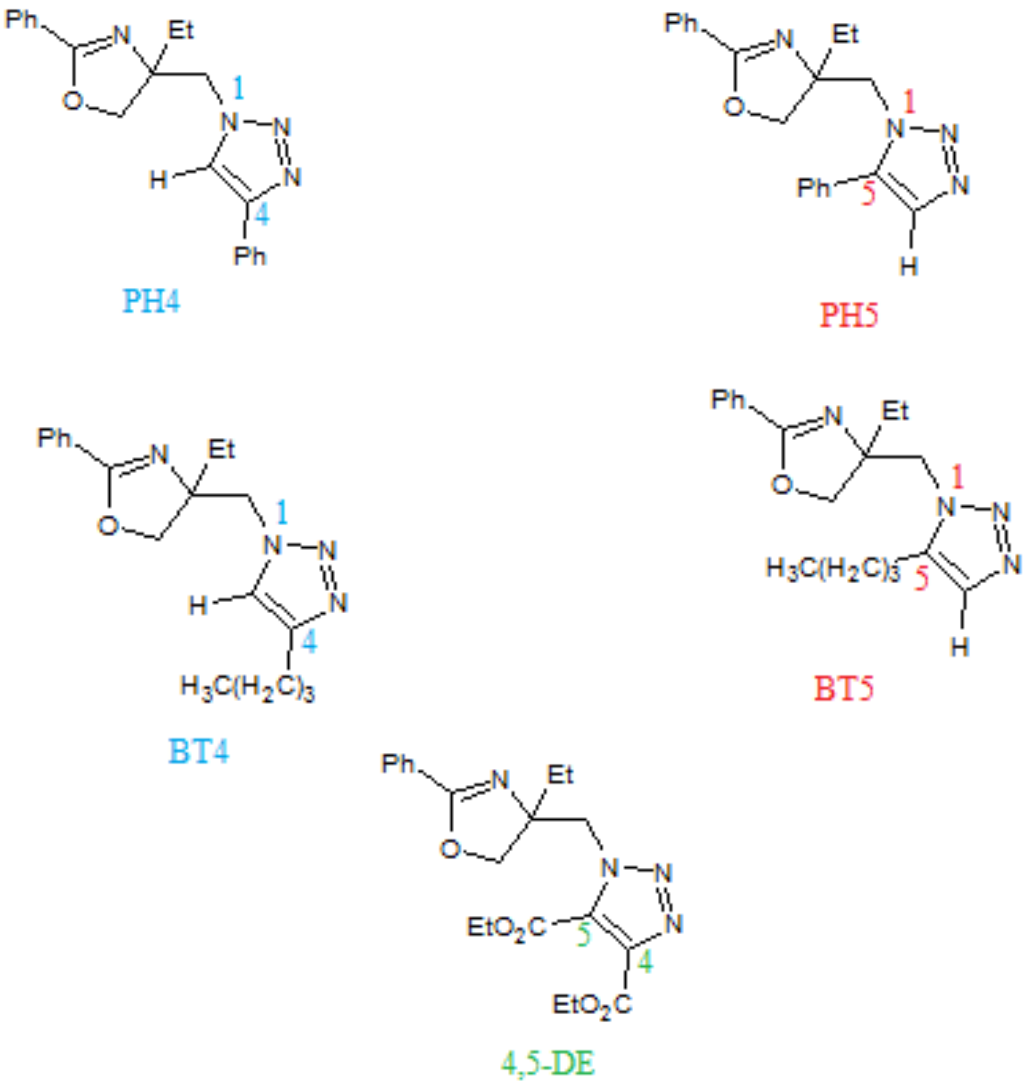
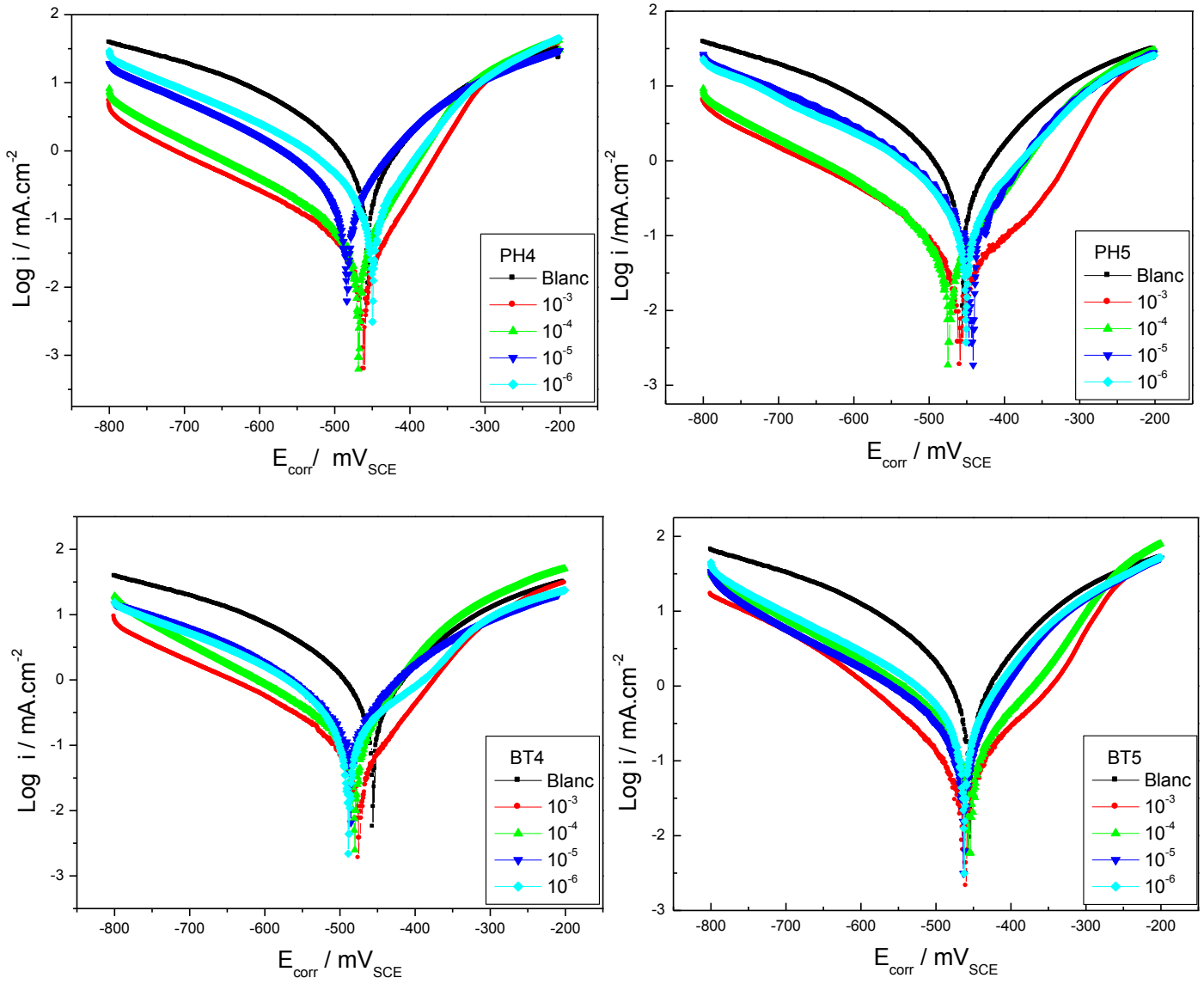


Figure D.II.1 : structures moléculaires des différents triazoles testés.

II.1. Courbes de polarisation

Pour déterminer l'effet des dérivés du triazole sur la corrosion de l'acier doux en milieu acide chlorhydrique, nous avons effectuée des mesures de polarisation après un temps de stabilisation de 30 min à température ambiante.

Les courbes de polarisation enregistrées en absence et en présence des inhibiteurs en milieu acide à différentes concentrations allant de 10^{-6} M à 10^{-3} M, sont illustrées dans la figure D.II. 2.



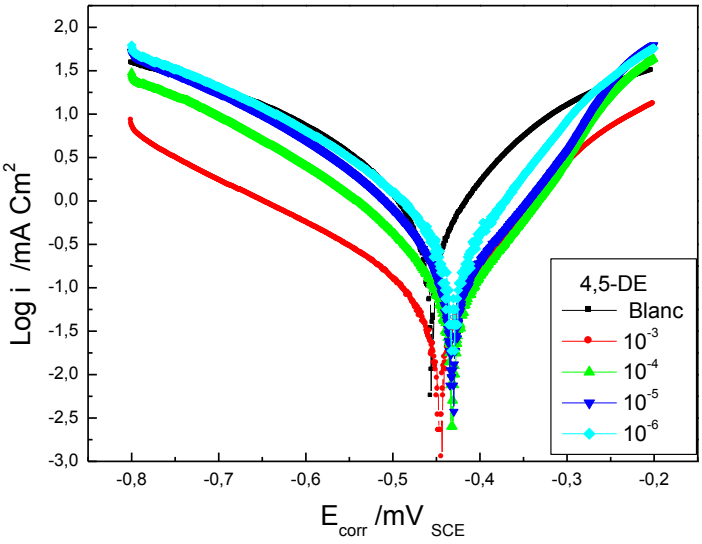


Figure D.II.2 : Courbes de polarisation de l'acier doux dans HCl 1M en présence et en absence de différentes concentrations des inhibiteurs PH4, PH5, BT4, BT5 et 4,5-DE.

À partir de ces courbes de polarisation, on peut constater que l'addition des différentes concentrations des composés testés diminue les densités de courant. La plus part des courbes cathodiques montrent une large plage de linéarité indiquant que la loi de Tafel est bien vérifiée. La décharge du proton se fait alors selon une cinétique d'activation pure **[10]**. Toutefois, dans la branche anodique, l'addition de ces inhibiteurs entraîne, dans une large gamme de potentiel, une diminution moins importante de la densité de courant de BT4 par rapport à BT5 et de PH4 par rapport à PH5. Le phénomène d'inhibition est généralement associé à la formation d'une couche protectrice à la surface de l'électrode **[11-12]**. D'autre part, on peut observer dans la région anodique que pour des potentiels élevés la densité de courant croît rapidement ce qui entraîne une dissolution prononcée liée généralement à la désorption de l'inhibiteur de la surface de l'acier **[53-54]**. Seules les régions cathodiques peuvent alors être utilisées pour estimer la densité de courant de corrosion.

En outre, la diminution des densités de courants partiels anodique et cathodique et la modification des valeurs du potentiel de corrosion confirment le caractère mixte de ces inhibiteurs et montrent clairement que ces composés réduisent la dissolution

anodique de l'acier doux (décrit par l'équation suivante : $Fe \leftrightarrow Fe^{2+} + 2e^-$) et retardent la réduction du proton ($2H^+ + 2e^- \leftrightarrow H_2$).

Les valeurs des paramètres électrochimiques calculées sont illustrées dans le tableau D.II.1.

Tableau D.II. 1 : Paramètres électrochimiques sans et avec addition des inhibiteurs PH4, PH5, BT4, BT5 et 4,5-DE.

Inhibiteur	Concentration (mol/l)	E_{corr} (mV_{SCE})	i_{corr} ($\mu A/Cm^2$)	$\lvert\beta_c\rvert$ ($mV\ dec^{-1}$)	E%I-E
HCl	1M	-456	1072	176	-
PH4	1.10^{-3}	-461	44	184	**96**
	1.10^{-4}	-468	66	173	94
	1.10^{-5}	-449	334	175	69
	1.10^{-6}	-484	337	173	68
PH5	1.10^{-3}	-457	75	180	93
	1.10^{-4}	-475	103	173	**90**
	1.10^{-5}	-442	289	160	73
	1.10^{-6}	-450	382	191	64
BT4	1.10^{-3}	-467	61	174	**94**
	1.10^{-4}	-479	151	160	86
	1.10^{-5}	-485	358	165	67
	1.10^{-6}	-489	390	182	64
BT5	1.10^{-3}	-460	148	146	**86**
	1.10^{-4}	-456	330	176	69
	1.10^{-5}	-452	421	170	61
	1.10^{-6}	-463	601	200	44
4,5-DE	1.10^{-3}	-445	81	185	**92**
	1.10^{-4}	-432	177	145	84
	1.10^{-5}	-430	294	139	73
	1.10^{-6}	-433	549	156	49

Le tableau D.II.1 révèle que la densité du courant de corrosion i_{corr} diminue avec l'augmentation de la concentration des inhibiteurs et par conséquent l'augmentation de l'efficacité inhibitrice, ce qui suggère l'adsorption des molécules des inhibiteurs à la surface de l'acier, jouant ainsi un rôle de barrière pour les réactions de transfert de charge

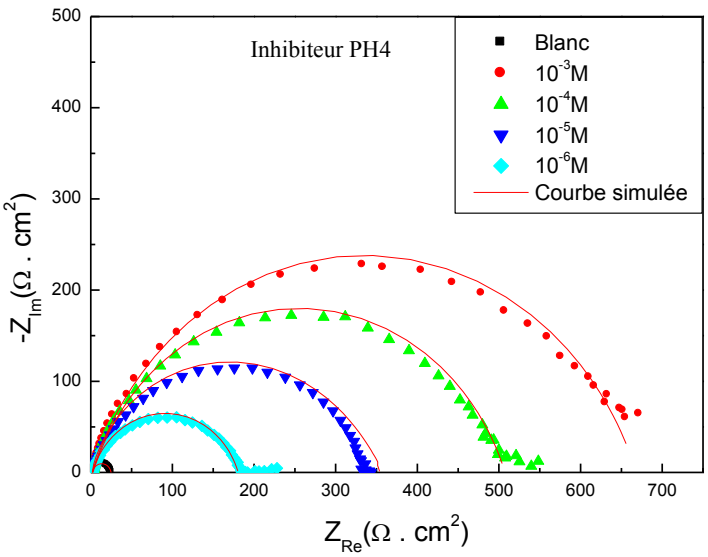
et de masse **[13]**. En outre, lorsque le déplacement du potentiel de corrosion est inférieur à 85 mV, l'inhibiteur peut être considéré comme étant un inhibiteur de type mixte **[14-15]**. En effet, Un déplacement minime de l'ordre de 33mV vers des valeurs plus ou moins noble a été enregistré en présence de ces inhibiteurs confirmant ainsi leurs caractères mixtes.

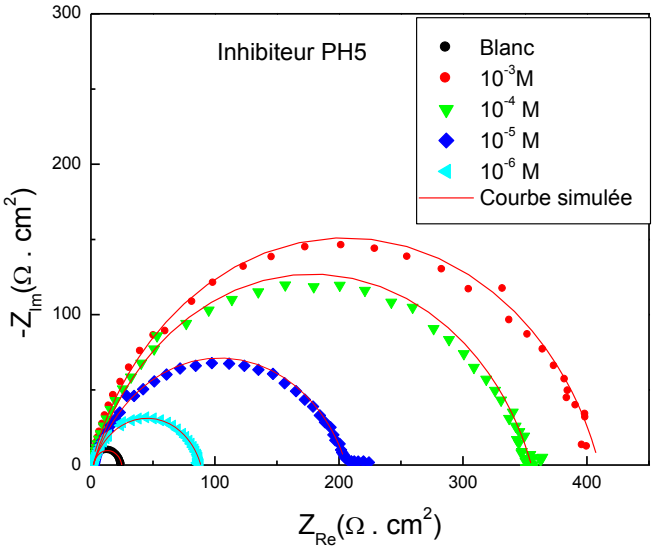
Le composé PH4 est plus efficace que les autres composés avec une efficacité d'inhibition atteignant 96% à une concentration de 10^{-3}M. De plus, les valeurs de la pente de Tafel (βc), en présence des inhibiteurs testés, sont légèrement modifiées par rapport à celles obtenues en leur absence. Ces résultats indiquent que ces composés ont été adsorbés à la surface du métal, en bloquant simplement les sites actifs sans affecter le mécanisme de la réaction de réduction du proton **[16]**.

Les résultats obtenus pour les deux régioisomères PH4-PH5 et BT4-BT5 montrent que les isomères 1,4 (PH4 et BT4) sont plus efficaces que les isomères 1,5 (PH5 et BT5). Ceux-ci peuvent être expliqués par la présence des interactions entre les protons de l'oxazoline et le radical en position 5 sur le noyau triazolique ce qui diminue l'efficacité inhibitrice de l'isomère 1,5.

II.2. La spectroscopie d'impédance électrochimique EIS

II.2.1 Représentation des diagrammes d'impédance dans le plan de Nyquist et de Bode





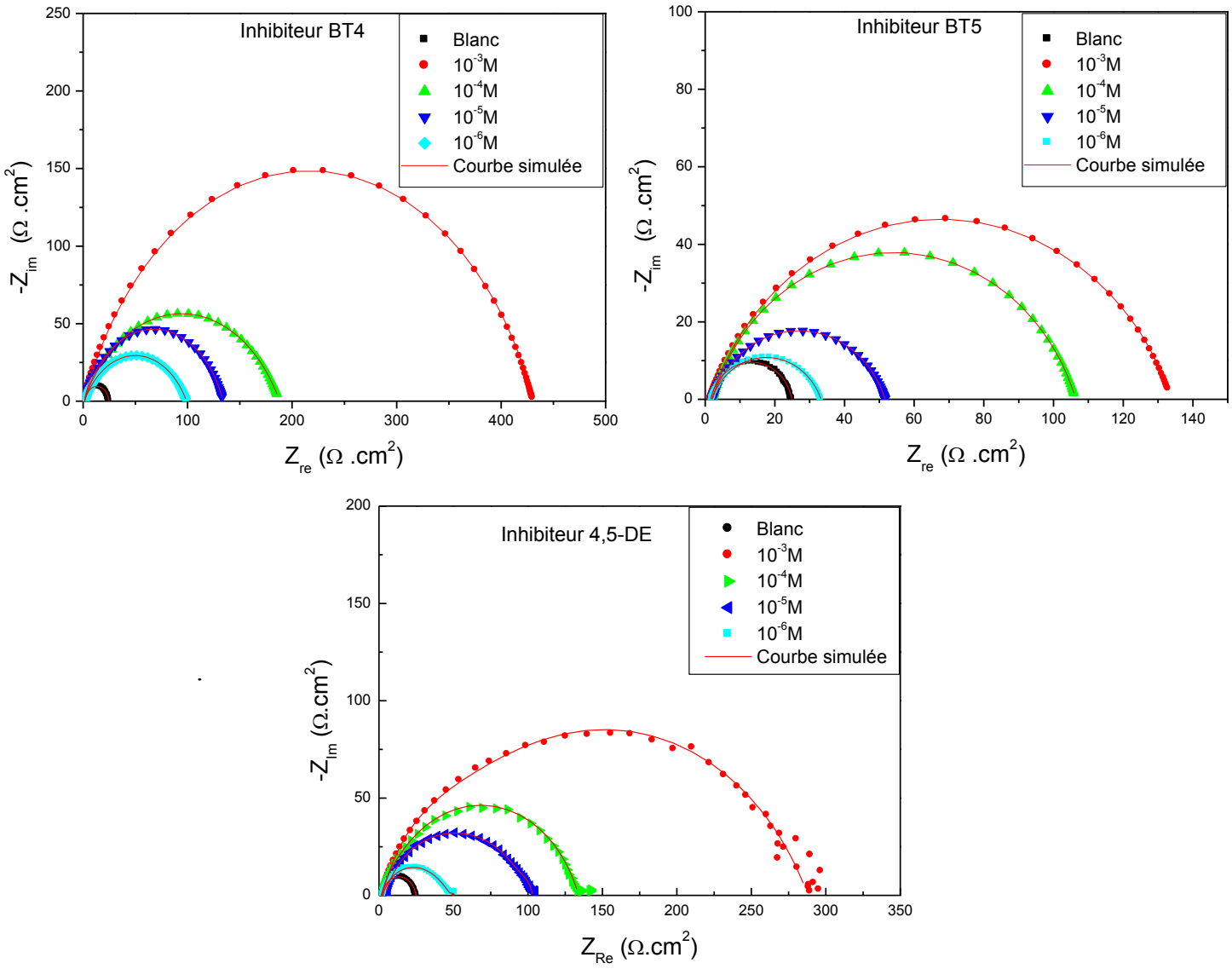


Figure D. II. 3 : Diagrammes d'impédance dans le plan de Nyquist de l'acier en absence et en présence des inhibiteurs testés à différentes concentrations.

Les diagrammes de Nyquist de l'acier doux immergé dans le milieu corrosif, sans et avec addition de différentes concentrations des inhibiteurs triazoliques testés, sont présentés dans la Figure D. II. 3. Ces diagrammes sont obtenus après 30min de stabilisation au potentiel de corrosion.

Nous remarquons que ces diagrammes sont constitués d'une seule boucle capacitive. Ce type de diagramme indique généralement que la réaction de corrosion est contrôlée par un processus de transfert de charge sur une électrode solide de surface hétérogène et irrégulière **[17-18]**.

On peut également conclure de ces diagrammes que les diamètres des demi-boucles capacitives augmentent avec l'augmentation de la concentration en inhibiteurs. Ceci reflète l'accroissement de la surface recouverte par les molécules inhibitrices. Ainsi, la dépression des boucles d'impédance est associée généralement au non idéalité des systèmes étudiés qui pourrait être décrite par un élément à phase constante CPE permettant la prise en compte de l'hétérogénéité de la surface,

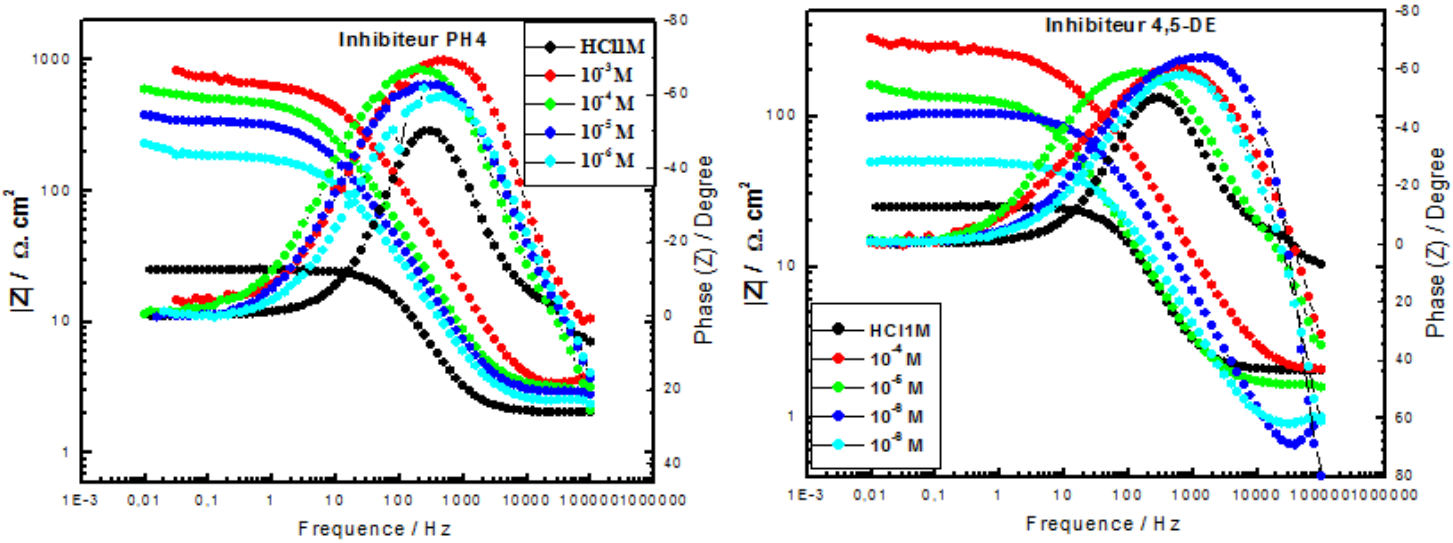


Figure D.II.4 : Diagramme de Bode de l'acier doux dans HCl 1M en présence des inhibiteurs PH4 et 4,5-DE à différentes concentrations

Les diagrammes de Bode, présentés à la figure D.II.4, montrent la présence d'un seul maximum sur la phase et une seule pente sur le module à des fréquences intermédiaires, ce qui témoigne que le processus interfacial est contrôlé par une seule constante de temps correspondant au transfert de charge **[52]**.

En outre, ils indiquent l'existence de trois régions principales. La première, aux basses fréquences ; c'est-à-dire la fréquence $f \rightarrow 0$, la seconde région, aux hautes fréquences, c'est-à-dire $f \rightarrow \infty$, les impédances mesurées Z ne sont pratiquement pas influencées par la fréquence accompagnée d'une diminution de l'angle de phase ($\varphi \rightarrow 0$).

D'autre part, l'apex de l'angle de phase devient plus important au fer et à mesure que la concentration en inhibiteur augmente probablement en raison de la formation d'une couche protectrice par l'inhibiteur PH4 sur la surface de l'acier doux, ce qui a modifié la structure interfaciale de l'électrode.

L'ajustement des diagrammes d'impédance par des circuits électriques équivalents conduisant à la modélisation du comportement de l'interface métal / solution **[19-20]**. Le circuit équivalent, permettant la bonne description de ces types de spectres d'impédances, est donné dans la figure D.II.5. Ce circuit est constitué de 3 éléments, un élément à phase constante (CPE) en parallèle à la résistance de transfert de charge *(R_{tc})*, l'ensemble est en série avec la résistance d'électrolyte ou solution *(R_s ou R_e)*.

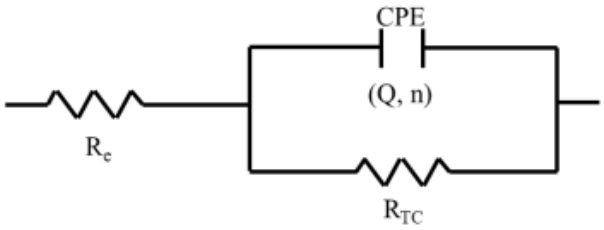


Figure D.II.5 : Le circuit équivalent utilisé pour modéliser les spectres d'impédance

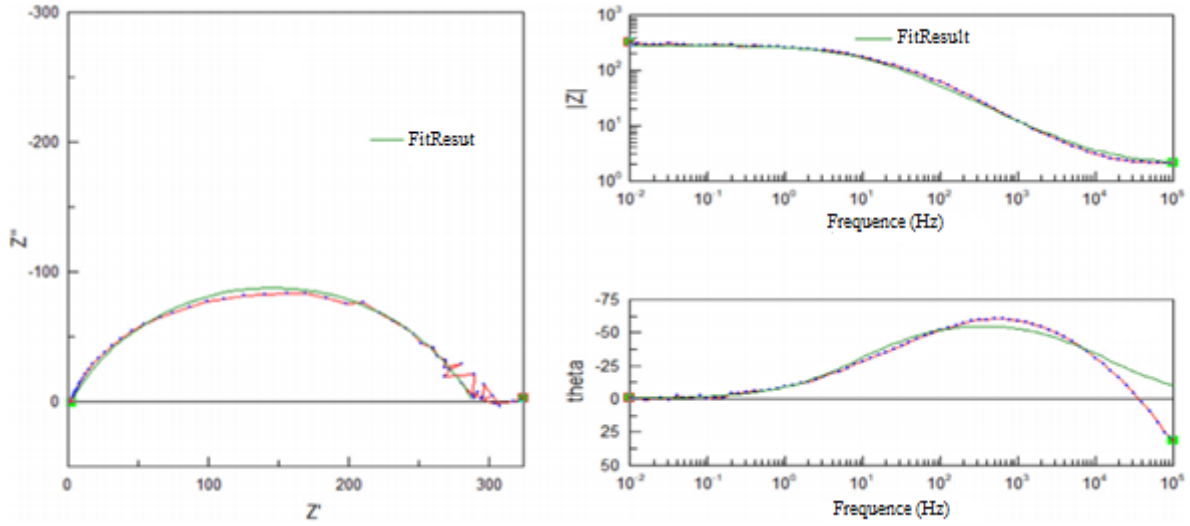


Figure D.II.6 : Représentations de Nyquist et de Bode pour l'interface acier dans une solution 1M HCl + 10^{-3} en inhibiteur 4,5-DE. (….) courbe expérimentale ; (—) courbe ajustée : ajustement effectué par le circuit contenant la CPE.

II.2.2. Paramètres d'impédance électrochimique

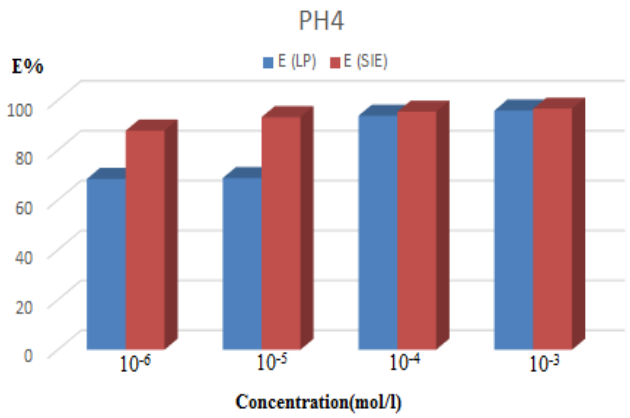
Tableau D.II.2 : Paramètres électrochimiques de l'acier doux dans HCl 1M des inhibiteurs testés à différentes concentrations.

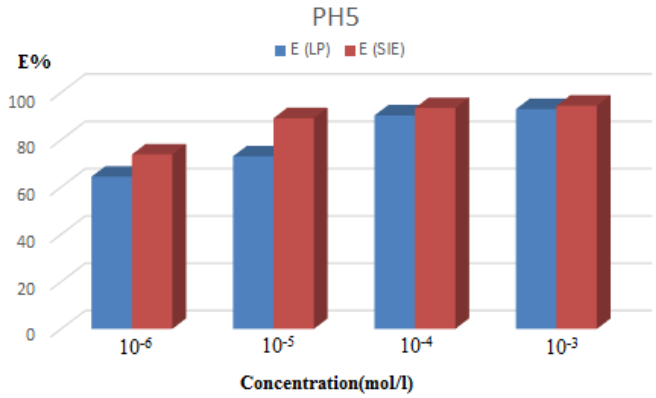
Inhibiteur	Concentration (mol/l)	Rs ($\Omega.cm^2$)	$Q.10^2$ ($\mu F.S^{n-1}.cm^{-2}$)	n	R_t ($\Omega.cm^2$)	C_{dl} ($\mu F.cm^{-2}$)	E_{Rt} %
HCl	1M	2,03	2,80	0,89	22,8	151,6	---
PH4	1.10^{-3}	0,79	1,12	0,78	668,7	53,51	**97**
	1.10^{-4}	1,55	1,15	0,79	499,3	53,68	95
	1.10^{-5}	2,10	1,63	0,78	336,4	71,98	93
	1.10^{-6}	1,19	2,67	0,74	186,1	92,9	88
PH5	1.10^{-3}	1,08	0,73	0,82	404,2	33,27	**94**
	1.10^{-4}	0,07	0,86	0,79	346,9	34,80	93
	1.10^{-5}	1,21	2,58	0,74	209,0	95,15	89
	1.10^{-6}	1,85	3,18	0,80	86,97	129,70	74
BT4	1.10^{-3}	0,90	1,38	0,77	434,6	59,38	**95**
	1.10^{-4}	0,50	3,36	0,73	179,6	119,00	87
	1.10^{-5}	1,50	4,14	0,78	132,4	182,60	83
	1.10^{-6}	1,11	6,61	0,69	97,8	193,40	77
BT5	1.10^{-3}	2,82	1,49	0,79	128,6	53,25	**82**
	1.10^{-4}	2,01	2,24	0,80	104,4	87,65	78
	1.10^{-5}	2.02	3,47	0,79	49,64	118,40	54
	1.10^{-6}	1,90	4,98	0,77	31,34	143,80	27
4,5D-E	1.10^{-3}	1,94	1,60	0,72	287,80	48,21	**92**
	1.10^{-4}	1,70	0,16	0,78	178,50	58,08	87
	1.10^{-5}	0,60	2,58	0,77	112,60	90,01	80
	1.10^{-6}	0,71	3,85	0,75	49,56	103,00	54

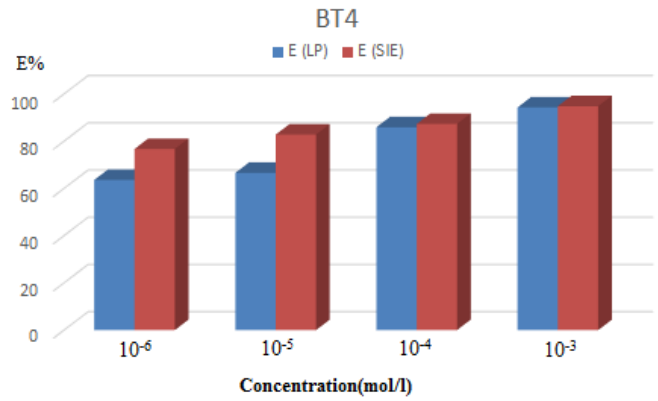
L'analyse des résultats du tableau ci-dessus indique que les valeurs de R_t des dérivés de triazole étudiées augmentent avec l'augmentation de la concentration en inhibiteurs par conséquent une augmentation de l'efficacité inhibitrice. En même temps, les valeurs de la capacité de la double couche C_{dl} a une tendance opposée sur toute la plage de concentration. Ces observations suggèrent que la corrosion de l'acier doux dans HCl est contrôlée par un processus de transfert de charge. La diminution de C_{dl} est due à l'adsorption des molécules organiques à l'interface métal / solution, conduisant à la

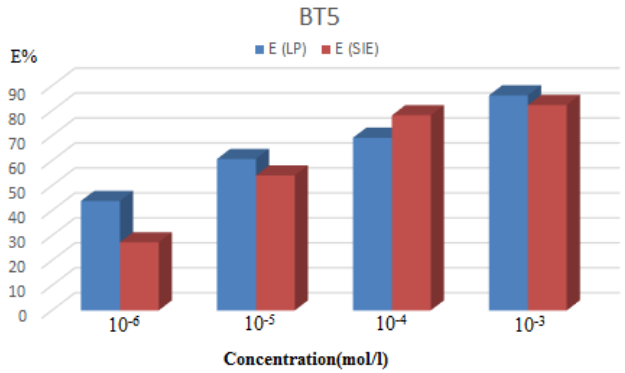
formation d'un film protecteur sur la surface de l'acier, puis en diminuant l'étendue de la réaction de dissolution **[21-50]**.

Les valeurs des efficacités inhibitrices E(%) calculées sont en accords avec celles obtenues à partir des mesures de polarisation. Pour les cinq dérivés de triazole étudiées, la dérivé PH4 est légèrement plus efficace (97%) que les autres. Ceci peut être attribué, à la composition chimique riche en hétéroatomes et aussi à la substitution de phényle en position 4, par contre la dérivé PH5 a la même composition du PH4 sauf que le phényle est en position 5 conduisant à des interactions entre le phényle et les protons du cycle oxazolinique, ce qui montre la diminution de leur efficacité inhibitrice par rapport à PH4.









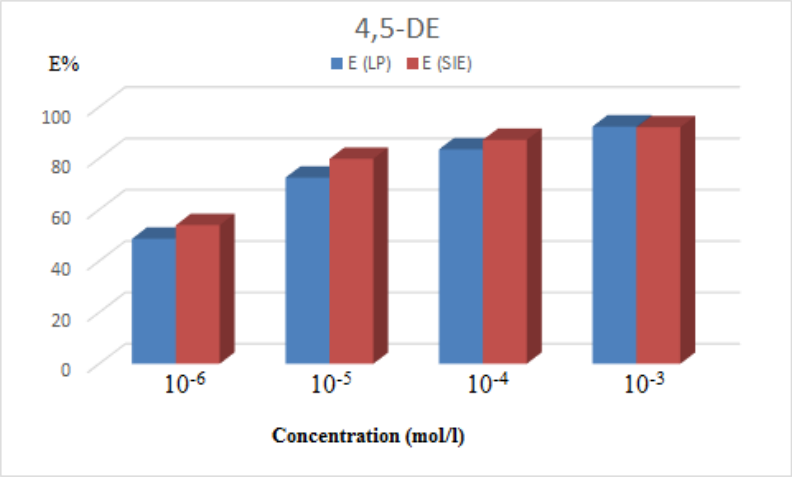


Figure D.II.7 : Histogrammes de comparaison des efficacités inhibitrices obtenues à partir de la méthode stationnaire et de la spectroscopie d'impédance électrochimique.

III. Etude de l'effet de la température

L'effet de la température sur la réaction acide-métal inhibée est très complexe, car de nombreux changements se produisent sur la surface métallique, tels que la gravure rapide, la désorption d'inhibiteur et l'inhibiteur lui-même peut subir une décomposition **[22]**.

Tableau D.II.3 : Evolution de la vitesse de corrosion et de l'efficacité inhibitrice à la concentration optimale 10^{-3} en inhibiteurs étudiés en fonction de la température

Inhibiteur	Température (K)							
	308		318		328		338	
	W_{corr} (mg/cm².h)	E %	W_{corr} (mg/cm².h)	E %	W_{corr} (mg/cm².h)	E %	W_{corr} (mg/cm².h)	E %
Blanc	0,8517	-	1,6898	-	3,8596	-	6,1541	-
PH4	0,0391	95	0,0905	95	0,32047	92	0,6032	90
PH5	0,0589	93	0,1303	92	0,4240	89	1,0700	83
BT4	0,0579	93	0,1280	92	0,4150	89	1,0078	84
BT5	0,0698	92	0,1910	89	0,4930	87	1,1810	81
4,5-DE	0,0594	93	0,1240	93	0,4430	88	1,0251	83

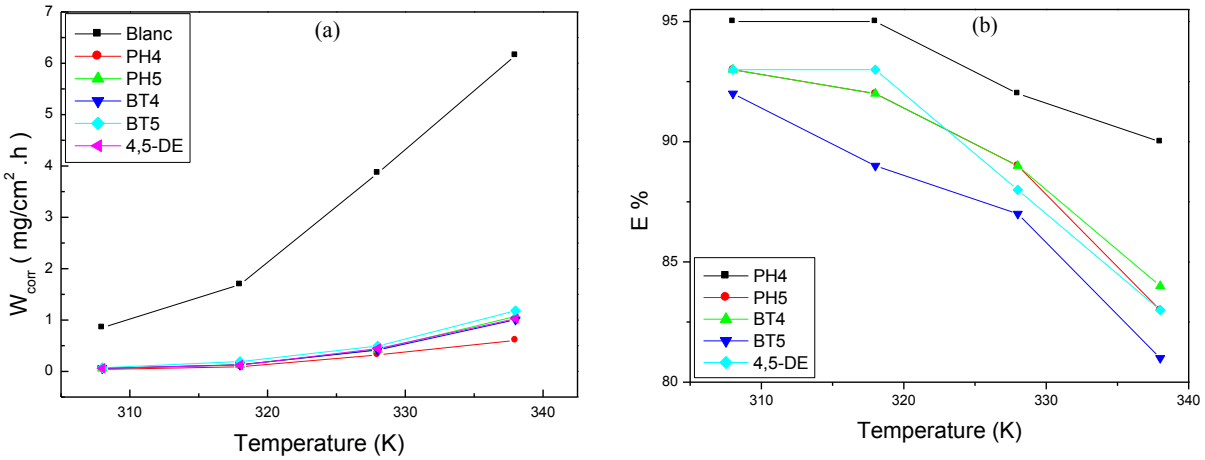


Figure D.II.8 : Variation de la vitesse de corrosion (a) et de l'efficacité inhibitrice (b) des inhibiteurs testés en fonction de la température.

Les résultats de l'effet de température par la méthode gravimétrie à la concentration optimale 10^{-3} M des dérivés du triazole pendant 2 heures d'immersion dans la gamme de température allant de 308K à 338K, montre que l'efficacité inhibitrice de ces inhibiteurs est légèrement diminuée avec l'augmentation de la température.

Il ressort clairement du tableau D.II.3 et du diagramme de la variation de la vitesse de corrosion, en fonction de la température, que le taux de corrosion augmente rapidement dans le cas du blanc avec l'augmentation de la température. Toutefois, en présence des solutions inhibées, les taux de corrosion ont légèrement augmenté et par la suite les efficacités d'inhibition ont aussi légèrement diminué avec l'élévation de la température pour tous les inhibiteurs testés.

Ces résultats confirment que les dérivés du triazole agissent comme des inhibiteurs de la corrosion de l'acier de façon plus efficace à basse température qu'à haute température. Ce comportement peut être interprété par la désorption des molécules des inhibiteurs sur la surface de l'acier **[23-51]**.

- ***Paramètres thermodynamiques d'activation***

Les deux relations d'Arrhenius que nous avons évoqué au chapitre précédant, sont utilisées pour calculer les paramètres thermodynamiques d'activation du processus de corrosion **[23]**.

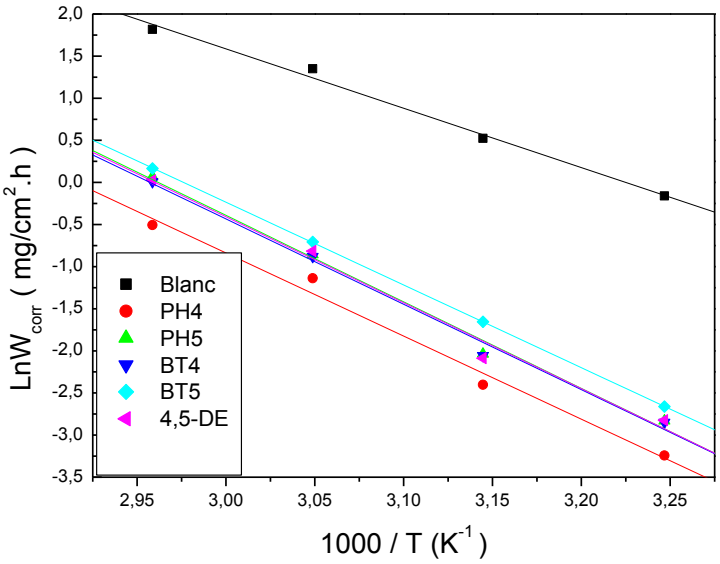


Figure D.II.9 : Droites d'Arrhenius de l'acier en milieu HCl (1M) sans et avec addition des inhibiteurs testées à la concentration 10^{-3}M

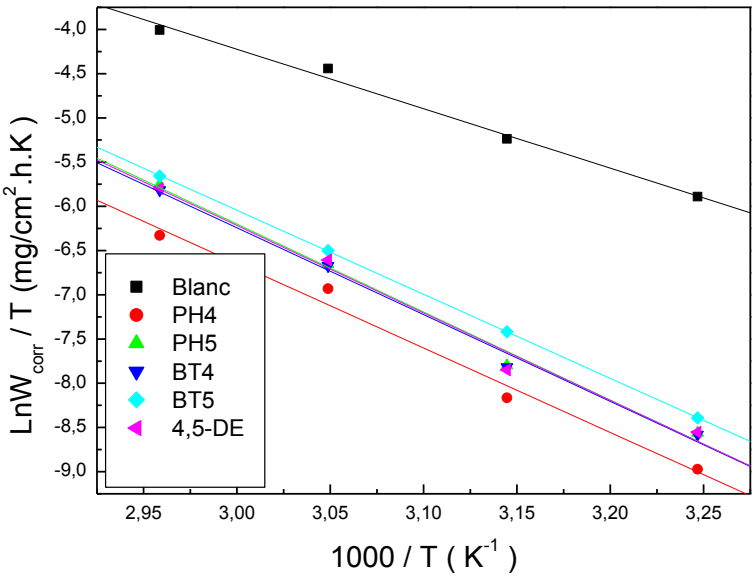


Figure D.II.10 : Droites de la formule alternative d'Arrhenius de l'acier en milieu HCl (1M) sans et avec addition des inhibiteurs testées à la concentration 10^{-3}M

Tableau D.II. 4 : Les paramètres d'activation en l'absence et en présence des inhibiteurs testés à la concentration 10^{-3}M.

Inhibiteur	*Ea* (KJ. mol^{-1})	ΔH^* (KJ. mol^{-1})	ΔS^* (J. $mol^{-1}.K^{-1}$)
HCl	58,58	55,90	-64,95
PH4	82,05	79,36	-14,70
PH5	85,37	82,69	-1,01
BT4	84,26	81,57	-4,71
BT4	81,68	78,99	-10,81
4,5-DE	84,86	82,18	-2,66

Les valeurs des énergies d'activation E_a , en présence des inhibiteurs étudiés, sont supérieures à celles obtenues en leurs absences, ce qui montre que ces inhibiteurs s'adsorbent sur la surface métallique par formation des liaisons de type électrostatique (adsorption physique ou physisorption), donc ces inhibiteurs retardent la corrosion de l'acier aux températures ordinaires, mais leurs efficacités inhibitrices à température élevée diminuent **[24-25]**.

Par ailleurs, les valeurs des enthalpies ΔH* et des entropies ΔS* en présence des inhibiteurs sont généralement plus grandes que celles de la solution non inhibée, suggérant que la barrière d'énergie de la réaction de corrosion en présence des inhibiteurs étudiés augmente **[30-31]**. Ainsi les signes positifs des enthalpies reflètent la nature endothermique du processus de dissolution de l'acier **[26-27]**.

Les valeurs négatives et élevées des entropies d'activation en présence des inhibiteurs étudiés indiquent la décroissance de désordre lors de la formation du complexe métal /espèces adsorbées **[28-48]**.

IV. Paramètre thermodynamique d'adsorption

Toutes les informations sur l'interaction entre les inhibiteurs et la surface métallique peuvent être fournies par l'isotherme d'adsorption **[29-49]**. L'adsorption des composés organiques sur les métaux est décrite par deux principaux types, à savoir, l'adsorption physique (physisorption) et l'adsorption chimique (chimisorption). En revanche, elle dépend de la nature du métal et de sa charge, de la structure chimique du

produit organique et du type d'électrolyte. Cependant, la présence d'une molécule ayant des centres riches en électrons en contact avec un métal de transition, facilite cette adsorption **[32-33].**

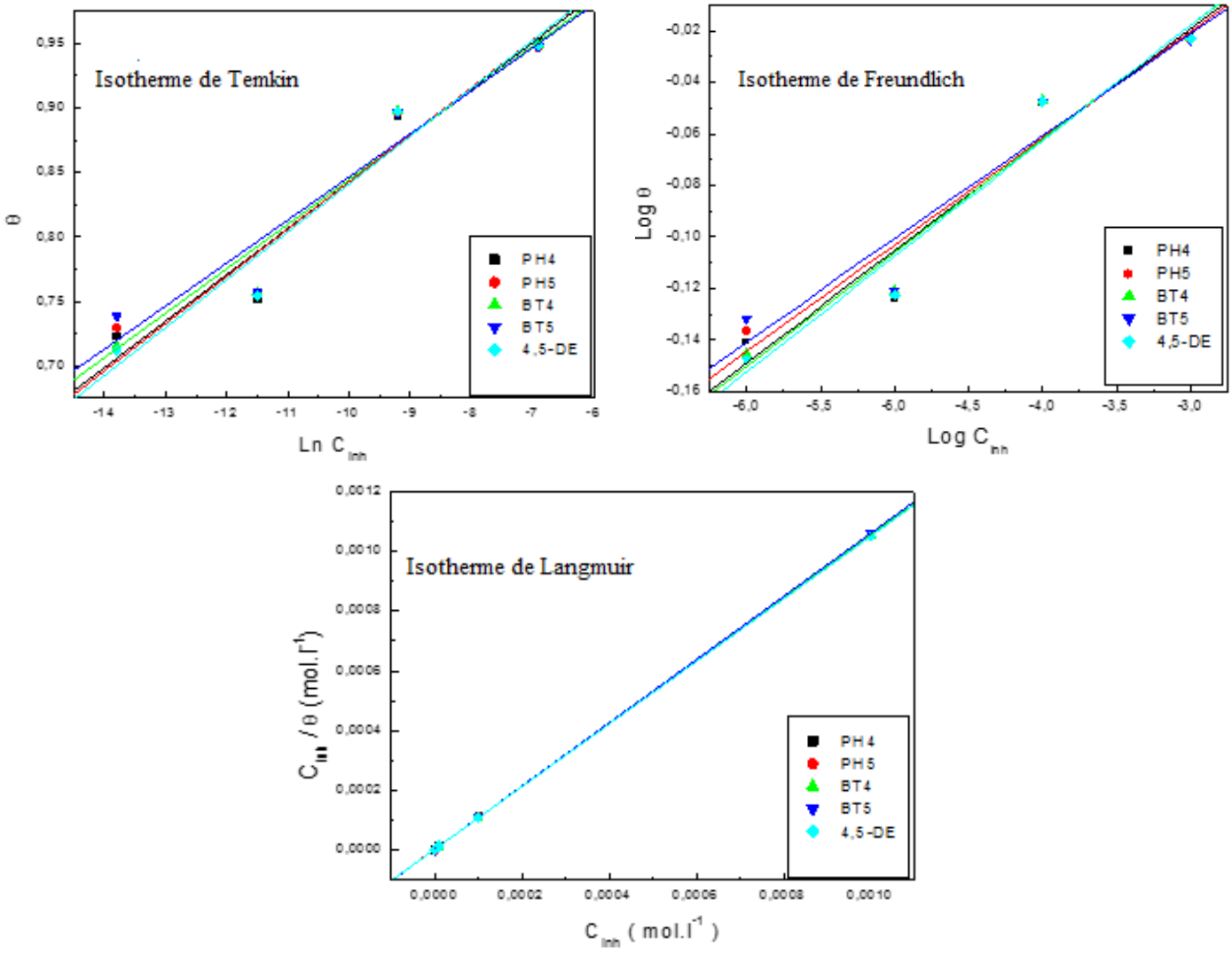


Figure D.II.11 : Isothermes d'adsorption de Temkin, de Freundlich et de Langmuir dans HCl 1M en présence des inhibiteurs testés à 298 K.

Les représentations graphiques des isothermes réalisées nous a permis de déterminer l'isotherme convenable pour décrire l'adsorption des composés triazoliques étudiés à la surface de l'acier. On constate d'après ces représentations que les différents coefficients de régression linéaire sont proches de l'unité et toutes les valeurs des pentes sont proches de 1 pour l'isotherme de Langmuir, donc leur modèle s'avère être le plus adéquat pour décrire l'adsorption de ces composés.

Le tableau ci-dessous illustrent les paramètres thermodynamique d'adsorption calculés en utilisant la loi de Van't Hoff cité précédemment **[34-35]**.

Tableau D.II.5 : Les valeurs de l'enthalpie libre d'adsorption des inhibiteurs étudiés

Inhibiteur	la pente B	R	K_{ads}	ΔG_{ads}^0 (KJ.mol^{-1})
PH4	1,057	0,999	**$3{,}38710^5$**	**-41,497**
PH5	1,051	0,999	$3{,}34210^5$	-41,464
BT4	1,057	0,999	$3{,}37910^5$	-41,490
BT5	1,047	0,999	$2{,}97710^5$	-41,178
4,5-DE	1,056	0,999	$3{,}3610^5$	-41,491

Les valeurs très élevées des constantes d'équilibres d'adsorption indiquent que ces inhibiteurs ont une très importante capacité d'adsorption sur la surface de l'acier doux **[36-37]**. Ainsi, les signes négatifs de l'enthalpie libre standard d'adsorption ΔG_{ads}^0 reflètent la spontanéité du processus d'adsorption de ces inhibiteurs à la surface métallique **[38-39]**.

Les valeurs standard des enthalpies libres d'adsorption de -20 kJ.mol-1 ou moins négatifs sont associés à des interactions électrostatiques entre les molécules chargées et la surface métallique chargée (adsorption physique), ceux de -40 kJ.mol^{-1} ou plus négatif implique un partage de charge ou le transfert des molécules inhibitrices à la surface métallique pour former une liaison covalente avec une énergie de liaison élevée (adsorption chimique) **[40-41]**.

Les valeurs plus négatif que -40 kJ.mol^{-1} de ΔG_{ads}^0 suggérant que l'adsorption de ces inhibiteurs sur la surface de l'acier est de type chimique (chimisorption).

V. Etude de l'effet du temps d'immersion

Le temps d'immersion est l'un des facteurs qui ont un effet sur la vitesse de corrosion de l'acier, pour cela nous avons testé différents temps d'immersion de l'acier doux à savoir 2 h ; 4 h ; 8 h ; 12h et 24 h en milieu HCl (1 M) en présence de la concentration optimal 10^{-3}M des inhibiteurs testés à 25 °C.

Tableau D.II.6 : Evolution de la vitesse de corrosion et de l'efficacité inhibitrice à la concentration optimale 10^{-3} en inhibiteurs étudiés en fonction du temps.

Temps (h)	*Blanc*		*PH4*		*PH5*		*BT4*		*BT5*		*4,5-DE*	
	W_{corr} (mg/cm².h)	E%	W_{corr} (mg/cm².h)	E%	W_{corr} (mg/cm².h)	E%	W_{corr} (mg/cm².h)	E%	W_{corr} (mg/cm².h)	E%	W_{corr} (mg/cm².h)	E%
2	0,7517	-	0,028	96	0,041	94	0,038	95	0,048	94	0,051	93
4	2,548	-	0,133	95	0,220	91	0,155	94	0,250	90	0,205	92
8	5,8716	-	0,376	94	0,620	89	0,603	90	0,703	88	0,605	90
12	5,8731	-	0,376	94	0,621	89	0,742	87	0,862	85	0,648	89
24	5,8731	-	0,377	94	0,621	89,4	0,742	87	0,862	85	0,648	89

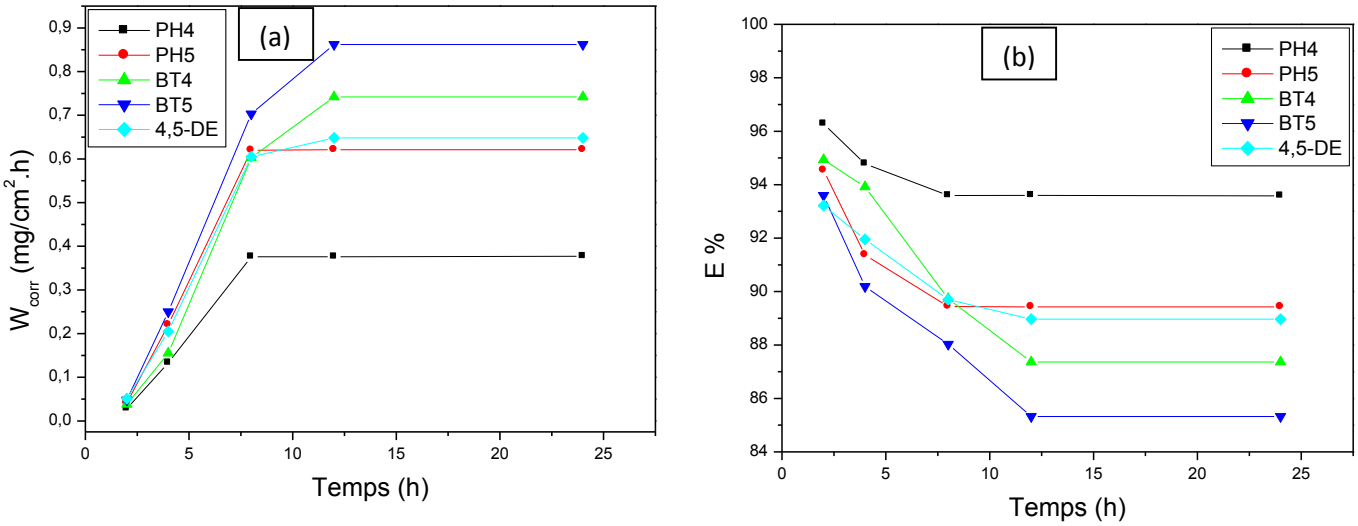


Figure D.II.12 : Évolution de la vitesse de corrosion de l'acier doux (a) et de l'efficacité inhibitrice (b) en fonction du temps d'immersion.

L'analyse de la Figure D.II.12. montre clairement que la vitesse de corrosion de l'acier doux en présence des inhibiteurs testés augmente avec l'augmentation du temps d'immersion jusqu'à 12heures puis elle se stabilise.

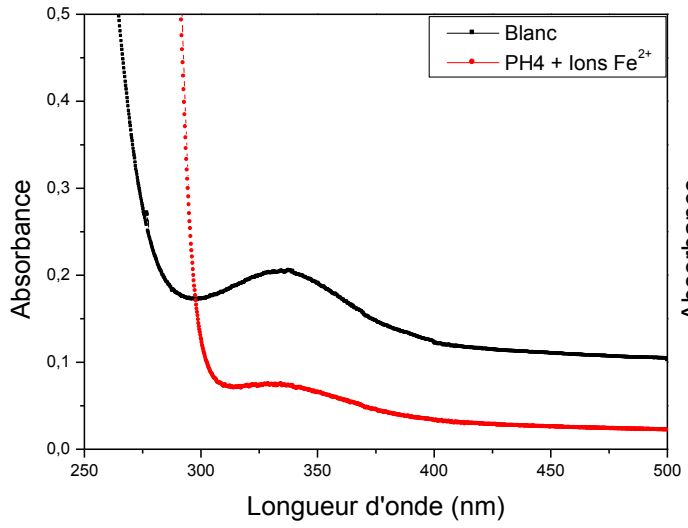
Le Tableau D.II.6, montre que l'efficacité d'inhibition des cinq inhibiteurs diminue légèrement avec le temps d'immersion puis elle se stabilise après 8 heures pour PH4 et PH5 et après 12 heures pour BT4, BT5 et 4,5-DE. La stabilité de l'inhibition de PH4 et

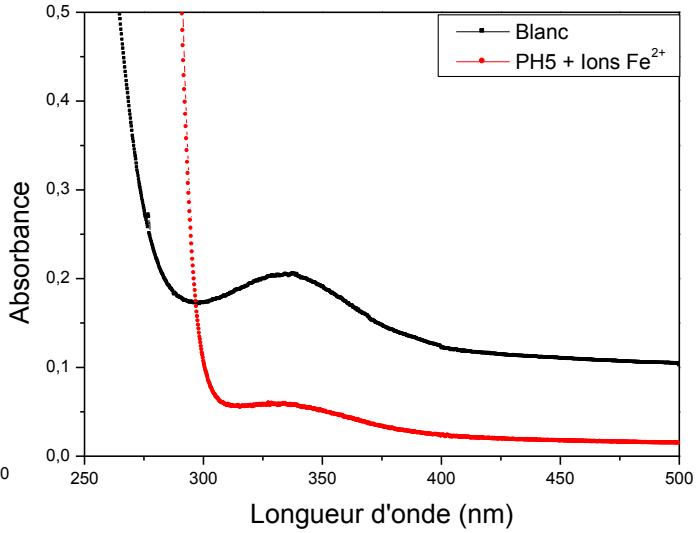
PH5 après 8 heures reflète la forte adsorption de ces deux inhibiteurs sur la surface de l'acier doux par rapport aux inhibiteurs BT4, BT5 et 4.5-DE.

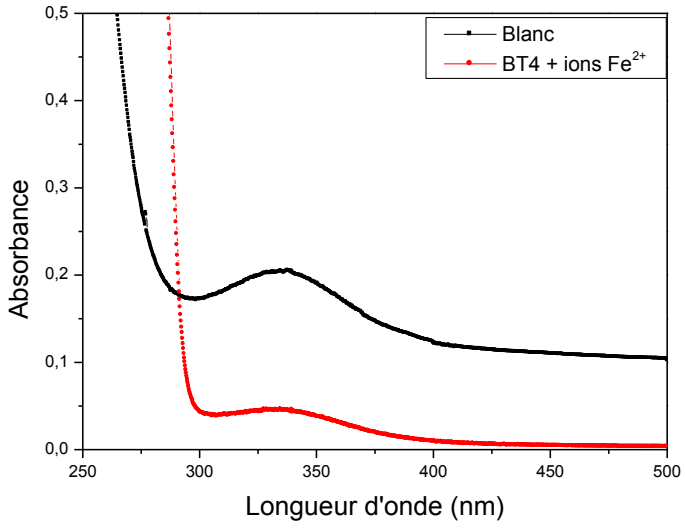
D'autre part l'addition des cinq inhibiteurs ralentit ou stoppe l'évolution de la perte de masse après le temps d'immersion suffisant pour la formation d'un film protecteur stable et persistant résultant de l'adsorption de ces inhibiteurs sur la surface métallique**[46-47]**.

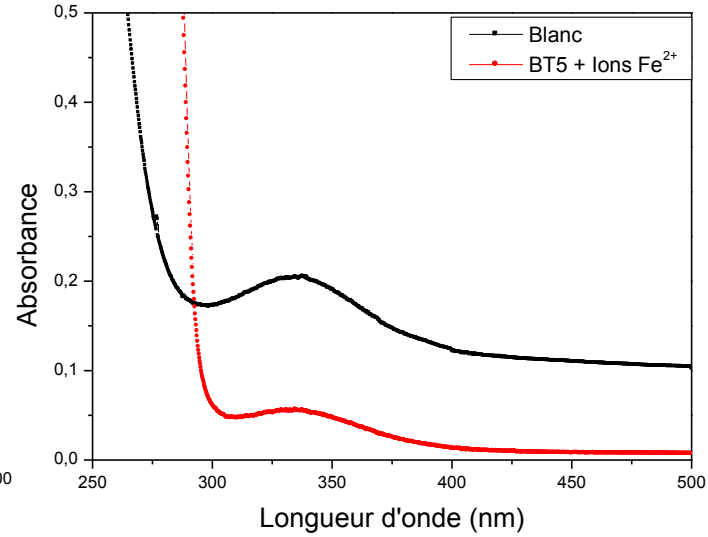
VI. Analyse UV-visible

Les spectres UV-vis, en l'absence et en présence des inhibiteurs testés avec de l'acier doux immergés pendant 24 h à 25°C, ont été enregistrés à l'aide du spectrophotomètre UV-vis Jasco V-670 **[42-43]**.









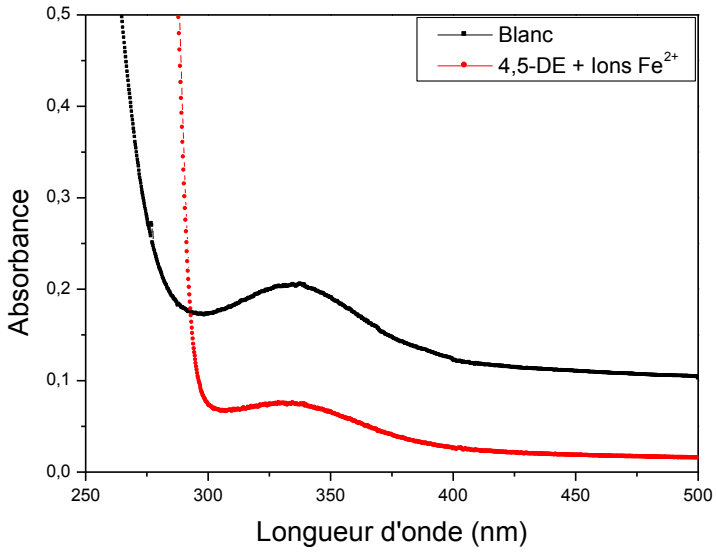


Figure.D.II.13 : Spectres d'absorption UV – vis pour une solution de HCl 1 M en l'absence et en présence de la concentration optimale (10^{-3}) des inhibiteurs testés après immersion de l'acier doux pendant 24 h à 25 ° C.

La spectroscopie UV–vis est souvent utilisée pour mettre en évidence l'interaction du métal avec les inhibiteurs. Les spectres d'absorption UV–vis montrent une bande d'absorption autour de 325-350 nm dans le cas du blanc après 24 h d'immersion de l'acier doux dans la solution du HCl 1 M à 25°C. Cette bande confirme la présence d'ions Fe^{2+} dans la solution. Le changement observé dans la longueur d'onde d'absorption maximale en présence des inhibiteurs est une indication de la formation d'un complexe entre les ions de fer et les inhibiteurs **[44-45]**. En outre, il a été remarqué que les spectres de chaque régioisomère (PH4-PH5 et BT4-BT5) sont semblables en apparence, mais ils ont des valeurs différentes de coefficient d'absorption, suggérant que les régioisomères ont été absorbés de la même façon sur la surface métallique.

Conclusion

Des mesures gravimétriques et électrochimiques (stationnaire et transitoire) et l'analyse UV-visible ont été utilisées pour étudier les caractéristiques d'inhibition de la corrosion de certains triazoles sur l'acier doux dans des solutions de HCl 1M. Les principales conclusions sont les suivantes :

1. Tous les composés 1, 2,3-triazoles examinés agissent comme des bons inhibiteurs de la corrosion de l'acier doux dans une solution de HCl 1M, en particulier, à forte

concentration. L'efficacité d'inhibition de ces composés augmente avec l'augmentation de leurs concentrations en raison de la formation d'un film protecteur sur la surface de l'acier.

2. L'adsorption de ces composés à la surface de l'acier doux obéit à l'isotherme d'adsorption de Langmuir à 298K. Les valeurs négatives de (ΔG_{ads}^{0}) montrent la spontanéité de l'adsorption.

3. La similitude des résultats thermodynamiques d'adsorption à ceux cinétique d'activation du processus de la corrosion plaide favorablement à une combinaison de l'adsorption physique et celle chimique pour les cinq inhibiteurs étudiés.

4. Les spectres UV – vis ont confirmé que ces composés organiques inhibent la corrosion de l'acier doux par formation des complexes entre les ions Fe^{2+} et les molécules des inhibiteurs.

5. Les triazoles 1,4-monosubstitués sont des inhibiteurs de la corrosion de l'acier doux plus efficace que les triazoles 1,5-monosubstitué et les triazoles 4,5-disubstitué. Les interactions entre le substituant en position 5 dans le noyau triazolique et les protons de l'oxazoline sont probablement responsables de la capacité de protection de l'acier réduite pour les inhibiteurs PH5, BT5 et 4,5-DE par rapport à PH4 et BT4.

[1] J. Sinko, Prog. Org. Coat. 42 (2001) 267–282.

[2] S. Zhang, Z. Tao, S. Liao, F. Wu, *Corros. Sci. 52 (2010) 3126–3132.*

[3] B.D. Mert, M.E. Mert, G. Kardas, B. Yazici, *Corros. Sci. 53 (2011) 4265–4272*.

[4] T.G. Harvey, S.G. Hardin, A.E. Hughes, T.H. Muster, P.A. White, T.A. Markley, P.A. Corrigan, J. Mardel, S.J. Garcia, J.M.C. Mol, A.M. Glenn, *Corros. Sci. 53 (2011) 2184–2190.*

[5] M. Finšgar, I. Milošev, *Corros. Sci. 52 (2010) 2737–2749.*

[6] X.-R. Zhang, M.-H. Xu, S.-S. Zhang, Chin. *J. Chem. 26 (2008) 745–750*.

[7] Q. Deng, X.-P. He, H.-W. Shi, B.-Q. Chen, G. Liu, Y. Tang, Y.-T. Long, G.-R. Chen, K.Chen, *Ind. Eng. Chem. Res. 51 (2012) 7160–7169.*

[8] H.C. Kolb, M.G. Finn, K.B. Sharpless, Angew. *Chem. Int. Ed. 40 (2001) 2004–2021.*

[9] Q. Wang, C. Hawker, *Chem. Asian J. 6 (2011) 2568–2569*.

[10] M. El Azzouzi, A. Aouniti, S. Tighadouin, H. Elmsellem, S. Radi, B.Hammoutia, A. El Assyry, F. Bentiss, A. Zarrouk, *Journal of molecular liquids (2016), 221, 633-641*

[11] H. Rahmani , F. El-Hajjaji, A. El-Hallaoui ,M. Taleb, Z. Rais, M. El Azzouzi, B. Labriti, K.Ismaily Alaoui and B. Hammouti ;*Int. J. Corros. Scale Inhib*. (2018), 7, no. 4, 509–527.

[12] H. Rahmani, K. Ismaily Alaoui, K.M. Emran, A. El Hallaoui, M. Taleb, S. El Hajji, B. Labriti, E. Ech-chihbi, B. Hammouti, F. El-Hajjaji. *Int. J. Electrochem. Sci., Vol. 14, (2019)*.

[13] Z. Tribak et al., *J. Mater. Environ. Sci., vol. 8, no. 1, (2017).*

[14] N. H. S. and A. Y. M. Abdul Amir H. Kadhum, Abu Bakar Mohamad, Leiqaa A. Hammed, Ahmed A. Al-Amiery, Ng Hooi San and Ahmed Y. Musa 3Abdul Amir H. Kadhum, Abu Bakar Mohamad, Leiqaa A. Hammed, Ahmed A. Al-Amiery, *Materials (Basel)., vol. 7, no. July, pp. 4335–4348, (2014).*

[15] S. Hari Kumar and S. Karthikeyan, *J. Mater. Environ. Sci., vol. 3, no. 5, pp. 925–934, (2012).*

[16] M. Abdallah, *Corros. Sci.*, vol. 44, no. 4, pp. 717–728, (2002).

[17] A.S. Fouda, K. Shalabi, R. Ezzat, *J. Mater. Environ. Sci.,* 6 (2015) 1022–1039.

[18] A. Popova, S. Raicheva, E. Sokolova, M. Christov*, Langmuir,* 12 (1996) 2083–2089.

[19] Z.B. Stoynov, B.M. Grafov, B. Savova-Stoynova, V.V. Elkin, *Nauka, Moscow*, (1991).

[20] M. Faustin, A. Maciuk, P. Salvin, C. Roos, M. Lebrini, *Corros. Sci.,* 92 (2015) 287–300.

[21].E. Ech-chihbi, M.E. Belghiti, R. Salim, H. Oudda, M. Taleb, N. Benchat, B. Hammouti and F. El-Hajjaji, Surf. Interfaces, (2017), 9, 206.

[22] F. Bentiss, M. Lebrini, M. Lagrenée, Corros. Sci. 47 (2005) 2915.

[23].A. Saady, F. El-Hajjaji, M. Taleb, K. Ismaily Alaoui, A. El Biache, A. Mahfoud, G. Alhouari, B. Hammouti, D.S. Chauhan, M.A. Quraishi. journale of MaterialsDiscovery 12 (2018)30–42.

[24] S. Al-Luaibi Salah, S. Azad, H. Taobi Abdel-Amir, *J. Mater. Environ. Sci.* 2 (2011) 148.

[25] B. A. Abd-El-Nabey, E. Khamis, M. Sh. Ramadan, A. El-Gindy, *Corrosion*. 52 (1996) 671.

[26] J. Marsh, Advanced Organic Chemistry, third ed. Wiley Eastern, New Delhi, (1988).

[27] S. Martinez, I. Stern, Appl. Surf. Sci. 199 (2002) 83.

[28] G.M. Schmid, H.J. Huang. Corros. Sci. 20 (1980) 1041.

[29].K. IsmailyAlaoui, F. Ouazzani, Y. kandrirodi, A.M. Azaroual, Z. Rais, M. Filali Baba, M. Taleb, A. Chetouani, A. Aouniti, B. Hammouti, J. Mater. Environ. Sci. 7 (2016) 244-258.

[30] N. M. Guan, L. Xueming, L. Fei; Mater. Chem. Phys., 86 (2004) 59.

[31] S.A. Ali, A.M. El-Shareef, R.F. Al-Ghamdi, M.T. Saeed; Corros.Sci. 47 (2005) 2659.

[32] A.H. Mehaute, G. Grepy; Solid State Ionics. 9 (1989) 17.

[33] K.B. Samardzija, C. Lupu, N. Hackerman, A. R. Barron ; J. Mater. Chem., 15 (2005) 1908.

[34] K. Khamis, Corrosion Science, 46 (1990) 476.

[35] Singh AK, Quraishi MA (2011) Corros. Sci. 53: 1288-1297.

[36] Umoren, S.A; Inhibition of aluminium and mild steel corrosion in acidic medium usinggum Arabic. Cellulose. 15 (2008) 751.

[37] I.B. Obot, S. An Umoren, N.O. Obi-Egbedi; J. Mater. Environ. Sci. 2 (1) (2011) 60.

[38] A. S. Fouda, S. S. El Kaabi, A. K. Mohamed; Anti-Corros., 8 (1989) nine.

[39] J. M. Saleh, Y. K. Al Haidari; Bull. Chem. Soc. Jpn., 62 (1989) 1237.

[40] V. Bransoi, M. Baibarac, F. Bransoi ; Internationnal. Cong. Chem. Engin, Romania (2001) 215.

[41] O.K. Abiola, N.C. Oforka; Mater. Chem. Phys., 83 (2004) 315.

[42] Z. Szalai, K. Kiss, G. Jakab, P. Sipos, B. Belucz, T. Németh, Astron. Nachrichten. 334 (2013) 940–943.

[43] N. Leone, M. Mercurio, E. Grilli, A.P. Leone, A. Langella, A. Buondonno, Period. di Mineral. 80 (2011) 433–453.

[44] Mahendra. Yadav, Sushil. Kumar, Indra. Bahadur, Deresh. Ramjugernath, Int. J. Electrochem. Sci. 9 (2014) 6529–6550.

[45] Y. Sasikumar, A.S. Adekunle, L.O. Olasunkanmi, I. Bahadur, R. Baskar, M.M. Kabanda, I.B. Obot, E.E. Ebenso, Journal of Molecular Liquids 211 (2015) 105–118

[46] D.F. Shriver, P.W. Atkins, C.H. Langford ; Inorganic Chemistry, second ed. Oxford University Press, Oxford., (1994) 238.

[47] A. Ishtiaque, P. Rajendra, M.A. Quraishi ; Corros. Sci., 52 (2010) 1472.

[48] A. Bouoidina, F. El-Hajjaji, A. Abdellaoui, Z. Rais, M.F. Baba, M. Chaouch, O. Karzazi, A. Lahkimi, and M. Taleb: J. Mater. Environ. Sci., (2017)**,** vol. 8, pp. 1328–39.

[49] M. Lagrenée, B. Mernari, M. Bouanis, M. Traisnel, F. Bentiss, *Corrosi. Sci. 44 (2002) 573–588.*

[50] H. B. Ouici, O. Benali, Y. Harek, S. S. Al-Deyab, L. Larabi and B. Hammouti, *Int. J. Electrochem.Sci* **7**, 2304-2319 (2012).

[51] L. Herrag, B. Hammouti, S. Elkadiri, A. Aouniti, C. Jama, H. Vezin, F. Bentiss, *Corrosion Science 52 (2010) 3042–3051*

[52] H. Rahmani , K.I. Alaoui , M. EL Azzouzi , F. Benhiba , A. El Hallaoui , Z. Rais , M. Taleb , A. Saady , B. Labriti , A. Aouniti , A. Zarrouk , *Chemical Data Collections 24 (2019) 100302.*

[53] F. Bentiss, M. Traisnel, M. Lagrenee, *Corros. Sci.,* 42 (2000) 127–146.

[54] W.J. Lorenz, F. Mansfeld, *Corros. Sci*., 21 (1981) 647–672.

Les travaux présentés dans cette thèse s'articule autour de trois étapes consécutives :

La première étape est consacrée à l'étude théorique de deux séries de composés hétérocycliques contenants des noyaux d'oxazoline et de 1, 2, 3-triazole au niveau DFT (B-3LYP) / 6-31G (d, p). L'étude réalisée a mis en relief les capacités probables des molécules à base d'oxazoline et de triazole d'inhiber la corrosion de l'acier doux en comparant les paramètres obtenus avec la littérature.

La deuxième étape décrit la synthèse des deux séries destinées principalement à l'inhibition de la corrosion de l'acier doux en milieu acide chlorhydrique 1 M. Le protocole réalisé par Billman et Parker est la méthode utilisée pour la synthèse des oxazolines alors que, les 1, 2, 3-triazole sont synthétisés en utilisant la cycloaddition 1,3-dipolaire (cycloaddition de Huisgen).

La troisième étape consiste à évaluer le pouvoir protecteur de ces nouveaux inhibiteurs organiques contre la corrosion de l'acier doux en milieu acide chlorhydrique, par différentes méthode, à savoir les courbes de polarisation, la spectroscopie d'impédance électrochimique, la gravimétrie et la spectroscopie UV-visible.

L'étude comparative des efficacités inhibitrices issues des méthodes électrochimiques stationnaire et transitoire évoluent dans l'ordre ETPO > EAPO >EHPO pour la série d'oxazoline et PH4 > BT4 > 4,5-DE > PH5 > BT5 pour la série du triazole. En effet, une valeur maximale du taux d'inhibition " à la concentration optimale 10^{-3} M" de l'ordre de 95 % a été obtenue en présence de l'inhibiteur ETPO, et 97 % en présence de PH4.

Les efficacités d'inhibition des trois inhibiteurs d'oxazoline étudiés, confirment que la substitution d'atomes d'oxygène dans EHPO (atome 29) par l'atome de soufre dans ETPO et d'azote dans EAPO augmente respectivement leurs adsorptions sur la surface métallique. En revanche, pour les triazoles, il est conclu que les isomères 1,4 sont plus efficaces que les isomères 1,5. Outre, le phényle en position 4 est le substituant donneur qui peut empêcher efficacement la corrosion de l'acier doux en milieu acide en enrichissant les principaux sites d'adsorption par les électrons π délocalisés des noyaux aromatiques.

L'adsorption de ces inhibiteurs sur la surface de l'acier doux pour les deux séries suit l'isotherme de Langmuir supposant que l'adsorption de ces inhibiteurs est monomoléculaire et que les interactions entre les particules absorbées sont négligeables.

L'effet de la température et du temps d'immersion sur la corrosion de l'acier doux a été déterminée par les mesures de perte de masse, les résultats ont montré que l'augmentation de la température et du temps d'immersion se traduit par une diminution de l'efficacité inhibitrice et que ces inhibiteurs s'adsorbent sur la surface de l'acier selon le modèle de Langmuir. Les valeurs négatives de $\Delta G°_{ads}$ indiquent la spontanéité de l'adsorption de ces inhibiteurs sur la surface du métal et l'énergie d'activation (E_a) du processus de dissolution de l'acier est plus élevée en présence des inhibiteurs, ces résultats suggère que l'adsorption de ces inhibiteurs est de nature double physique et chimique.

Les spectres d'absorption UV-visible confirment l'absorption de ces inhibiteurs sur la surface métallique par formation d'un complexe entre les ions de fer et les molécules des inhibiteurs.

Les résultats obtenus par différentes méthodes montrent que l'addition des inhibiteurs testés ralentit le processus de corrosion de l'acier doux en milieu acide chlorhydrique 1M. Il convient de noter que la plupart des descripteurs calculés sont en bon accord avec les résultats expérimentaux surtout pour la série des triazoles.

Dans le cadre de la valorisation de ces résultats et pour la poursuite de nos recherches nous envisagerons :

Effectuer une caractérisation de la surface métallique par microscope électronique à balayage (MEB) et énergie dispersive des rayons X (EDX), afin d'identifier le film protecteur formé sur la surface métallique et de dévoiler l'effet des inhibiteurs sur la microstructure de la surface.

Étudier l'inhibition de la corrosion des autres alliages par ces inhibiteurs dans différents milieux agressifs surtout les milieux utilisés par l'industrie et comparer leurs effet avec les inhibiteurs commerciaux.

Étendre notre recherche à l'étude quantique de l'interaction des inhibiteurs avec une surface de fer en faisant appel à la simulation dynamique moléculaire ou la simulation de Monte Carlo.