

**SYNTHESES ET EVALUATION DES EFFETS
INHIBITEURS DE L'*o*-PHENYLENEDIACETAMIDE
ET DE CERTAINS DERIVES DE LA SERIE
BENZIMIDAZOLE**

A. Lamkaddem^{1,2*}, R. Tourir³, E.M. Essassi², M. Ebntouhami³

¹*Laboratoire de synthèse organique et procédés d'extraction, Faculté des Sciences, Département de Chimie, Université Ibn Tofail Kénitra, Maroc*

²*Laboratoire de chimie organique hétérocyclique, Faculté des Sciences, Département de Chimie, Université Mohammed V Rabat, Maroc*

³*Laboratoire d'électrochimie et de traitement de surface, Faculté des Sciences, Département de Chimie, Université Ibn Tofail Kénitra, Maroc*

*Corresponding author: alamkaddem@yahoo.fr

Received: 29/03/2006

Accepted after revision: 31/08/2006

Abstract: The action of *o*-phenylenediamine on malonic, phenylacetic, acetic acid and on acetic anhydride was studied. Four products were insulated respectively: 2,2'-bidibenzimidazolylmethane chloride (a), 2-benzylbenzimidazolium chloride (b), 2-méthylbenzimidazolium chloride (c) and *o*-phenylenediacetamide (d). Their structures are supported by ¹HNMR, I.R., and mass spectrometry. Their inhibiting effectiveness was given in decreasing order: a > d > b > c according to electrochemical measurements.

Keywords: *benzimidazolium chloride derivatives, acetamids, electrochemical measurements*

Résumé : L'action de l'*o*-phénylèndiamine sur les acides malonique, phénylacétique, acétique, ainsi que sur l'anhydride acétique a été étudiée. Quatre composés ont été isolés respectivement : **a**, **b**, **c** et **d**. Leurs structures ont été établies grâce aux données spectrales RMN ^1H , I.R. et spectrométrie de masse. Leurs efficacités inhibitrices ont été données dans l'ordre décroissant à : $a > d > b > c$ selon les mesures électrochimiques.

Mots clés : *dérivés de benzimidazole chlorhydrate, acétamide, mesures électrochimiques.*

INTRODUCTION

La corrosion cause de considérables dégâts pour les sociétés industrielles, ce qui constitue une charge financière par le remplacement des pièces corrodées et l'arrêt de la production. De ce fait, différentes méthodes de protection ont été utilisées pour lutter contre ce phénomène. Parmi ces méthodes, on cite l'adjonction des inhibiteurs minéraux ou organiques, qui ajoutés en faible quantité au milieu corrosif peuvent retarder efficacement la corrosion du métal considéré.

Les composés organiques, renfermant des hétérocycles azotés ont connu une large application dans le domaine de l'inhibition de la corrosion des métaux. Ceci, nous a incité à synthétiser de nouvelles molécules hétérocycliques azotées [1-3], de types benzimidazole ou acétamide susceptible de présenter des propriétés inhibitrices sur l'interface du Fer en milieu HCl (1M) aéré, et ce grâce aux effets inhibiteurs que présentent d'une part, l'azote pyridinique du cycle benzimidazolique, et d'autre part par la fonction amidique de l'acétamide correspondant.

Ainsi ce travail, entre dans le cadre de la recherche de nouvelles molécules, qui peuvent être investies dans les différents domaines d'application. Nous nous sommes intéressés dans le cas de ces types des molécules à l'évaluation du comportement électrochimique de ces molécules vis-à-vis de l'interface du Fer en milieu HCl (1M). Ainsi, les résultats expérimentaux que nous avons obtenus sur leurs propriétés anticorrosives seront détaillés dans la partie expérimentale.

RESULTATS ET DISCUSSIONS

Synthèse organique

D'abord, nous nous sommes intéressés dans ce présent travail, à l'action de l'*o*-phénylèndiamine sur l'acide malonique [1, 2] en milieu HCl (4N), qui conduit selon nos conditions opératoires [3] au 2,2'-dibenzimidazolyl méthane dichlorhydrates : **a**.

Ensuite, nous avons condensé l'*o*-phénylèndiamine avec l'acide phénylacétique en milieu HCl (4N) pour conduire au 2-benzylbenzimidazole chlorhydrate : **b**.

Enfin, la condensation de l'*o*-phénylèndiamine avec l'anhydride acétique d'une part, et avec l'acide acétique d'autre part, conduisent respectivement à l'*o*-phénylèndiacétamide : **d** et à la 2-méthylbenzimidazole : **c'**. Il reste à signaler que ce

dernier est un produit commercialisé. Dans un cristalliseur le composé c', est solubilisé dans un volume minimum d'une solution de HCl (6N), puis abandonné quelques jours pour donner des cristaux de chlorhydrate correspondant : c.

L'identification des différents composés obtenus (fig. 1) a été réalisée grâce aux données spectrales : RMN¹H, masse et I.R.

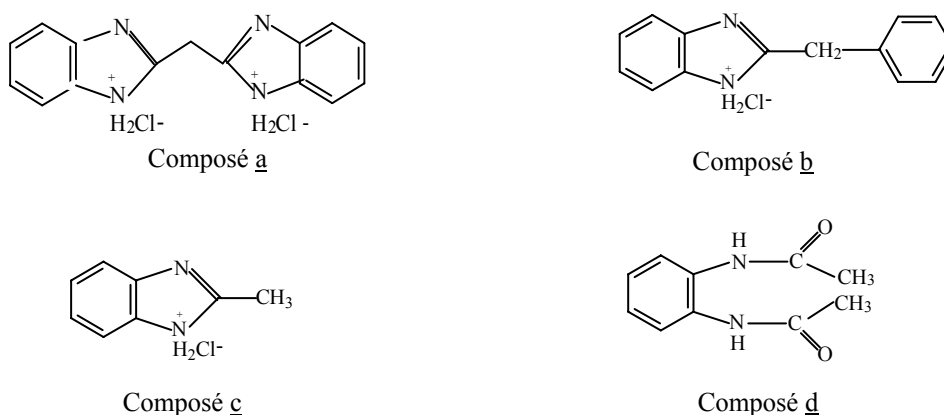


Figure 1. Les composés synthétisés

Inhibition de corrosion

Les composés contenant des atomes d'azotes, sont les plus utilisés comme inhibiteurs de la corrosion du fer et des aciers. Ainsi, Cumper [4] a utilisé les composés pyrrolés comme inhibiteurs de la corrosion du fer, en milieu sulfurique et chlorhydrique. D'autres travaux [5-7], ont montré que l'efficacité inhibitrice de ces composés, dépend du type et de la nature des substituants sur le noyau pyrrolique. Zyers et al. [8], ont étudié l'inhibition de la corrosion du fer dans HCl (6N) par des pyridines méthylées. Cox et al. [9], ont étudié l'effet inhibiteur de certains dérivés de l'aniline sur la corrosion des aciers en milieu HCl. Ils ont montré, qu'une forte densité électronique au tour de l'atome d'azote augmente le pouvoir anticorrosif de ces composés.

Quant à Kaeshe et Hackman [10], ont utilisé certains aniline et d'alkylamine pour retarder la cinétique électrochimique des processus de la corrosion du fer. Enfin, les auteurs [11-14] ont étudié respectivement les effets inhibiteurs de corrosion de 2,5-bis(4-diméthylaminophenyl)-1,3,4-triazole, dérivés de benzotriazole, 3-amino-1,2,4-thiazole, et de 3,5-bis(4-méthylthiophényl)-4H-1,2,4-triazole sur l'interface de l'acier en milieu acide.

PARTIE EXPERIMENTALE

Condition et techniques expérimentales de synthèse

Synthèse de 2,2'-dibenzimidazolylméthane dichlorhydrate : a

La condensation de 0,05 mole (5,4 g) de l'*o*-phnénènediamine avec 0,025 mole (2,6 g) d'acide malonique, dans 25 mL d'acide chlorhydrique (4N) à reflux pendant 36 h

conduit au 2,2'-dibenzimidazolylméthane dichlorhydrate après refroidissement du mélange réactionnel, suivie d'une filtration du produit qui précipite.

Synthèse de 2-dibenzylbenzimidazole chlorhydrate : b

On condense 3 heures à reflux 0,013 mole (1,4 g) de l'*o*-phénylènediamine avec 0,01 mole (1,37 g) d'acide phénylacétique dans 25 mL d'une solution d'acide chlorhydrique (4N), on refroidit le mélange réactionnel, le produit qui précipite est essoré.

Synthèse de 2-méthylbenzimidazole : c' (Produit commercialisé)

Une solution de 2 g de l'*o*-phénylènediamine dans 25 mL d'acide acétique, est chauffé 3 heures à reflux, puis évaporé à sec sous pression réduite et reprend par l'éther. Ainsi le composé c (2-méthylbenzimidazole chlorhydrate) est obtenu par dissolution dans un cristalliseur de 0,5 g de produit correspondant c' dans un volume de 4 mL d'une solution de HCl (6N), suivie d'une évaporation à température ambiante durant 4 jours sous la hotte.

Synthèse de l'*o*-phénylènediacétamide : d

On chauffe à une température de 60 – 70 °C durant 35 minutes 1,5 g d'*o*-phénylènediamine dans 20 mL d'anhydride acétique, on concentre à sec et reprend par l'éther. Les caractéristiques physiques et spectrales des différents composés sont reportées dans le tableau 1.

Tableau 1. Caractéristiques physiques et spectrales des différents composés
(a, b, c', d)

Composé	Rdt %	Point de fusion (°C) (éthanol)	Masse (FAB)	RMN ¹ H δ (ppm) (CF ₃ CO ₂ H)	IR ν (cm ⁻¹), δ (cm ⁻¹) (KBr)
a	48	> 300	321,325([M+1] ⁺ , 100%); 167,169([(C ₈ H ₈ ClN ₂) ⁺ , 72%); 153,155([C ₇ H ₆ ClN ₂) ⁺ , 19%)	CH ₂ , 5,52, (2H), (s); CH(arom), 7,82, (8H), (s)	3070 ν (C-H, arom); 2955,2910 ν (CH ₂); 2750 ν (NH ₂ ⁺ Cl ⁻); 1640 ν (C=N).
b	75	109-110	245,247([M+1] ⁺ , 58%); 91([C ₇ H ₇) ⁺ , 100%); 77([C ₆ H ₅) ⁺ , 25%)	CH ₂ , 4,51 (2H), (s); CH (arom); 7,80, (9H), (s).	3060 ν (C-H, arom); 2960,2915 ν (CH ₂); 2700 ν (NH ₂ ⁺ Cl ⁻); 1635 ν (C=N).
c ⁽¹⁾	78	176-177 (litt : 176)	-----	CH ₃ , 3,20, (3H), (s); CH(arom) 7,78 (4H), (s)	3070 ν (CH, arom); 2950,2920 ν (CH ₂); 2655 ν (-NH-); 1640 ν (C=N); 1548 δ (N-H); 1255 ν (C-N)
d	85	184-185	189([M+1] ⁺ , 47%); 148([(M+1)- H ₂ C=O] ⁺ , 100%); 130([C ₈ H ₈ NO] ⁺ , 12%)	CH ₃ , 1,85, (6H), (s); CH (arom), 7,20, (4H), (s)	3065 ν (C-H, arom); 2975,2955,2910 ν (CH ₃); 2800ν(N-H); 1670 ν (C=O); 1550 δ (N-H); 1245 ν (C-N).

(1) - commercialisé

Les points de fusion ont été déterminés en capillaires et ne sont pas corrigés. Les spectres de RMN¹H ont été enregistrés dans l'acide trifluoroacétique, sur un appareil Perkin-Elmer R.12 B (60 MHz). Les valeurs des déplacements chimiques (δ) sont exprimées en ppm par rapport au tétraméthylsilane comme référence interne. Les spectres de masse ont été réalisés sur un spectromètre de masse FINNIGAN MAT-TSQ 700. Les spectres I.R pris dans KBr ont été déterminés au moyen d'un appareil Perkin-Elmer 1710.

Conditions et technique expérimentale d'étude électrochimique

On opère avec un montage à trois électrodes. Le système comporte: une électrode de travail (en fer), une électrode de référence au calomel saturée, une électrode auxiliaire en platine. L'ensemble de ces électrodes, est relié à un potentiostat (type PGZ 100) programmable, permettant d'imposer une différence de potentiel continue et constante entre l'électrode de travail et celle de référence.

Les essais électrochimiques sont effectués, dans une cellule de verre de 500 mL, dont laquelle l'ensemble des électrodes et un thermomètre sont introduits. L'homogénéité de la solution est assurée par une agitation magnétique continue. L'électrode de travail est découpée sous forme de pastille circulaire de 0.5 cm de diamètre placé dans une porte d'échantillon en téflon. La surface de l'électrode est polie aux papiers abrasifs (grade 180 à 1200), rincée à l'eau distillée et séchée à l'air chaud pulsé. L'électrode de référence est une électrode au calomel saturée, dont le potentiel à 25 °C est de 0.245 V/ENH. La contre électrode est en platine. L'électrolyte de base, est une solution aqueuse d'acide chlorhydrique de normalité 1N préparée à partir de l'eau distillée et de l'acide chlorhydrique commercial (37%), au quelle on ajoute les différents composés a,b,c et d à différente concentration allant de 0 à 10⁻² M. les mesures électrochimiques ont été effectuées à une température constante (25 °C). Les courbes de polarisation sont établies en régime potentiostatique, après une stabilisation du potentiel libre durant 40 min, la vitesse de balayage est de 1 mV/s.

D'après ces courbes on constate que :

- Les courbes présentent une large partie linéaire dans le domaine cathodique indiquant que la loi de Tafel est vérifiée et que la réduction d'hydrogène est contrôlée par une cinétique d'activation pure.
- L'étude comparée de ces courbes, nous permet de noter que l'addition de ces composées a, b, c et d en milieu corrosif, s'accompagne d'un anoblissement des potentiels vers des valeurs plus positives et d'une diminution de la densité du courant anodique.
- L'efficacité inhibitrice de ces composées est calculée par l'expression suivante :

$$E = \frac{i_{0corr} - i_{corr}}{i_{0corr}} \cdot 100 \text{ [%]}$$

où i_{corr} et i_{0corr} représentent respectivement les densités de courant de corrosion avec et sans inhibiteur, qui sont déterminées par l'extrapolation de la droite de Tafel cathodique au potentiel de corrosion (E_{corr}).

Les paramètres électrochimiques issus des courbes des figures (2 - 5) sont rassemblés dans le tableau 2.

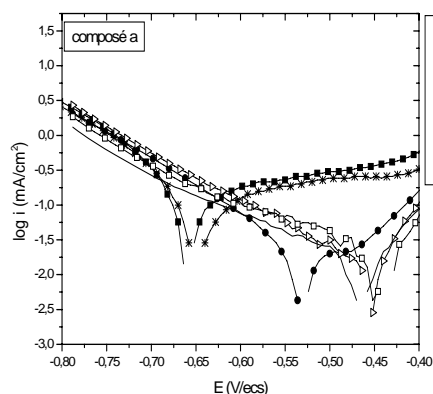


Figure 2

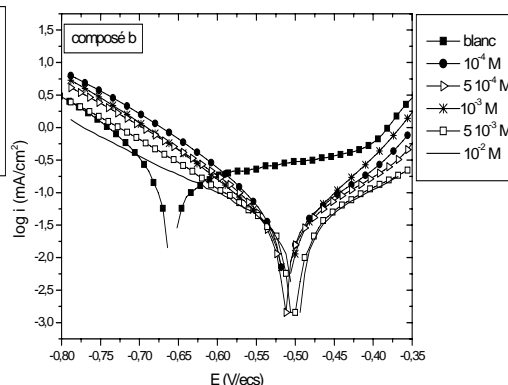


Figure 3

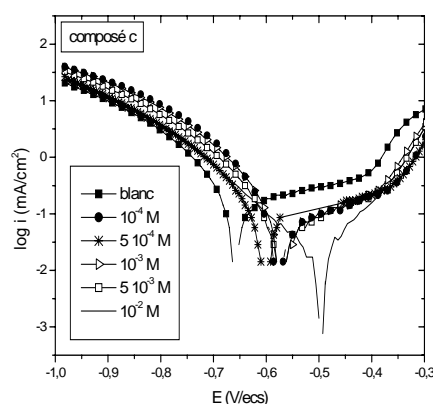


Figure 4

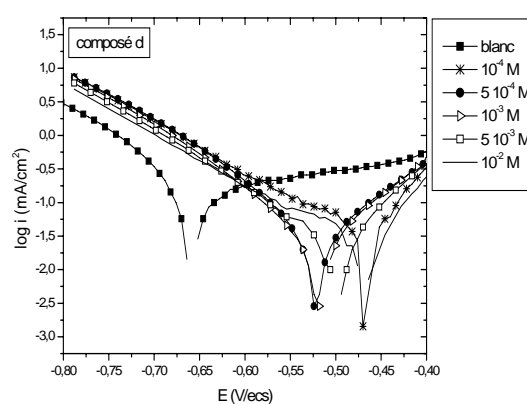
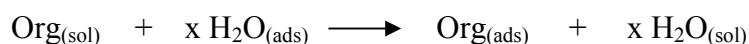


Figure 5

L'examen de ce tableau permet de mettre en évidence que :

- L'efficacité inhibitrice augmente avec la concentration, elle est maximale de l'ordre de 94% pour une concentration de 10⁻² M en inhibiteur c et d, de 93% pour 5.10⁻³ et 10⁻² M en b et de 96% pour 10⁻² en a, ainsi, elle est classée dans l'ordre décroissant comme suit : a > d > b > c.
- Le potentiel de corrosion est déplacé vers les valeurs anodiques.
- E_{corr} devient plus notable pour des concentrations en inhibiteur plus élevées.

Les valeurs de la surface recouverte θ correspondantes aux différentes concentrations des produits a, b, c et d à 25 °C ont été employées pour expliquer la meilleure isotherme et de déterminer le processus d'adsorption; celui-ci peut être représentée en tant que processus substitutif d'adsorption des molécules organiques dans la solution et les molécules d'eau sur la surface métallique [15] :



où $\text{Org}_{(\text{sol})}$ et $\text{Org}_{(\text{ads})}$ sont les molécules dans la solution aqueuse et celle adsorbées sur la surface métallique, respectivement, $\text{H}_2\text{O}_{(\text{ads})}$ sont les molécules d'eau adsorbées sur la surface métallique, et x est le rapport du nombre des molécules d'eau et les molécules organiques adsorbées.

Tableau 2. Paramètres électrochimiques issus des courbes de polarisation

Solution	Conc. [mole/L]	E _{corr} [mV/ecs]	I _{corr} [μA/cm ²]	θ	E [%]
HCl 1M	0	-654	394		-
Composé a	10 ⁻⁴	-652	225	0.4289	43
	5.10 ⁻⁴	-533	27	0.9314	93
	10 ⁻³	-440	20	0.9492	95
	5.10 ⁻³	-470	21	0.9467	95
	10 ⁻²	-454	16	0.9593	96
Composé b	10 ⁻⁴	-515	62	0.8426	84
	5.10 ⁻⁴	-513	50	0.8731	87
	10 ⁻³	-512	39	0.9010	90
	5.10 ⁻³	-504	27	0.9315	93
	10 ⁻²	-502	28	0.9289	93
Composé c	10 ⁻⁴	-604	272	0.2994	30
	5.10 ⁻⁴	-587	202	0.4873	49
	10 ⁻³	-576	202	0.4873	49
	5.10 ⁻³	-580	139	0.6472	65
	10 ⁻²	-496	23	0.9416	94
Composé d	10 ⁻⁴	-486	45	0.8858	88
	5.10 ⁻⁴	-477	50	0.8731	87
	10 ⁻³	-507	35	0.9111	91
	5.10 ⁻³	-494	23	0.9416	94
	10 ⁻²	-478	25	0.9365	94

Les valeurs de la surface recouverte (θ) ont été obtenues à partir des densités de courant de corrosion pour différentes concentrations de composé organique comme suit [16] :

$$\theta = 1 - \frac{I_{corr}}{I_{0corr}}$$

où I_{0corr} et I_{corr} sont les valeurs de densité de courant de corrosion sans et avec l'inhibiteur, respectivement.

Les résultats obtenus (tableau 2) montrent une corrélation entre la surface recouverte et la concentration de l'inhibiteur. Cette relation est donnée par l'isotherme d'adsorption de Freundlich [17] :

$$\theta = KC^n$$

Le logarithme de cette équation est:

$$\log \theta = \log K + n \log C$$

où K est la constante d'adsorption. La relation entre $\log \theta$ et $\log C$ à 25 °C est montrée dans la figure 6.

Cette variation montre une corrélation linéaire entre ces deux variables ce qui confirme la validité de cette approche ($r = 0.97$). Ce comportement suggère, que l'adsorption de ces composés à l'interface fer/électrolyte obéisse à l'isotherme de Freundlich. La constante d'adsorption K est en relation avec l'énergie libre standard d'adsorption [18] par la relation suivante :

$$K = \frac{1}{55,55} \cdot \exp\left(\frac{-\Delta G_{ads}}{RT}\right)$$

où R est la constante de gaz, la valeur 55,55 est la concentration de l'eau dans la solution (mol/L).

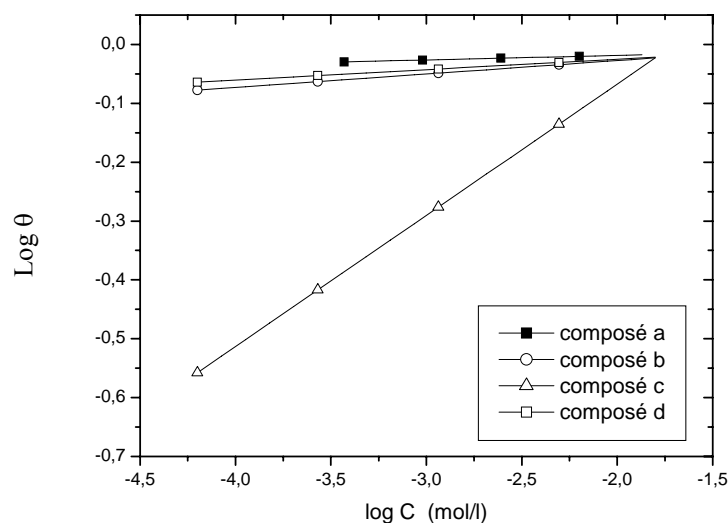


Figure 6. La relation entre $\log \theta$ et $\log C$ à 25 °C

Les valeurs de l'énergie libre de l'adsorption ΔG_{ads} sont calculées à partir de l'isotherme d'adsorption, elles sont de l'ordre de $-9,3$; $-9,39$; $-11,31$ et $-9,36$ kJ.mol^{-1} à 25 °C pour les composés a, b, c et d respectivement. La plus grande valeur négative de ΔG_{ads} indique que ces produits sont fortement adsorbés sur la surface du fer [18]. En ce qui concerne le procédé d'inhibition, on admet généralement que l'adsorption de l'inhibiteur à l'interface de métal – solution, est la première étape dans le mécanisme d'action des inhibiteurs dans la solution agressive. Quatre types d'adsorption peuvent avoir lieu concernant les molécules organiques sur l'interface métal/solution: (1) l'attraction électrostatique entre les molécules chargées et la charge du métal; (2) interaction entre les paires d'électrons de la molécule avec le métal; (3) interaction des π -électrons avec le métal et (4) une combinaison de ce qui précède [19]. L'efficacité d'inhibition dépend de plusieurs facteurs, tels que le nombre d'emplacements d'adsorption et de leur densité de charge, taille moléculaire, chaleur de l'hydrogénation, mode d'interaction avec la surface du métal et de la formation des complexes métalliques [20]. La plupart des inhibiteurs organiques contiennent au moins un groupe polaire avec un atome de l'azote, de soufre ou de l'oxygène, et chacun d'eux renforce le centre de l'adsorption.

Les explications suivantes sont postulées : ces produits interfèrent dans la réaction de la dissolution, par l'adsorption sur la surface du métal de deux manières différentes. D'abord, l'inhibiteur entre en concurrence avec les ions de Cl^- sur les sites anodiques recouverts par l'eau, de cette manière, les inhibiteurs protonés perdent ses protons et entrent dans la double couche et s'adsorbent en donnant des électrons au métal. En outre, les inhibiteurs sont électrostatiquement adsorbés sur la surface recouverte par les anions, par sa forme cationique. Ces inhibiteurs jouent ainsi, un rôle dynamique à l'interface et interfèrent la réaction de dissolution par la participation, d'un certains nombre d'étapes d'adsorption-désorption, plutôt que par le blocage des emplacements seulement [21-23].

CONCLUSION

Ainsi, on a examiné l'inhibition de la corrosion du fer en milieu chlorhydrique (1N), au moyen des composés contenant des atomes d'azotes, à savoir l'*o*-phénylènediacétamide et de quelques dérivés de la benzimidazole chlorhydrate. Ces derniers, par leurs fonctions distinctes, l'une sous sa forme de chlorhydrate d'ammonium quaternaire, et l'autre sous sa forme d'azote pyridinique permettaient respectivement à ces composés, une dissolution rapide dans le milieu considéré d'une part, et l'adsorption sur l'interface du fer d'autre part. Cependant, par ces deux fonctions amidiques, l'*o*-phénylènediacétamide facilite la dissolution et l'adsorption en même temps. D'où l'efficacité inhibitrice notable constatée à ce propos pour l'ensemble de ces molécules, qui est donnée dans l'ordre décroissant : $a > d > b > c$. D'autre part on constate que dans le domaine cathodique, l'efficacité de ces produits comportant des groupements donneurs d'électrons est très importante. De même nous avons montré que la variation de $\log \theta$ en fonction des concentrations de l'inhibiteur ($\log C$) conduit à une corrélation linéaire. Celle-ci confirme la validité de cet approche ($r = 0,97$). Enfin, nous avons calculé à partir de l'isotherme d'adsorption les valeurs de l'énergie libre d'adsorption ΔG_{ads} de ces différents composés, et la plus grande valeur négative de celle-ci, indique que ces produits sont fortement adsorbés sur la surface du fer.

REFERENCES

1. Phillips, M.A.: *J.Chem.Soc.*, **1928**, 172, 2393
2. Shriner, R.L., Boermans, P.G.: *J. Chem. Soc.*, **1944**, 66, 1810
3. Essassi, E.M., Lamkaddem, A., Zniber, R.: *Bull. Soc. Chem. Belg.*, **1991**, 100(3), 277 – 286
4. Cumper, C.W., Orzes Kowiak, R., Newton, P.: *Corr. Sci.*, **1972**, 22, 551
5. Hudson, R.M., Warning, C.J.: *Metal Finishing*, **1966**, 64, 63
6. Houdson, R.M., Warning C.J.: *Corr. Sci.*, **1970**, 121
7. Stupniek, E., Lesac, M., Hakovic, M., Lencic, D. Vorkpic Farac, J., Berkovic, K.: *Corr.* **1992**, 924
8. Zyers, R.C., Hackeman, N.: *J. Electrochem. Soc.*, **1963**, 110, 507
9. Cox, P.F., Every, R.L., Riggs, O.L.: *Corr.*, **1964**, 20, 299
10. Kaesche, H., Hackeman, N.: *J. Electrochem. Soc.*, **1958**, 105, 191
11. Bentiss, F., Traisnel, M., Lagrenne, M.: *Journal of Applied Electrochemistry*, **2001**, 31, 41 – 48
12. Tamilselvi, S., Raman, V., Rajendran, N.: *Journal of Applied Electrochemistry*, **2003**, 33, 1175 – 1182.
13. Cruz, J., Garcia-Ochoa, E., Castro, M.: *Journal of Electrochemical Society*, **2003**, 150(1), B26 – B35
14. Lagrenée, M., Mernari, B., Bouanis, M., Traisnel, M., Bentiss, F.: *Journal of Applied Electrochemistry*, **2000**, 30, 745 – 751
15. Moretti, G., Quartarone, G., Tassanand, A., Zinglas, A.: *Werkst. Korros.*, **1994**, 45, 641
16. Gomma, G.K.: *Mater. Chem. Phys.*, **1998**, 55, 131

17. Berge, B., Grijotheim, K., Krohn, C., Neumann, R., Torkeip, K.: *Light Metals*, (Leavitt, S.R. – ed.), proceedings of 105th annual meeting, **1976**, **23**
18. Kliskic, M., Radosevic, J., Gndic, S.: *J. Appl. Electrochem.*, **1997**, **27**, 947
19. Stupnissek-Lisac, E., Podbrscek, S.: *J. Appl. Electrochem.*, **1994**, **24**, 779
20. Fouda, A., Moussa, M., Taha, F., Neanaa, E.: *Corros. Sci.*, **1986**, **26**, 719
21. Hackerman, N., McCafferty, E.: *Proceedings of the 5th International Congress on Metallic Corrosion*, Tokyo, **1972**, 542
22. Hackerman, N., Snavely Jr., E., Payne Jr., J.S.: *J. Electrochem. Soc.*, **1966**, **113**, 677
23. Murakawa, T., Hackerman, N.: *Corros. Sci.*, **1964**, **4**, 387.