

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE
UNIVERSITE DE SAÏDA - Dr MOULAY TAHAR



FACULTE DES SCIENCES
Département de Chimie

MEMOIRE

Présenté par :
REBIE Chahrazed
HAMZAOUI Chaimaa

En vue de l'obtention du

Diplôme de Master en Chimie

Spécialité : Chimie organique

Thème

Synthèse organique et étude théorique de quelques dérivés de pyrrole via la réaction de Knorr

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

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

Année universitaire 2019/2020

Remerciements

Avant tout, nous tenons à remercier Dieu, Tout puissant, à qui j'avais faits confiance depuis longtemps jusqu'à ce jour où il m'a donné la chance de mener bien mon mémoire de fin d'étude malgré.

Ensuite nous adressons notre sincère remerciement et notre gratitude, A notre encadreur Mr OUICI HOUARI qui nous a fourni le sujet de ce mémoire et nous a guidés de ses précieux conseils et suggestions, et la confiance qu'il nous a témoignés tout au long de ce travail.

Nous tenons à gratifier aussi les membres de jury pour l'intérêt qu'ils ont porté à notre recherche en acceptant d'examiner notre travail.

Enfin, on adresse nos sincères sentiments de gratitude et de reconnaissances à toutes promotions de master et à toutes les personnes qui ont participé de près ou de loin à la réalisation de ce travail.

DEDICACES

A celui qui attend mon retour à chaque coucher du soleil

*A celle qui m'comblée d'affection, d'amour et de tendresse, et qui a veillé à coté
De mon berceau pour consoler mes cris de douleurs, et qui n'a jamais cessé de le faire*

Ma mère

*A celui qui fut le plus brave des hommes, m'ouvrant ses bras dans les sombres moments
et m'aidant à aller de l'avant vers le meilleur, et qui m'attendant soutenu moralement et
matériellement*

Mon père

A mes très chères frères et sœurs

*A la personne qui a partagé tout le travail avec moi, qui a supporté mon humeur au
moment de stress, A mon binôme Hamzaoui chaimaa*

Mon proche amies : Mahdaoui sabrine, Rahmani Nouzha et Chafi Nour el Houda

A tous ceux qui m'estiment et me portent dans leur cœur.

SOMMAIRE

	<i>Introduction générale</i>	1
	<i>Chapitre I : Etude bibliographique sur la corrosion et les méthodes d'évaluations de la corrosion</i>	
I.1	Corrosion	3
I. 1. 1.	Définition	3
I. 1. 2.	Différents types de corrosion	3
I. 1. 2. 1.	Corrosion chimique	3
I. 1. 2. 2.	Corrosion électrochimique	3
I. 1. 2. 3.	Corrosion bactérienne (Bio Corrosion)	4
I. 2.	Morphologie de Corrosion	4
I. 2. 1.	Corrosion uniforme	4
I. 2. 2.	Corrosion localisée	4
I. 2. 2. 1.	Corrosion par piqure	4
I. 2. 2. 2.	Corrosion intergranulaire	4
I. 2. 3.	Corrosion par crevasse	5
I. 2. 4.	Corrosion galvanique	5
I. 2. 5.	Corrosion et dissolution sélective	5
I. 2. 6.	Corrosion par frottement	5
I. 2. 7.	Corrosion sous contrainte et fatigue-corrosion	5
I. 2. 8.	Corrosion engendrée par les chlorures présents dans l'eau	5
I. 3.	Lutte contre la corrosion	6
I. 4.	Inhibiteurs de corrosion	6
I. 4. 1.	Définition	6
I. 4. 2.	Propriétés	6
I. 4. 3.	Les classes d'inhibiteurs	7
I. 4. 3. 1.	Les inhibiteurs organiques	7
I. 4. 3. 2.	Les inhibiteurs minéraux	7
I. 4. 3. 3.	Mécanismes d'action électrochimique	8
I. 4. 3. 3. 1.	Les inhibiteurs anodiques	8
I. 4. 3. 3. 2.	Les inhibiteurs cathodiques	8
I. 4. 3. 3. 3.	Les inhibiteurs mixtes	9

I. 4. 3. 4.	Mécanisme d'action interfaciale	9
I. 5	Facteurs de corrosion	10
I. 6.	Inhibition de la corrosion en milieu acide	10
I. 6. 1.	Type d'adsorption	11
I. 6. 1. 1.	Adsorption physique	11
I. 6. 1. 2	Adsorption chimique	11
I. 6. 2.	Structure moléculaire des inhibiteurs	12
I. 6. 3.	Influence de la densité électronique	13
I. 6. 4.	Influence de la concentration	13
I. 6. 4. 1.	Isotherme de Langmuir	13
I. 6. 4. 2.	Isotherme de Temkin	14
I. 6. 5.	Des hétérocycles utilisés comme inhibiteurs de corrosion en milieu acide	14
I. 7.	Les méthodes d'évaluation de la corrosion	18
I. 7. 1.	La gravimétrie	18
I. 7. 2.	Méthodes électrochimiques	18
I. 7. 2. 1.	Méthodes stationnaires : courbe de la polarisation	19
I. 7. 2. 2.	Méthodes transitoires	19
I. 8.	La microscopie électronique à balayage (MEB)	19
I. 9.	Conclusion	19
	Références bibliographiques	20
	<u>CHAPITRE II.</u> <i>Synthèse bibliographique sur pyrrole et ses dérivés</i>	
II. 1.	Pyrrole et ces dérivés	24
II. 1. 1.	Propriétés	25
II. 1. 2.	Identification et isolation	26
II. 1. 3.	Etat naturel	26
II. 2.	Méthodes de synthèse de pyrrole	26
II. 2. 1.	Synthèse à partir du furane	26
II. 2.2.	Synthèse de pyrrole à partir de la réaction de Hantzsch	27
II. 2.3.	Synthèse de pyrrole à partir de la réaction de Knorr	28
II. 2. 4.	Synthèse de pyrrole à partir de la réaction de Paal-Knorr	28
II. 2. 5.	Synthèse de pyrrole à partir de la réaction de Van Leusen	26

II. 2. 6.	Synthèse de pyrrole à partir de la réaction de Barton-Zard	31
II. 2. 7.	Synthèse de pyrrole à partir de la réaction de Piloty-Robinson	31
II. 2. 8.	Synthèse de pyrrole à partir de la réaction de cycloaddition	32
II. 2. 9.	Synthèse de pyrrole par décarboxylation de mucicate d'ammonium	33
II. 2. 10.	Autres méthodes de synthèse de pyrrole	33
II. 3.	Réactions et réactivité	39
II. 3. 1.	Réactions de pyrrole avec les électrophiles	39
II. 3. 1. 1.	Acylation de pyrrole	40
II. 3. 1. 2.	Alkylation de pyrrole	40
II. 3. 1. 3.	Réactions de pyrrole déprotoné	40
II. 3. 2.	Réduction de pyrrole	41
II. 3. 3.	Réaction de cyclisation	41
II.4.	Utilisations commerciales des pyrroles	42
II. 5.	Application des pyrroles à l'inhibiteur de la corrosion	42
II. 6.	Conclusion	44
	Références bibliographiques	45
	<i>CHAPITRE III. Synthèse et étude théorique des dérivés de pyrroles comme inhibiteur de corrosion</i>	
III.	Introduction	51
III.1.	Description générale de la réaction de Knorr	51
III.1.1	Protocole expérimentale de Knorr	51
III.1. 2.	Mécanisme de la réaction de Knorr	53
III.2.	Synthèse des dérivés de pyrrole	53
III.2. 1.	Synthèse de diethyl 3,5-dimethyl-1H-pyrrole-2,4-dicarboxylate (1)	53
III.2. 1. 1.	Mode opératoire	53
III.2. 2.	Synthèse de 2,2'-(3,5-dimethyl-1H-pyrrole-2,4-dicarbonyl) bis(hydrazine-1-carbothioamide) (2)	55
III.2. 3.	Synthèse de 5-(4-(5-mercapto-4H-1,2,4-triazol-3-yl) -3,5-dimethyl-1H-pyrrol-2-yl)-1H-1,2,4-triazole-3-thiol (3)	55

III.2. 4.	Synthèse de N,N-bis(2-hydroxyethyl)-3,5-diméthyl-1H-pyrrole-2,4-dicarboxamide (4)	56
III. 2. 5.	Synthèse de éthyl 4-((2-(4-(ethoxycarbonyl)-3,5-diméthyl-1H-pyrrole-2-carboxamido)ethyl)carbamoyle)-3,5-diméthyl-1H-pyrrole-2-carboxylate (5)	56
III.2. 6.	Synthèse de N,N-bis(2-aminoethyl)-3,5-diméthyl-1H-pyrrole-2,4-dicarboxamide	57
III.2. 7.	Synthèse de 3,5-diméthyl-1H-pyrrole-2,4-dicarbohydrazide (7)	57
III.3.	Etudes de chimie quantique	59
III. 3. 1.	Calcul DFT	59
	Références bibliographiques	63
	<i>Conclusion générale</i>	65

LISTE DES FIGURES

CHAPITRE I. Etude bibliographique sur la corrosion et les méthodes d'évaluations de la corrosion

Figure.I.1. Adsorption d'inhibiteur organique en milieu aqueux.....	7
Figure.I.2. Formation des couches barrières anodiques interférant avec les réactions électrochimiques, dans l cas d'une étude en milieu acide.....	8
Figure.I.3. Formation des couches barrières cathodiques interférant avec les réactions électrochimiques, dans le cas d'une étude en milieu acide.....	9
Figure. I.4 Modes d'adsorption des inhibiteurs organiques sur une surface métallique (1) Adsorption simple ; (2) Chélation de surface ; (3) Pontage de surface ; (4) Adsorption en multicouche.....	12

CHAPITRE II : Synthèse bibliographique sur le pyrrole et ces dérivés

Figure.II.1. Différentes représentation du pyrrole.....	24
Figure.II.2. Structure moléculaire de porphyrine, chlorine et corrine.....	24
Figure. II. 3. Structure moléculaire de la vitamine B12.....	25
Figure. II. 4. Hème b.....	26
Figure. II. 5. Dérivés pyrroliques biologiquement actifs.....	42
Figure. II. 6. Quelques hétérocycles de pyrrole inhibiteurs de corrosion.....	43

CHAPITRE III : Synthèse et Etude théorique des dérivés de pyrroles comme inhibiteur de corrosion

Figure III. 1. Structures optimisées, distribution électroniques HOMO et LUMO des pyrroles synthétisés.....	62
---	----

LISTE DES SCHEMAS

Chapitre I : *Etude bibliographique sur la corrosion et les méthodes d'évaluations de la corrosion*

Schéma. II.1.	Préparation de pyrrole à partir du furane	26
Schéma. II.2.	Préparation de pyrrole à partir de la pyrrolidine	27
Schéma. II.3.	Synthèse de Hantzsch de pyrrole	27
Schéma. II.4.	Mécanisme de la réaction Hantzsch	28
Schéma. II.5.	Synthèse de Knorr de pyrrole	28
Schéma. II.6	Synthèse de Paal-Knorr de pyrrole	28
Schéma. II.7.	Modifications de la synthèse du pyrrole de Paal-Knorr	29
Schéma. II.8.	Synthèse de pyrroles N-substitués à partir de 1,4-dicétones	30
Schéma. II.9.	Synthèse d'analogues de pyrrole par cyclocondensation	30
Schéma. II.10.	Synthèse d'analogues de pyrrole à partir de benzylamine	30
Schéma. II.11.	Synthèse de Van Leusen de pyrrole	31
Schéma. II.12.	Synthèse de Barton-Zard de pyrrole	31
Schéma. II.13.	Synthèse de Piloty-Robinson de pyrrole	32
Schéma. II.14.	Synthèse de pyrrole basé sur la réaction decycloaddition	32
Schéma. II.15.	Synthèse de pyrrole par cycloaddition (alcyneisonitrile)	33
Schéma. II.16.	Synthèse de pyrrole par décarboxylation de mucicate d'ammonium	33
Schéma.II.17.	Synthèse de pyrroles N-substitués à partir 2,5-diméthoxytétrahy	33
Schéma. II.18.A	A. Synthèse de pyrrole polysubstitué par réaction de 1-sulfonyl	34
Schéma. II.18.B	Synthèse de pyrroles mono-, di- et tri-substitués par cycloaddition	34
Schéma. II.18.C	Synthèse de pyrroles mono-, di- et tri-substitués par transannulation	34
Schéma. II.18.D	Synthèse de pyrroles mono-, di- et tri-substitués par transannulation	34
Schéma. II.19.	Synthèse de pyrroles par réaction de catalyse Cu de 1,4-dihalogéno-1,3 diènes	35

Schéma. II.20	Synthèse de pyrroles par double alcénylation catalysée par le Cu	35
Schéma. II.21	Synthèse de pyrroles substitués par élimination d'azotures de vinyle	35
Schéma. II.21.A	Synthèse de pyrroles substitués par élimination d'azotures	35
Schéma. II.21.B	Synthèse de pyrroles substitués par élimination d'azotures	36
schéma. II.21.C	Synthèse de pyrroles substitués par élimination d'azotures	36
Schéma. II.22.	Synthèse en une étape de pyrroles polysubstitués	36
Schéma. II.23.	Synthèse de pyrroles polysubstitués	36
Schéma. II.24.	Synthèse de pyrroles polysubstitués	36
Schéma. II.25..	Synthèse de pyrroles par des réactions catalysées par l'or de 2H-azirines	37
Schéma. II.26.	Synthèse des pyrroles par cyclisation des α -amino cétones	37
Schéma.II.27.	Synthèse de dérivés de pyrrole par condensation	37
Schéma. II.28.	Formation favorisée par micro-ondes de 2-acylpyrroles	37
Schéma. II.29.A	Synthèse de pyrroles polysubstitués à partir de N-homo allylicamines	38
Schéma. II.29.B	Synthèse de pyrroles polysubstitués à partir de phényl acétaldéh	38
Schéma. II.30.	Synthèse de dérivés hétérocycliques de pyrrole par réaction mult	38
Schéma. II.31.	Synthèse de pyrroles 2-substitués en utilisant un catalyseur Pd,	38
Schéma. II.32.	Substitution de pyrrole en position α	39
Schéma. II.33.	Alkylation par métallation de pyrrole cyclation de pyrrole via	39
Schéma .II.34.	Acylation de pyrrole via la réaction Vilsmeier–Haack	40
Schéma. II.35.	Alkylation par métallation de pyrrole	41
Schéma. II.36.	Cycloaddition de pyrrole	41

Chapitre III. Synthèse et Etude théorique des dérivés de pyrroles comme inhibiteur de corrosion

Schem.III.1	Synthèse de Knorr de pyrrole	51
Schema.III.2	Synthèse de l'intermédiaire oxime	51
Schema.III.3	Synthèse de pyrrole substitué	52
Schema.III.4	Mécanisme de synthèse de Knorr	53
Schema.III.5	Synthèse de Knorr	54
Schema.III.6	Synthèse de l'intermédiaire oxime	54
Schema.III.7	Synthèse de Knorr à partir de l'oxime	55
Schema.III.8	Synthèse 2,2'-(3,5-diméthyl-1H-pyrrole-2,4-dicarbonyl) bis (hy	55
Schema.III.9	Synthèse de 5-(4-(5-mercapto-4H-1,2,4-triazol-3-yl)-3,5-diméth	56
Schema.III.10	Synthèse de N,N-bis(2-hydroxyéthyl)-3,5-diméthyl-1H-pyrrole-	56
Schéma.III.11	Synthèse de éthyl 4-((2-(4-(éthoxycarbonyl)-3,5-diméthyl-1H	57
Schéma.III.12	Synthèse de N,N-bis(2-aminoéthyl)-3,5-diméthyl-1H-pyrrole	58
Schéma.III.13	Synthèse de 3,5-diméthyl-1H-pyrrole-2,4-dicarbohydrazide	58

LISTE D'ABREVIATION

Abreviation	Signification
B12	Porphyrine de Cobalt
Cat	Catalyseur
CDCl ₃	Cloroforme deutéré
DCE	1,2-Déchloroethane
DCM	Déchloromethane
DFT	Théorie de la fonctionnelle de la densité
MMI	2-Mercapto 1-méthyl imidazole
DMF	N,N- diméthyl formamide
DMSO	Diméthyl sulfoxyde
DPTU	N, N'-diphenylthiourée
E _{HOMO}	Les energies des Orbitales moléculaire occupées les plus élevées
E _{LUMO}	Les energies des orbitales moléculaires inoccupées les plus basses
EWG	Electron withdrawel group (perte)
FMO	Théorie orbitale moléculaire frontier
HCB	2-(1-methyl-4-((E)-(2-methylbenzylidene)amino)-2-phenyl-1Hpyrazol-3(2H)-ylidene)-hydrazine carbothioamide
HOMO	Highest occupied molecular orbital
IRMOF-3	Structure metal organique hautement poreuse
LUMO	Lowest unoccupied molecular orbital

M	Moment dipolaire
MEB	La microscopie électronique à balayage
MMI	2-Mercapto 1-méthyl imidazole
MPDD	1-(4-methylphenyl)-1H-pyrrole-2,5-dione
MW	Micro wave
NACE	National Association of Corrosion Engineers
NBS	N-Bromosuccinimide
NPTU	N- naphthyl N'-phenylthiourée
PDD	1,Phenyl-4H-pyrrol-2,5-dione
PDHO	N-phényldihydrazideoxalique
PHPTO	N-phénylhydrazide N'-phénylthioisemicarbazideoxalique
PKa	L'indication de constant d'acidité
PQQ	Pyrroloquinoline quinoe
Ref	Reflux
S.I.E	La spectroscopie d'impédance électrochimique
TBHP	Tert-Butylhydroperoxide
TOMPO	2,2,6,-tétraméthylpiperidin-1-yl)oxyl
THF	Tétrahydrofurane
TosMIC	Isocyanure de tosméthyl
XPS	X-ray Photoelectron Spectroscopy
ΔG_{ads}	Variation d'énergie libre d'adsorption

LISTE DES TABLEAUX

Tableau III.1.	Dérivés de pyrroles synthétisés	58
Tableau III.2.	Paramètres de chimie quantiques calculés par la méthode B3LYP / 6-31G*	61

INTRODUCTION
GENERALE

Introduction générale

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

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

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

Les inhibiteurs présentent l'originalité d'être la seule méthode d'intervention à partir du milieu corrosif, ce qui en fait une moyenne de contrôle de la corrosion facile à mettre en œuvre et peu onéreuse. Les nombreuses études consacrées, depuis une cinquantaine d'années, à cette méthode d'inhibition de la corrosion, ont abouti à proposer des produits ou des mélanges de produits précis correspondant à des systèmes de corrosion métal/milieu bien déterminer. Chaque cas de corrosion reste cependant un cas particulier, et il est nécessaire de connaître le mode d'action des molécules inhibitrices, leurs limites d'utilisation et leurs toxicités, afin de pouvoir les employés avec une marge suffisant de sécurité.

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

D'une manière générale, ce travail subdivise en trois chapitres :

Chapitre I : Présente des notions sur les phénomènes de corrosion, les méthodes de protections contre la corrosion et les méthodes d'étude de la corrosion en milieu acide.

Chapitre II : Donne une synthèse bibliographique sur les pyrroles ainsi que les méthodes d'obtention des dérivés pyrroliques avec leurs applications en tant que inhibiteurs de corrosion.

Chapitre III : Montre les différents résultats expérimentaux obtenus ; à savoir la synthèse et l'élaboration de nouveaux dérivés pyrroliques avec une étude théorique qui porte sur l'utilisation des pyrroles préparés comme inhibiteurs de la corrosion.

CHAPITRE I

*Etude bibliographique sur la
corrosion et les méthodes
d'évaluations de la corrosion*

I. 1. Corrosion

I. 1. 1. Définition

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

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

I. 1. 2. Différents types de corrosion

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

- Corrosion chimique.
- Corrosion électrochimique.
- Corrosion bactérienne (bio-corrosion).

I. 1. 2. 1. Corrosion chimique

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

I. 1. 2. 2. Corrosion électrochimique

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

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

- Applications de revêtements.

- Emploi d'alliage passif.
- Protection par inhibition.

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

Elle peut être définie comme étant une corrosion provoquée par des micro-organismes sans modification du phénomène électrochimique de base. La plupart des cas de biocorrosion se produisent sous les biofilms et peuvent prendre diverses formes en termes de matériaux et de micro-organismes impliqués [4].

I. 2. Morphologie de Corrosion

I. 2. 1. Corrosion uniforme

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

I. 2. 2. Corrosion localisée

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

I. 2. 2. 1. Corrosion par piqure

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

I. 2. 2. 2. Corrosion inter granulaire

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

I. 2. 3. Corrosion par crevasse

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

I. 2. 4. Corrosion galvanique

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

I. 2. 5. Corrosion et dissolution sélective

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

I. 2. 6. Corrosion par frottement

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

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

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

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

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

I. 3. Lutte contre la corrosion

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

En matière de protection contre la corrosion, il est possible d'agir sur le matériau lui-même (choix judicieux, forme adapté, contraintes en fonction des applications, ...), sur la surface du matériau (revêtement, peinture, tout type de traitement de surface,...) ou sur l'environnement avec lequel le matériau est en contact (inhibiteur de corrosion). La diminution de l'agressivité du milieu, par adjonction d'inhibiteurs, connaît, une large application industrielle, spécialement dans l'industrie de décapage et de détartrage, la stimulation des puits de pétrole et les circuits fermés. C'est un procédé facile à réaliser et souvent acceptable sur le plan de revient. Cependant des conditions d'application abusives peuvent entraîner des conséquences dangereuses.

I. 4. Inhibiteurs de corrosion

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

I. 4. 1. Définition

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

I. 4. 2. Propriétés

D'une manière générale, un inhibiteur doit :

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

I. 4. 3. Les classes d'inhibiteurs

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

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

I. 4. 3. 1. Les inhibiteurs organiques

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

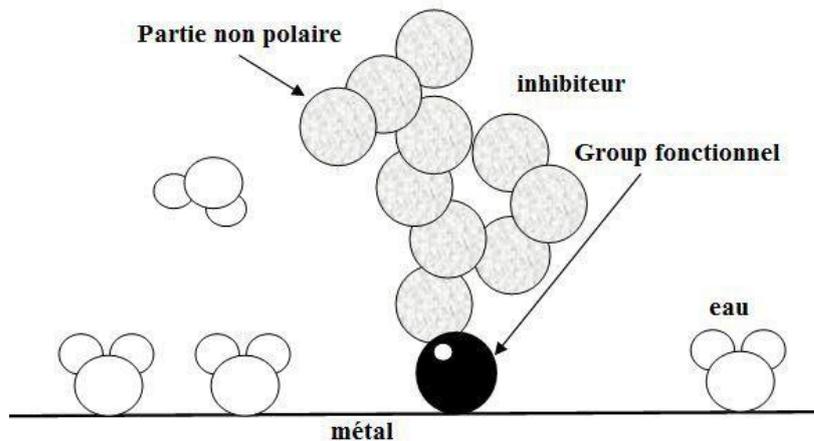


Figure. I.1. Adsorption d'inhibiteur organique en milieu aqueux

I. 4. 3. 2. Les inhibiteurs minéraux

Ces inhibiteurs sont souvent utilisés en milieu proche de la neutralité, voir en milieu alcalin, et plus rarement en milieu acide. Les produits se dissocient en solution et ce sont leurs produits de dissociation qui assurent les phénomènes d'inhibition (anions ou cations). Les principaux anions inhibiteurs sont les oxo-anions de type XO₄ⁿ⁻ tels les chromates, molybdates, phosphates, silicates,... Les cations sont essentiellement Ca²⁺ et Zn²⁺ et ceux qui forment des sels insolubles avec certains anions tels que l'hydroxyle OH⁻. L'utilisation des inhibiteurs minéraux reste à ce jour limités, car la plupart des composés efficaces présentent un côté néfaste pour l'environnement.

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

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

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

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

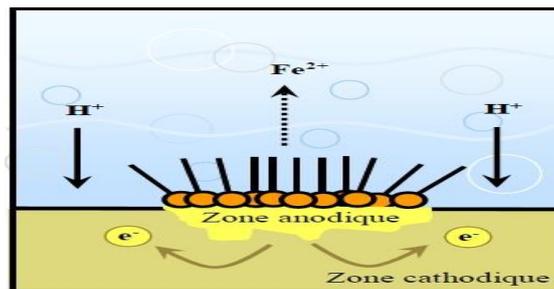


Figure. I.2. Formation des couches barrières anodiques interférant avec les réactions électrochimiques, dans le cas d'une étude en milieu acide

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

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

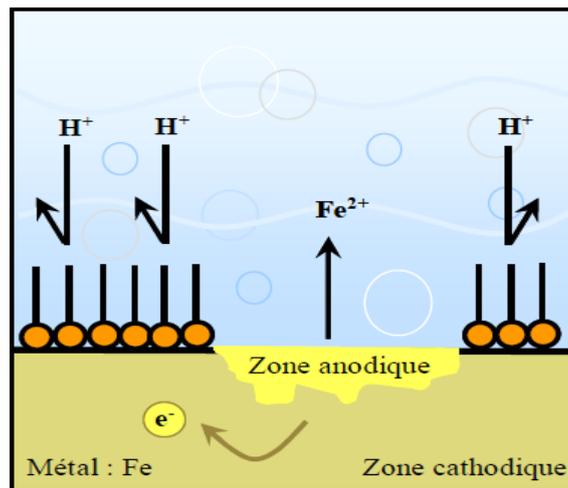


Figure. I.3. Formation des couches barrières cathodiques interférant avec les réactions électrochimiques, dans le cas d'une étude en milieu acide

I. 4. 3. 3. Les inhibiteurs mixtes

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

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

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

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

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

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

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

I. 5. Facteurs de corrosion

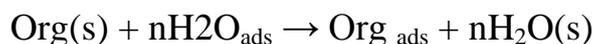
Les phénomènes de la corrosion dépendent d'un grand nombre de facteurs dont les principaux sont les suivants :

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

I. 6. Inhibition de la corrosion en milieu acide

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

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



Où n est le nombre de molécules d'eau déplacées à partir de la surface pour chaque molécule organique adsorbée. Le nombre n est indépendant du recouvrement et de la charge du métal, mais dépend de l'aire géométrique de la molécule organique par rapport à celle de l'eau. L'adsorption d'une molécule organique se produit parce que l'énergie d'interaction entre la surface du métal et celle-ci est plus grande que l'énergie d'interaction entre le métal et les molécules d'eau.

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

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

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

I. 6. 1. Type d'adsorption

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

I. 6. 1. 1. Adsorption physique

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

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

I. 6. 1. 2. Adsorption chimique

L'adsorption chimique (chimisorption) est le plus important type d'interaction entre l'inhibiteur et le métal. Dans ce cas, les espèces adsorbées entrent en contact direct avec la

surface métallique. Il est en général admis que, le processus d'adsorption chimique met en jeu un transfert ou un partage d'électrons entre les molécules d'inhibiteur et les orbitales "d" vacantes de la surface du métal. Ceci permet de former des liaisons de coordination. Dans le cas d'un inhibiteur organique, le transfert d'électrons se fait par l'intermédiaire des orbitales ayant des électrons faiblement liés. Cette situation peut se produire avec des molécules ayant des liaisons multiples ou des noyaux aromatiques possédant des électrons π . Le transfert est, par ailleurs, favorisé par la présence d'hétéroatomes avec des paires libres d'électrons.

I. 6.2. Structure moléculaire des inhibiteurs

Parmi les inhibiteurs pour solutions acides, on trouve un grand nombre de substances organiques différentes, notamment des molécules aromatiques et des macromolécules à chaînes linéaires ou branchées [24-43]. Ils s'adsorbent sur les sites actifs de la surface métallique, sans altérer le mécanisme des réactions électrochimiques partielles. Ils bloquent les sites et réduisent la vitesse de la corrosion cathodique, anodique ou mixte en relation avec le pourcentage des sites actifs recouverts par l'inhibiteur. Leur efficacité dépend, entre autre, de leur structure moléculaire et de leur concentration. Les molécules organiques utilisées comme inhibiteurs, contiennent une partie non polaire, hydrophobe et relativement volumineuse, constituée principalement d'atomes de carbone et d'hydrogène, et une partie polaire, hydrophile, constituée d'un ou plusieurs groupes fonctionnels, tels que $-NH_2$ (amine), $-SH$ (mercapto), $-OH$ (hydroxyle), $-PO_3^{2-}$ (phosphate).

La molécule se lie à la surface par son groupe fonctionnel, alors que sa partie non polaire, plus volumineuse, bloque partiellement la surface active (Figure I. 4) [44]. Parmi les autres paramètres structuraux pouvant influencer l'efficacité des inhibiteurs, on peut citer : l'aire moléculaire de l'inhibiteur, le poids moléculaire, la configuration moléculaire, descripteurs de la molécule, à savoir l'énergie HOMO, l'énergie LUMO et moment dipolaire μ) [45-47].

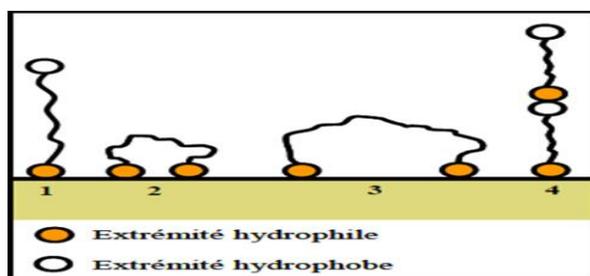
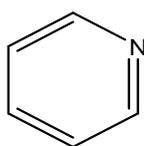


Figure. I.4. Modes d'adsorption des inhibiteurs organiques sur une surface métallique : (1) Adsorption simple ; (2) Chélation de surface ; (3) Pontage de surface ; (4) Adsorption en multicouche.

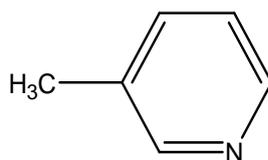
I. 6. 3. Influence de la densité électronique

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

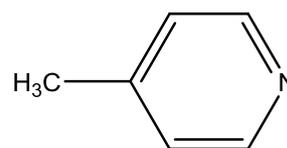
La structure moléculaire de la partie non polaire peut également influencer la capacité des atomes fonctionnels à donner des électrons. En fixant, par exemple, sur la position 3 ou 4 d'une molécule de pyridine, des groupes méthyles, $-CH_3$, on augmente la densité des électrons sur l'azote, facilitant ainsi une liaison avec le métal. En effet, le groupe méthyle repousse les électrons (groupe électro-donneur). Le pouvoir inhibiteur des dérivés de la pyridine augmente Donc dans l'ordre suivant [48] :



Pyridine



3- Méthylpyridine



4- Méthylpyridine

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

I. 6. 4. Influence de la concentration

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

I. 6. 4. 1. Isotherme de Langmuir

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

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

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

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

A l'équilibre, les deux vitesses sont égales.

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

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

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

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

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

Le réarrangement de l'équation (6) donne :

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

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

I. 6. 4. 2. Isotherme de Temkin

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

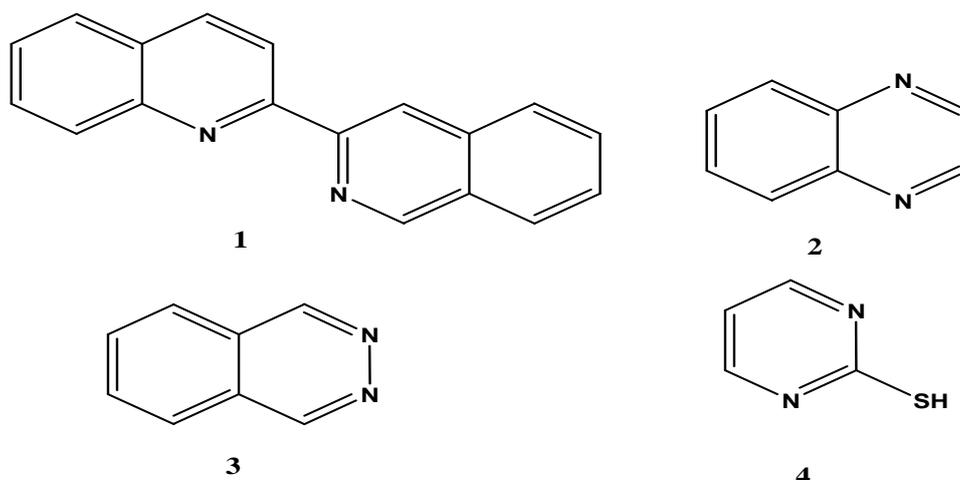
$$k C_{inh} = \exp(a\theta) - 1 / -\exp(-a(1 - \theta)) \quad (8)$$

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

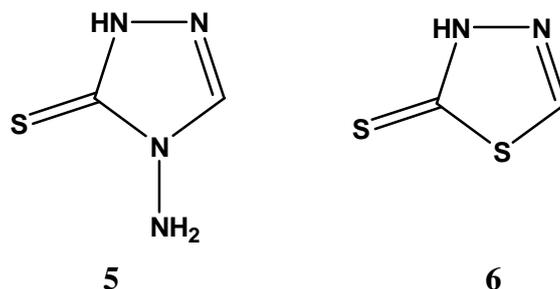
I. 6. 5. Des hétérocycles utilisés comme inhibiteurs de corrosion en milieu acide

Dans un nombre important d'articles, de revues et d'ouvrages, il a été évoqué l'utilisation des composés hétérocycliques comme inhibiteurs de corrosion des métaux en milieu acide [50-55]. Parmi les travaux les plus synthétiques, nous allons décrire d'une façon succincte des travaux récents, traitant particulièrement, le domaine de la protection du fer et de l'acier contre la corrosion en milieu acide par des composés hétérocycliques [56-62]. L'influence de quelques composés hétérocycliques ; contenant des hétéroatomes (N, S, O.); sur la corrosion de l'acier en milieu acide chlorhydrique 1M a été étudiée par de nombreux auteurs dans le but d'établir une corrélation entre la structure moléculaire et l'efficacité inhibitrice en utilisant la 2-bis-quinoline1, la quinoxaline 2, la phtalazine 3et la 2-mercaptopyrimidine 4 [64].

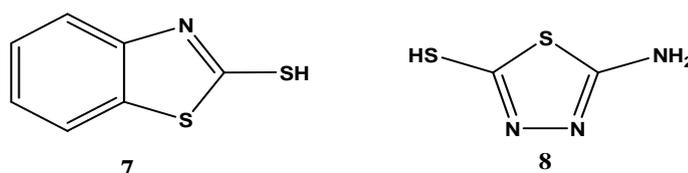
Ces substances ont montré de bonnes efficacités inhibitrices (80- 90 %) dans un domaine de température de 25 à 60 °C.



L'effet du 4-amino 3-thio 1, 2,4-triazoline 5 et du 2-amino 5-thio 1, 3,4-thiadiazole 6 sur l'inhibition de la corrosion de l'acier en milieu H₂SO₄ 3M a été étudié par Osman et coll. [65]. La présence d'un atome supplémentaire de soufre dans le composé 2 augmente notablement son efficacité inhibitrice.

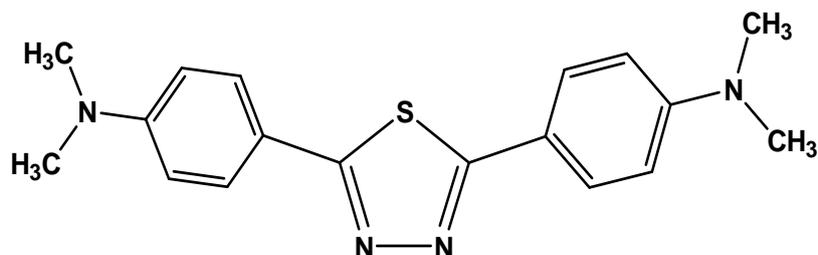


Chaudhary et coll. [66] ont étudié l'effet du 2-mercapto benzothiazole 7 et du 2-amino 5-mercapto 1,3,4-thiadiazole 8 sur la corrosion de l'acier inoxydable 304 en milieu sulfurique 10M, dans un domaine de température de 20 à 40°C, par la perte de poids, les courbes de polarisation et la spectroscopie d'impédance électrochimique. L'efficacité inhibitrice augmente avec l'augmentation de la concentration et diminue avec la température.

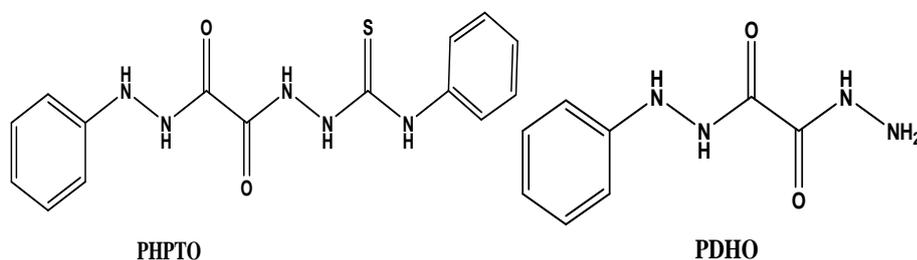


Bentiss et coll. [67] ont synthétisé une nouvelle classe d'inhibiteurs de corrosion, à savoir le 2,5-bis (4-diméthylaminophenyl) 1, 3,4-thiadiazole. Son pouvoir inhibiteur sur la corrosion de

l'acier en milieu chlorhydrique et sulfurique a été étudié par la perte de poids, les courbes de polarisation et la spectroscopie d'impédance électrochimique. Les courbes de polarisation ont prouvé que le 2,5-bis (4-diméthylaminophenyl) 1, 3,4-thiadiazole est un inhibiteur mixte. La diminution de l'énergie libre d'adsorption a montré que l'inhibiteur est chimisorbé sur la surface métallique.

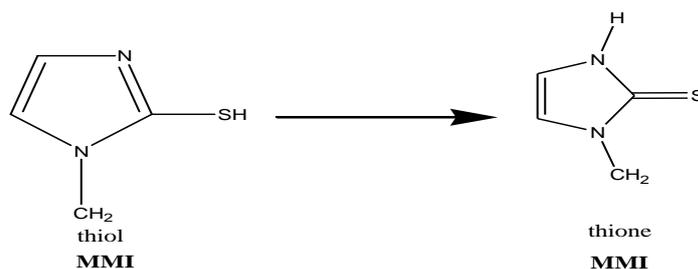


Larabi et coll. ont consacré leur études à la synthèse et l'étude de l'effet d'inhibition du N-phénylhydrazide-N'-phénylthiosemicarbazideoxalique (PHPTO) et du N-phényldihydrazide oxalique (PDHO) via à vis de la corrosion d'un acier doux dans HCl 1M et du cuivre dans HNO₃ 1M [68, 69]. Les même chercheurs ont étudié l'effet de synergie entre les ions iodure et le poly (4-vinylpyridine) sur la corrosion de l'acier doux dans H₂SO₄ 0,5M et HCl 1M [70, 71].

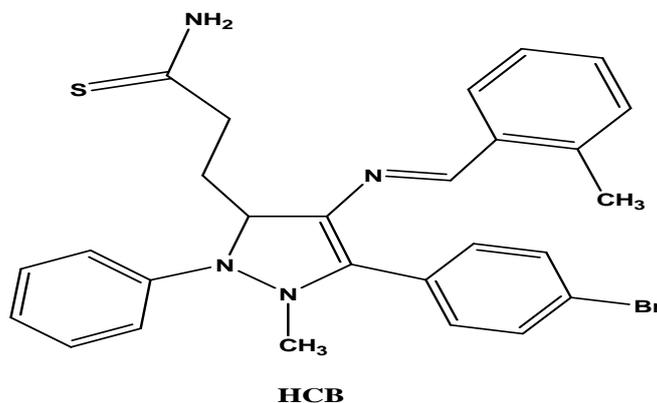


Benali et coll. ont étudié l'influence du 2-Mercapto 1-méthyl imidazole (MMI) sur le taux d'inhibition de la corrosion de l'acier XC38 dans deux milieux ; H₂SO₄ 0,5M et HClO₄ 1M [72, 73] et du cuivre dans H₂SO₄ 0,5 M et HCl1M [74, 75].

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



Autres chercheurs ont étudié l'effet d'un dérivé pyrazolique contenant l'entité thiol (S-H), à savoir, le 2-(1-méthyl-4-((E)-(2-méthylbenzylidène)amino)-2-phényl-1H-pyrazol-3(2H)-ylidène)-hydrazine carbothioamide (HCB) sur la corrosion de l'acier doux en milieu acide chlorhydrique à 1M en utilisant la méthode électrochimique [81]. L'étude a montré que ce composé est un bon inhibiteur vis-à-vis de la corrosion de l'acier dans le HCl. L'efficacité inhibitrice obtenue est de l'ordre 96% à $0.5 \times 10^{-3} \text{M}$ pour $T=30^\circ\text{C}$. Les mesures électrochimiques révèlent que ce composé agit comme un inhibiteur mixte. L'adsorption de cet inhibiteur obéit à l'isotherme d'adsorption de Langmuir.



I.7. Méthodes d'évaluation de la corrosion

I.7.1. La gravimétrie

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

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

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

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

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

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

I. 7. 2. Méthodes électrochimiques

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

➤ Méthodes stationnaires.

➤ Méthodes transitoires.

I. 7. 2. 1. Méthodes stationnaires : courbe de la polarisation

La courbe de polarisation de l'interface métal-solution est une caractéristique fondamentale de la cinétique électrochimique, mais ne rend compte que de l'étape la plus lente du processus global à l'interface électrochimique. Cette méthode permet de déterminer d'une façon précise les paramètres électrochimiques d'un métal au contact d'un électrolyte à savoir la vitesse instantanée de corrosion, le potentiel de corrosion, les pentes de Tafel, la résistance de polarisation et les courants limites de diffusion.

I. 7. 2. 2. Méthodes transitoires

Les méthodes non stationnaires peuvent être classées en deux catégories à savoir : la méthode de perturbation de grande amplitude (voltamétrie cyclique) et la méthode de faible amplitude (impédancemétrie électrochimique). La spectroscopie d'impédance électrochimique (**S.I.E.**) est susceptible d'identifier les étapes élémentaires intervenant dans le processus global se déroulant à l'interface métal / solution, sous forme de diverses constantes de temps.

I.8. La microscopie électronique à balayage(MEB)

La microscopie électronique à balayage est la méthode la plus utilisée pour observer la topographie d'une surface. Son principe de travail consiste à explorer la surface de l'échantillon par lignes successives et à transmettre le signal du détecteur à un écran cathodique dont le balayage est exactement synchronisé avec celui du faisceau incident. Les microscopes à balayage utilisent un faisceau très fin qui balaie point par point la surface de l'échantillon. Cette technique est couramment employée pour observer le film organique protecteur formé par l'adsorption des molécules organiques au cours de processus d'inhibition de la corrosion des aciers par des composés organiques.

I.9. Conclusion

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

Références bibliographiques

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

- [19] J. O'M. Bockris, D. A. D. Swinkels, *J. Electrochem. Soc.*, 111 (1965) 736.
- [20] J. G. N. Thomas, 5th European Symposium on Corrosion Inhibitors, *Ann. Univ. Ferrara, Italy*, 453 (1980).
- [21] L. I. Antropov, 1st International Congress on Metallic Corrosion, Butterworths London, 147 (1962).
- [22] I. L. Rosenfeld, *Corrosion Inhibitors*, McGrawHill, New York (1981).
- [23] T. Murakawa, N. Hackerman, *Corros. Sci.*, 4 (1964) 387.
- [24] B. Sathianandhan, K. Ralahrishnan, N. Subramyan, *Corros. J.*, 5 (1970) 270.
- [25] F. Zucchi, G. Trabanelli, G. Brunoro, *Corros. Sci.*, 33 (1992) 1135.
- [26] J. Uhrea, K. Aramaki, *J. Electrochem. Soc.*, 138 (1991) 3245.
- [27] J. O'M. Bockris, B. Yang, *J. Electrochem. Soc.*, 138 (1991) 2237.
- [28] G. Banerjee, S. N. Malhotra, *Corrosion.*, 48 (1992) 10.
- [29] G. Schmitt, *Corros. J.*, 19 (1984) 165.
- [30] G. Lewis, *Corros. Sci.*, 22 (1982) 579.
- [31] S. Rengamani, T. Vasudevan, S. V. K. Iyer, *Ind. J. Technol.*, 31 (1993) 519.
- [32] A. B. Tadros, B. A. Abdenaby, *J. Electroanal. Chem.*, 246 (1988) 433.
- [33] R. J. Chin, K. Nobe, *J. Electrochem. Soc.*, 118 (1971) 545.
- [34] R. Agrawal, T. K. G. Namboodhiri, *J. Appl. Electrochem.*, 22 (1972) 383.
- [35] N. Elkadar, K. Nobe, *Corrosion.*, 32 (1976) 128.
- [36] B. Mernari, H. Elattari, M. Traisnel, F. Bentiss, M. Lagrenée, *Corros. Sci.*, 40 (1998) 391.
- [37] F. Bentiss, M. Lagrenée, M. Traisnel, J. C. Hornez, *Corros. Sci.*, 41 (1999) 789.
- [38] G. Xue, J. Ding, *Appl. Surf. Sci.*, 40 (1990) 327.
- [39] D. Chadwick, T. Hashemi, *Corros. Sci.*, 20 (1978) 88.
- [40] C. Tornkvist, D. Thiery, J. Bergam, B. Liedberg, C. Leygraf, *J. Electrochem. Soc.*, 136 (1989) 58.
- [41] G. Xue, J. Ding, P. Lu, J. Dong, *J. Phys. Chem.*, 95 (1991) 7380.
- [42] R. Walker, *Corrosion.*, 31 (1975) 97.
- [43] C. Oneal, R. N. Borger, *Mater. Perform.*, 15 (1976) 9.
- [44] D. C. Zocher, *Mater. Perform.*, 15 (1976) 33.
- [45] R. R. Annand, R.M. Hurd, N. Hacherman, *J. Electrochem. Soc.*, 112 (1965) 138.
- [46] G. Trabanelli, F. Zucchi, G. Gullini, V. Carassiti, *Werkstoffe und Korrosion.*, 20 (1968) 407.
- [47] F. Zucchi, G. Trabanelli, G. Gullini, *Eletrochimica Metallorm.*, 3 (1968) 407.

- [48] E. McCafferty, Corrosion Control by Coatings, H. Leidheiser editor, Science Press, Princeton, N.J., 279 (1979).
- [49] G. Trabanelli, Corrosion Mechanisms., F. Mansfeld editor, Marcel Dekker, New York, 119 (1987).
- [50] F. H. Donahue, K. Nobe, J. Electrochem. Soc., 112 (1965) 886.
- [51] G. Schmitt, B. Olbertz, Werkstoffe und Korrosion., 29 (1978) 451.
- [52] N. S. Rawat, G. Udayabhanu, R. K. Arora, Trans. Seast., 20 (1985) 63.
- [53] A. Kozłowska, H. Kryszczyńska, E. Radomska et S. Włodarczyk, Powłoki Onchr., 14 (1986) 8.
- [54] T. Das, Metalloberfläche., 41 (1987) 465.
- [55] B. Skorupska, M. Studnicki, J. Leskiewicz, Ochr. Prized, Korz, 29 (1986) 231.
- [56] S. L. Granese, B. M. Rosales, 10th International Congress on Metallic Corrosion, Madras, India, 3 (1987) 2733.
- [57] W. Machu, 3rd European Symposium on Corrosion Inhibitors, Ann. Univ. Ferrara, Italy, 107 (1971).
- [58] N. Harckerman, R. M. Hurd, 1st International Congress on Metallic Corrosion, Butterworths, London, 166 (1962).
- [59] B. Sathianandan, K. Balakrishnan, N. Subramanyan, Corros. J., 5 (1970) 270.
- [60] P. N. G. Shankar, K. I. Vasu, J. Electrochem. Soc. India., 32 (1983) 47.
- [61] K. Shekhter, N. Lokhonya, V. Kollot, E. Tamilets, T. Tallin, Politekh. Inst., 542 (1983) 95.
- [62] A. G. Alshkel, M. Hefny, A. R. Ismail, M. A. El-basiony, Corros. Prev. & Cont., 34 (1987) 155.
- [63] R. L. Every, O. L. Riggs, Mat. Prot., 3 (1964) 46.
- [64] F. Zucchi, G. Trabanelli, 7th European Symposium on Corrosion Inhibitors, Ann. Univ. Ferrara, Italy, 330 (1990).
- [65] M. M. Osman, E. Khamis, A. Micheal, Corros. Prev. & Cont., 41 (1994) 60.
- [66] R. S. Chaudhary, A. Singh, J. Electrochem. Soc. India., 46 (1997) 119.
- [67] F. Bentiss, M. Traisnel, M. Lagrenée, J. Appl. Electrochem., 31 (2001) 41.
- [68] L. Larabi, Y. Harek, O. Benali, S. Ghalem, Prog. Org. Coat., 54 (2005) 256.
- [69] Y. Harek, L. Larabi, Kem. Ind., 53 (2004) 55.
- [70] L. Larabi, O. Benali, Y. Harek, Port. Electrochim. Acta., 24 (2006) 337
- [71] L. Larabi, Y. Harek, M. Traisnel, A. Mansri, J. Appl. Electrochem., 34 (2004) 833.
- [72] L. Larabi, Y. Harek, Portugaliae Electrochimica Acta., 22 (2004) 227.

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

CHAPITRE II

*Synthèse bibliographique sur les
pyrroles et ces dérivés*

II. INTRODUCTION

II. 1. Pyrrole et ces dérivés

Le pyrrole ou azole, de formule brute C_4H_5N , est un composé hétérocyclique simple et fondamental de la classe des métalloles[1, 2], constitué d'un cycle aromatique de 5 atomes dont un atome d'azote(Fig. II. 1). Le pyrrole est un composé aromatique qui possède une réactivité différente du benzène. Il est utilisé en tant que réactif ou précurseur en chimie organique. Il fut découvert par *Runge* dans les huiles empyreumatiques issues de la distillation sèche des os. On peut aussi l'extraire de l'huile animale de Dippel [3].

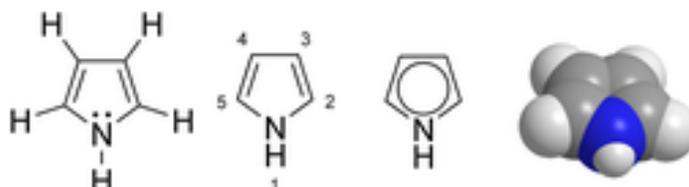


Figure. II. 1. Différentes représentations du pyrrole

Les pyrroles sont les composés les plus importants parmi ceux possédant un cycle aromatique. Ils entrent dans la structure des porphyrines (Fig. II. 2)telles que l'hème, des chlorines telles que la chlorophylle et du noyau corrine de la vitamine B_{12} (Fig. II. 3)[4].

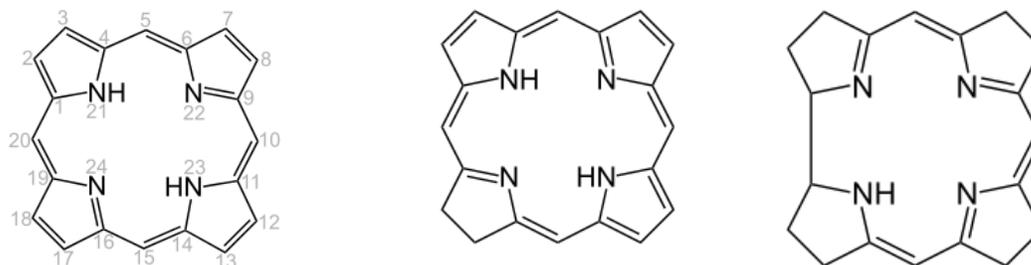


Figure. II. 2. Structure moléculaire de porphyrine, chlorine et corrine

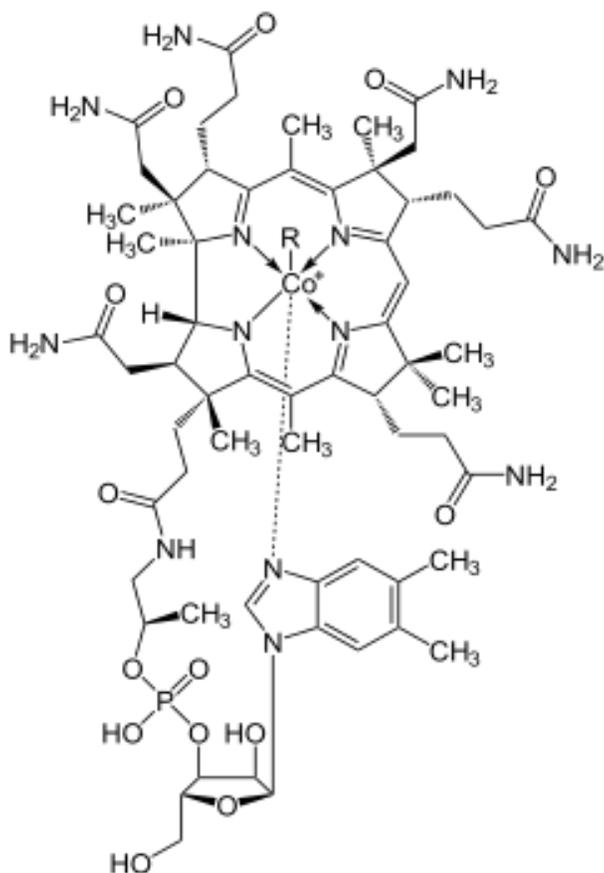


Figure. II. 3. Structure moléculaire de la vitamine B₁₂

II. 1. 1. Propriétés

Le pyrrole est un liquide volatil incolore qui s'assombrit facilement lorsqu'il est exposé à l'air, il est généralement purifié par distillation immédiatement avant son utilisation [5]. Le pyrrole a une odeur de noisette. C'est un hétérocycle aromatique à 5 chaînons, comme le furane et le thiophène. Contrairement au furane et au thiophène, il a un dipôle dans lequel l'extrémité positive se trouve du côté de l'hétéroatome, avec un moment dipolaire de 1,58 D. Dans (CDCl₃), le spectre RMN ¹H de pyrrole montre des déplacements chimiques à 6,68 (H2, H5) et 6,22 (H3, H4). Le pyrrole se comporte comme une base faible, avec un acide conjugué de (pKa=-3.8). Le cation pyrrolium(C₄H₅N⁺) est formé par protonation en position 2 est un cation thermodynamiquement stable. La substitution du pyrrole par des substituants alkyle fournit une molécule plus basique comme le tétraméthylpyrrole a un acide conjugué pKa=+3.7. Le pyrrole est également un acide faible avec un pKa=17.5.

II. 1. 2. Identification et isolation

Le pyrrole a été identifié pour la première fois par *F. F. Runge* en 1834, en tant que constituant du goudron de la houille [6]. En 1857, il a été isolé de la pyrolyse de l'os. Son nom vient du grec pyrros, à partir de la réaction utilisée pour le détecter. Sa couleur rouge qu'il confère au bois lorsqu'il est humidifié avec de l'acide chlorhydrique [7].

II. 1. 3. Etat naturel

La molécule de pyrrole lui-même n'existe pas à l'état naturel, mais de nombreux produits naturels contenant le motif pyrrolique, et y compris la vitamine B₁₂, les pigments biliaires comme la bilirubine et la biliverdine, les porphyrines de l'hème (Fig. II. 4), de la chlorophylle, des chlorines, des bactériochlorines et des porphyrinogènes[4]. Les autres métabolites secondaires contenant du pyrrole comprennent le PQQ, la makaluvamine M, la ryanodine, le rhazinilam, la lamellarine, la prodigiosine, la myrmicarine et la sceptrine. Le pyrrole est un constituant de la fumée de tabac et peut contribuer à ses effets toxiques [8].

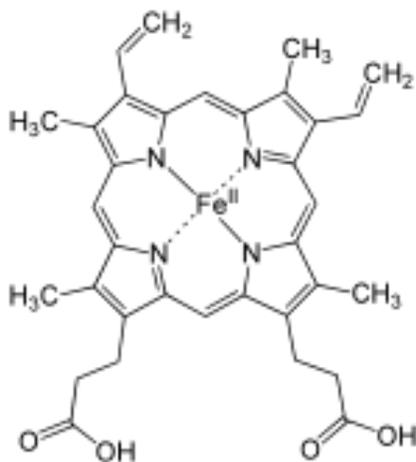


Figure. II. 4. Hème b

II. 2. Méthodes de synthèse de pyrrole

II. 2. 1. Synthèse à partir du furane

Le pyrrole est préparé industriellement par traitement du furane avec de l'ammoniac en présence de catalyseurs acides comme SiO₂ et Al₂O₃ (Schéma. II.1) [7]. Le pyrrole peut également être préparé par deshydrogénations catalytiques de la pyrrolidine (Schéma. II. 2).

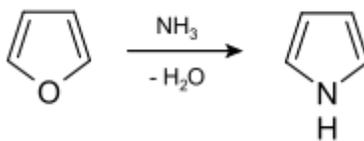


Schéma. II. 1. Préparation de pyrrole à partir du furane

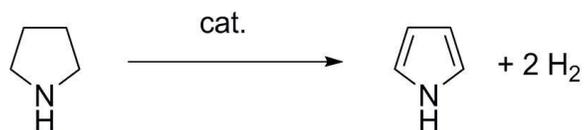


Schéma. II. 2. Préparation de pyrrole à partir de la pyrrolidine

A l'échelle laboratoire de nombreuses méthodes ont été adoptées pour la synthèse et l'élaboration du pyrrole. Cette partie présente les principaux procédés décrits dans la littérature permettant l'accès au pyrrole et ces dérivés [9].

II. 2. 2. Synthèse de pyrrole à partir de la réaction Hantzsch

La synthèse de *Hantzsch* de pyrrole est la réaction de β -cétoesters(1) avec de l'ammoniac (ou des amines primaires) et des α -halocétone(2) pour donner des pyrroles substitués (3) (Schéma. II. 3)[10, 11].

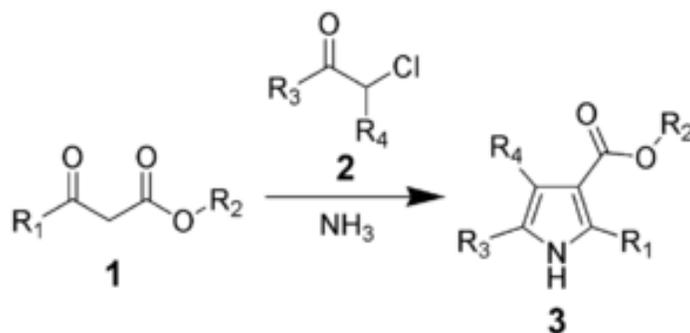


Schéma. II. 3. Synthèse de Hantzsch de pyrrole

Le mécanisme de cette réaction commence par l'attaque de l'ammoniac (1) sur le carbone β des β -cétoesters(2) en formant un imine qui se transforme spontanément en énamine(3). L'énamine attaque alors le carbonyle de l' α -halocétone(4). Ceci est déshydraté sous l'action de l'ammoniac pour donner l'imine (5). Cet imine intermédiaire subit une attaque nucléophile intramoléculaire en formant un cycle à 5 chaînons (6). Enfin, un hydrogène est éliminé et les liaisons π sont réarrangées dans le cycle, donnant le pyrrole final (7). Un mécanisme alternatif a été proposé dans lequel l'énamine(3) attaque le carbone (α) de l' α -halocétone(4) dans le cadre d'une substitution nucléophile, au lieu d'attaquer le carbone carbonyle [12, 13](Schéma. II. 4).

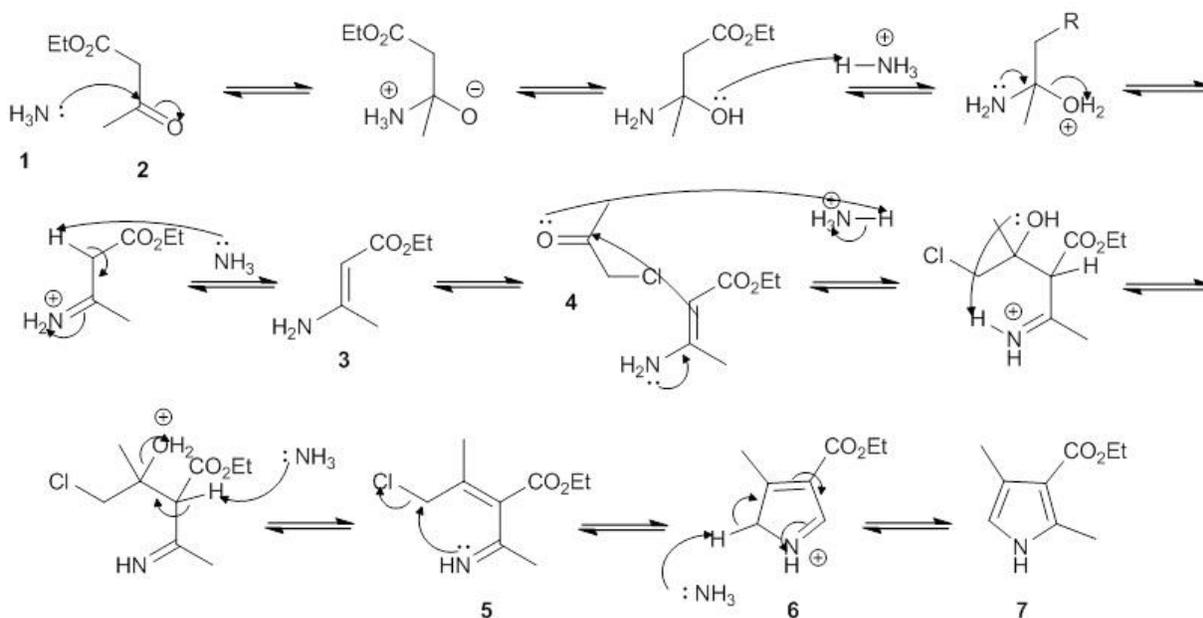


Schéma. II. 4. Mécanisme de la réaction Hantzsch

II. 2. 3. Synthèse de pyrrole à partir de la réaction Knorr

La synthèse de pyrrole par la réaction de *Knorr* consiste à faire réagir une α -aminocétone ou d'un α -amino- β -cétocétone avec un dérivé méthylène activé [14-16]. Le procédé implique la réaction d'une α -aminocétone(1) et d'un composé contenant un groupe méthylène en α d'un groupe carbonyle (2)(schéma. II. 5) [17].

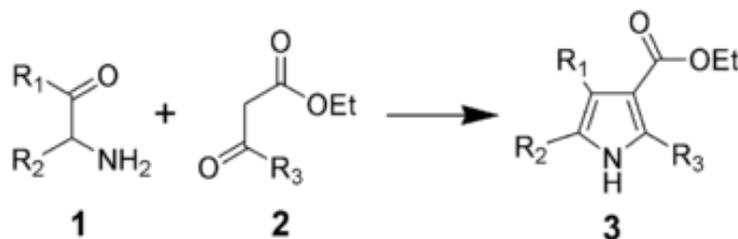


Schéma. II. 5. Synthèse de Knorr de pyrrole

II. 2. 4. Synthèse de pyrrole à partir de la réaction Paal-Knorr

Dans la réaction de *Paal – Knorr*, un dérivé 1,4-dicarbonylé réagit avec l'ammoniac ou une amine primaire pour fournir un pyrrole substitué (Schéma. II. 6)[18, 19].

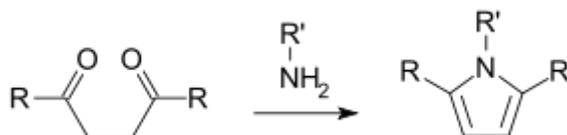


Schéma. II. 6. Synthèse de Paal-Knorr de pyrrole

L'approche classique de Paal-Knorr a été actuellement modifiée et optimisée par un certain nombre de changements dans les réactifs de départ et / ou les conditions de réaction comme le montre le(schéma. II. 7).

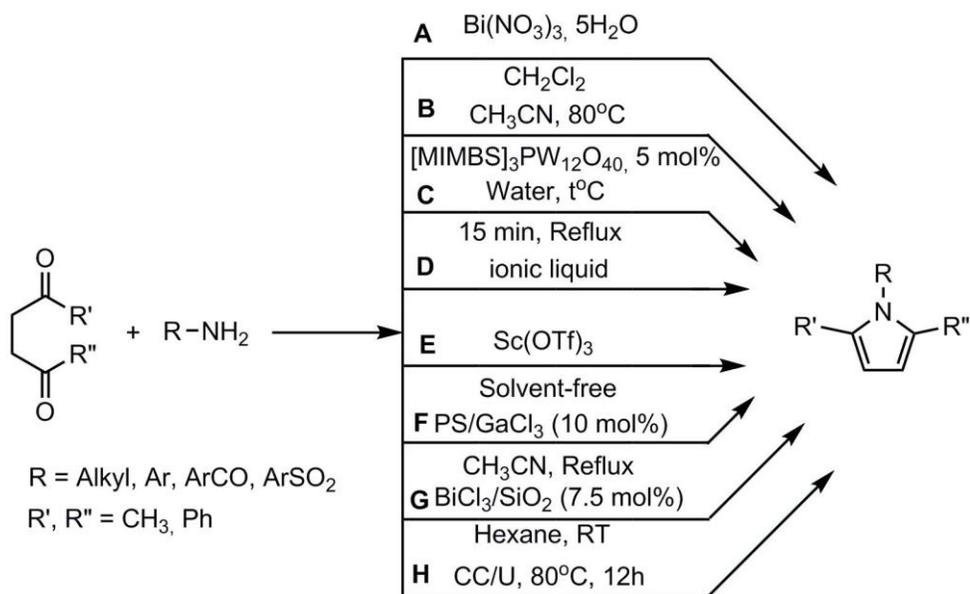


Schéma. II. 7. Modifications de la synthèse du pyrrole de Paal-Knorr.

Une augmentation élevée des rendements et des vitesses de réaction ont été obtenues grâce à l'introduction de nitrate bismute (A) [20], d'hybride organique-inorganique (B) [21], de chlorure de bismuth (III) sur silice ($\text{BiCl}_3 / \text{SiO}_2$) (G) [22] et les triflates métalliques (E) [23]. De plus, un catalyseur écologique a également été suggéré (F) [24]. Actuellement, la chimie verte est fortement recommandée pour la synthèse de produits nouveaux et disponibles. Au cours des dernières années, un certain nombre de modifications dans la synthèse du pyrrole de *Paal-Knorr* ont été effectuées et rapportées. *Wang et al* ont rapporté la synthèse de pyrroles substitués utilisant des liquides ioniques comme solvant. La réaction est caractérisée en évitant d'utiliser des catalyseurs toxiques en simplifiant la procédure de séparation du produit (D)[25], ainsi l'introduction de l'eau en tant que milieu réactionnel comme indiqué par *Dilek et al* (C) [26]. *Handy et al* rapportent une procédé consiste à utiliser des solvants peu coûteux, non toxiques et recyclables (la combinaison d'urée ou de glycérol avec du chlorure de choline) comme solvants / catalyseurs efficaces pour les réactions de *Paal-Knorr* pour former des pyrroles substitués. Les conditions de réaction sont assez douces et ne nécessitent pas de catalyseur acide (H) [27]. *Zhang et al* ont décrit la synthèse de pyrroles N-substitués avec des rendements excellents à partir de diverses 1,4-dicétones substituées avec des amines primaires catalysées par l'étherate de MgI_2 (schéma. II. 8)[28].

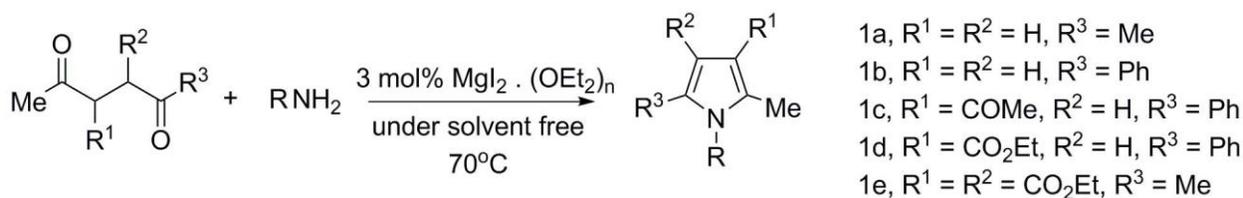


Schéma. II. 8. Synthèse de pyrroles N-substitués à partir de 1,4-dicétones avec des amines primaires catalysées par l'étherate de MgI₂.

Veitch *et al* ont développés une méthode de synthèse d'analogues de pyrrole par cyclocondensation de composés 1,4-dicarbonylés avec du nitrure de magnésium comme source d'ammoniac (schéma. II. 9)[29].

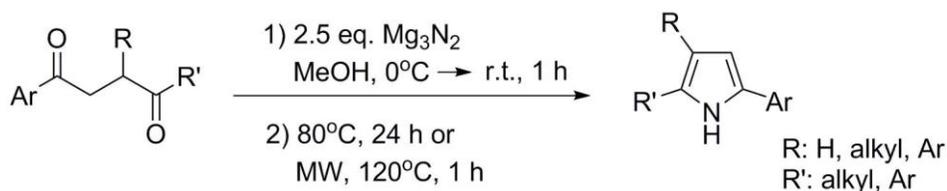


Schéma. II. 9. Synthèse d'analogues de pyrrole par cyclocondensation de composés 1,4-dicarbonylé avec du nitrure de magnésium.

Phan *et al* ont synthétisés des analogues de pyrrole à partir de benzylamine avec du 2,5-hexanedione en utilisant un catalyseur hétérogène efficace (une structure métal-organique hautement poreuse (IRMOF-3)) comme indiqué dans le (Schéma. II. 10)[30].

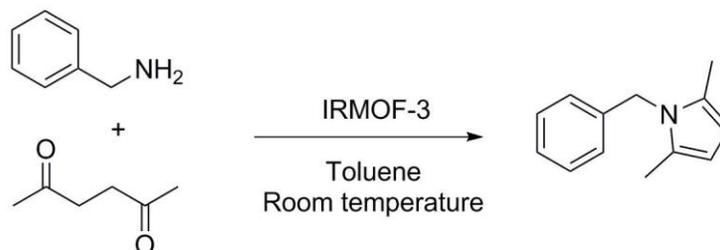


Schéma. II. 10. Synthèse d'analogues de pyrrole à partir de benzylamine avec la 2,5-hexanedione.

II. 2. 5. Synthèse de pyrrole à partir de la réaction de Van Leusen

La réaction de *Van Leusen* peut être utilisée pour aboutir aux pyrroles, par réaction d'isocyanure de tosylméthyl (TosMIC) avec une énone ou un carbonyle α,β -insaturé en présence d'une base, en addition de Michael. Une cyclisation intermoléculaire de l'énolate sur la fonction nitrile forme alors le cycle à 5 chaînons, qui réagit pour éliminer le groupe tosylate. La dernière étape est la tautomérisation en pyrrole (schéma. II. 11)[31].

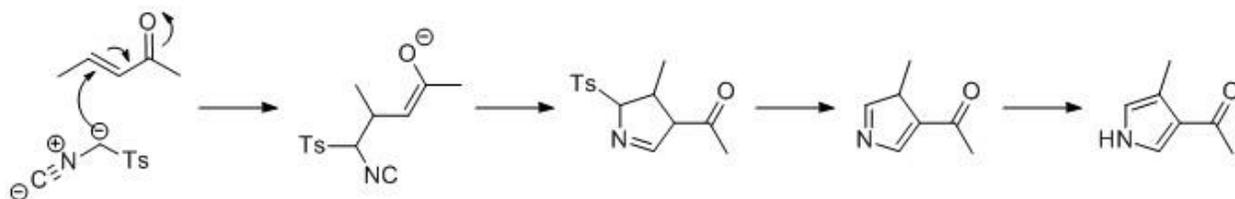


Schéma. II. 11. Synthèse de Van Leusen de pyrrole

II. 2. 6. Synthèse de pyrrole à partir de la réaction de Barton-Zard

La synthèse *Barton-Zard* se déroule de manière similaire à la synthèse de *Van Leusen*. Un isocyanoacétate réagit avec un nitroalcène selon une addition 1,4, suivie d'une cyclisation et élimination du groupe nitro et tautomérisation pour donner le pyrrole décrit en bas (Schéma. II. 12)[32].

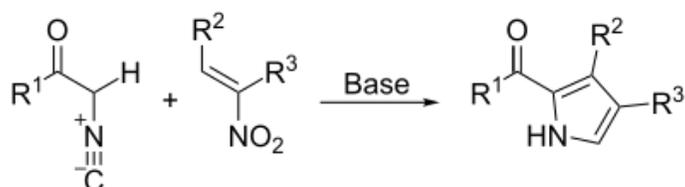


Figure. II. 12. Synthèse de Barton-Zard de pyrrole

II. 2. 7. Synthèse de pyrrole à partir de la réaction de Piloty-Robinson

La synthèse de pyrrole par procédé de *Piloty-Robinson* consiste à réagir deux équivalents d'un aldéhyde et d'hydrazine (schéma. II. 13)[33, 34]. Le produit est un pyrrole avec des substituants aux positions 3 et 4. L'aldéhyde réagit avec la diamine en une di-imine intermédiaire ($R-C=N-N=C-R$). Dans la deuxième étape, un réarrangement [3,3]-sigmatrope a lieu entre les deux. L'ajout d'acide chlorhydrique conduit à la fermeture du cycle et à la perte d'une molécule ammoniacque pour former le pyrrole. Le mécanisme a été développé par *Robinson*. Dans une version, le propionaldéhyde est d'abord traité avec de l'hydrazine, puis avec du chlorure de benzoyle à haute température, la réaction est assistée par irradiation micro-ondes (Schéma. II. 13)[35].

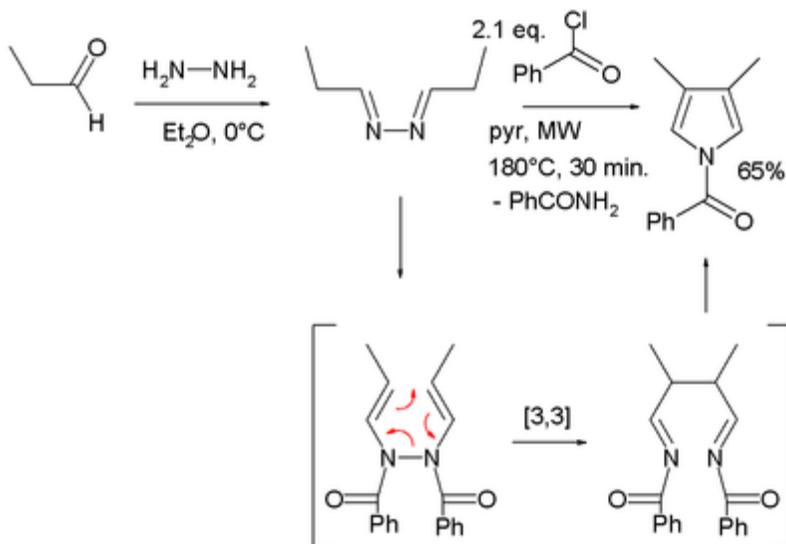


Schéma. II. 13. Synthèse de Piloty-Robinson de pyrrole

II. 2. & Synthèse de pyrrole basé sur la réaction de cycloaddition

Les pyrroles substitués peuvent être obtenus à partir de la réaction de *Münchnones* (1,3-oxazolium-5-oxide; 1,3-oxazolium-5-olate; anhydro-5-hydroxy-1,3-oxazolium hydroxide; 5-hydroxy-1,3-oxazolium hydroxide, innersalt; oxido-oxazolium) avec les alcynes. Le mécanisme de cette réaction implique une cycloaddition 1,3-dipolaire suivie d'une élimination d'un dioxyde de carbone par un processus de Diels – Alder. Des réactions similaires peuvent être effectuées en utilisant des azalactones (schéma. II. 14).

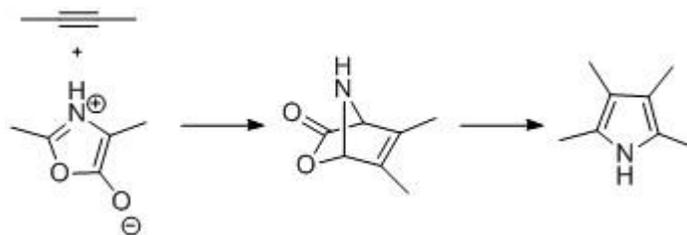


Schéma. II. 14. Synthèse de pyrrole basée sur la réaction de cycloaddition

Les pyrroles peuvent aussi être préparés par cyclisation catalysée par l'argent entre les alcynes avec des isonitriles, où R2 est un groupe attracteur d'électrons, et R1 est un alcane, un groupe aryle ou un ester. Des exemples d'alcynes disubstitués se sont également avérés former le pyrrole souhaité avec un rendement considérable (schéma. II. 15). Il est proposé que la réaction se déroule via un l'intermédiaire d'acétylure d'argent. Cette méthode est analogue à la chimie des clics entre les azides et les alcynes utilisée pour former des azoles.

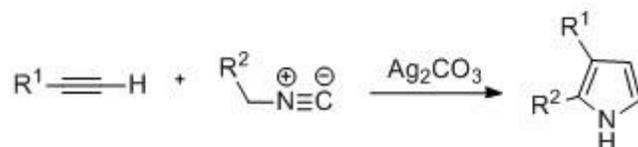


Schéma. II. 15. Synthèse de pyrrole par cycloaddition (alcyne-isonitrile)

II. 2. 9. Synthèse de pyrrole par décarboxylation de mucicate d'ammonium

Une voie de synthèse du pyrrole implique la décarboxylation du mucicate d'ammonium, le sel d'ammonium de l'acide mucique. Le sel est généralement chauffé dans un appareil de distillation avec du glycérol comme solvant (Schéma. II. 16)[36].

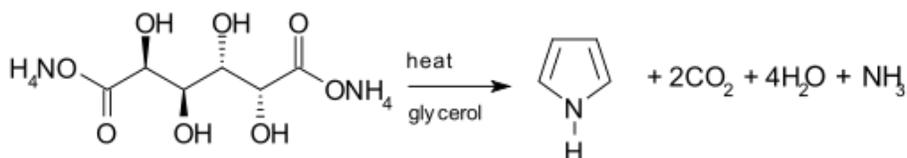


Schéma. II. 16. Synthèse de pyrrole par décarboxylation de mucicate d'ammonium

II. 2. 10. Autres méthodes de synthèse de pyrrole

Une condensation simple et économique de 2,5-diméthoxytétrahydrofurane avec divers amides aromatiques primaires en présence d'un équivalent de chlorure de thionyle ou d'amines et de sulfonamides dans l'eau en présence d'une quantité catalytique de chlorure de fer (III) a conduit à la formation de pyrroles N-substitués dans des conditions de réaction douces avec de bons rendements (Schéma. II.17)[37, 38].

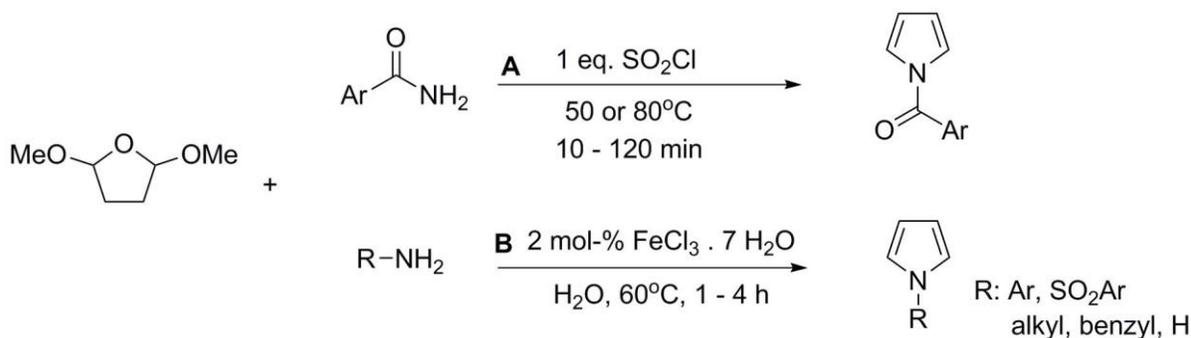


Schéma. II. 17. Synthèse de pyrroles N-substitués à partir de 2,5-diméthoxytétrahydrofurane.

Une autre approche intéressante pour la synthèse des pyrrole polysubstitués consiste à faire réagir des 1-sulfonyl-1,2,3-triazoles avec des allènes en présence d'un catalyseur au nickel (0) comme décrit par Miura *et al* [39] (schéma. II. 18. A).

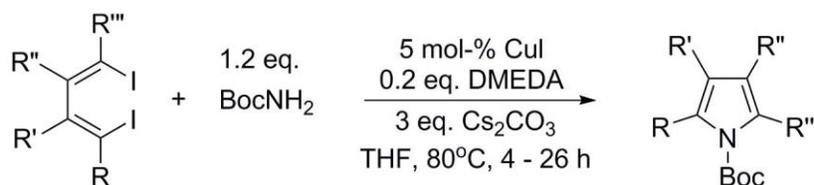


Figure. II. 19. Synthèse de pyrroles par réaction de catalyse Cu de 1,4-dihalogéno-1,3 diènes.

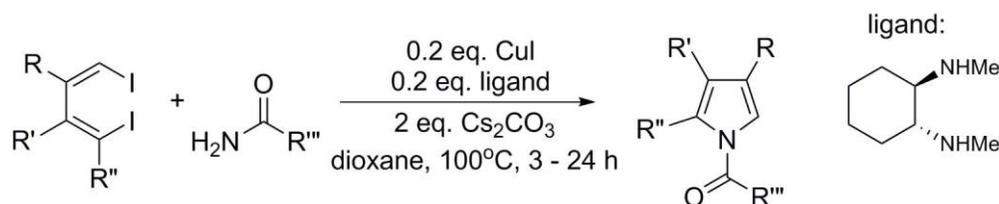


Figure. II. 20. Synthèse de pyrroles par double alcénylation catalysée par le cuivre d'amides.

De nouvelles approches pour obtenir des pyrroles substitués ont été développées basées sur élimination des azotures de vinyle avec des esters et / ou des aldéhydes, comme présenté sur le (schéma. II. 21), assurant de bons rendements dans des conditions douces, neutres et très simples (schéma. II. 21. A, schéma. II. 21. B et schéma. II. 21. C)[45-49].

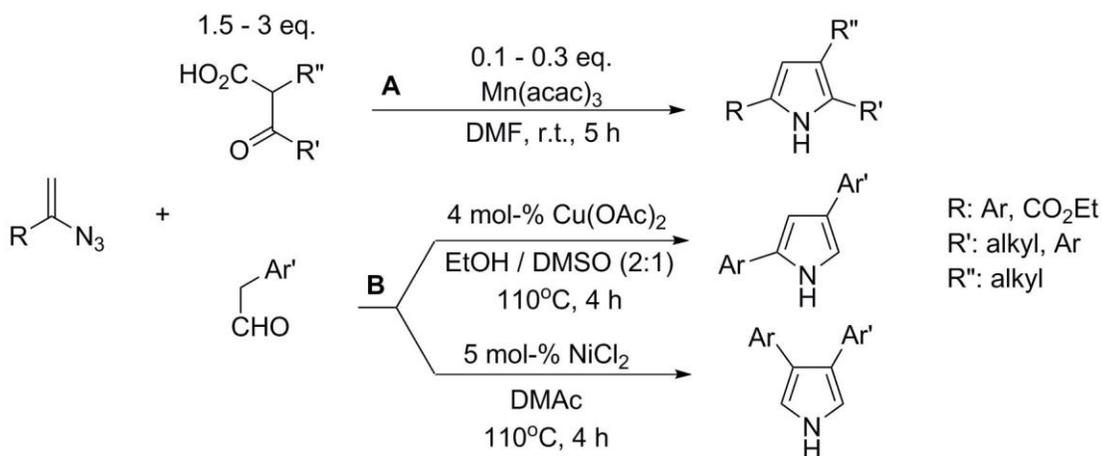


Schéma. II. 21. Synthèse de pyrroles substitués par élimination d'azotures de vinyle avec des esters et / ou des aldéhydes.

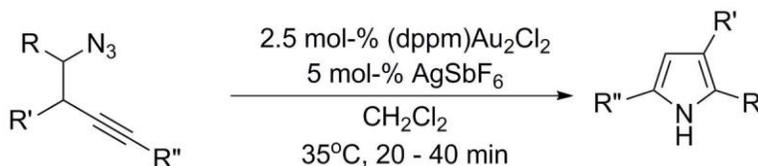


Schéma. II. 21. A. Synthèse de pyrroles substitués par élimination d'azotures

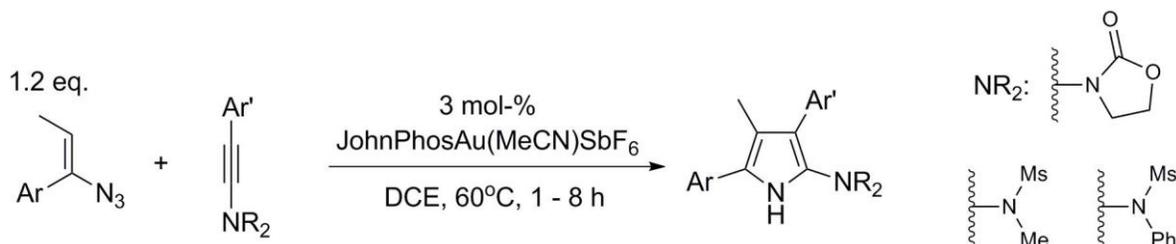


Schéma. II. 21. B. Synthèse de pyrroles substitués par élimination d'azotures

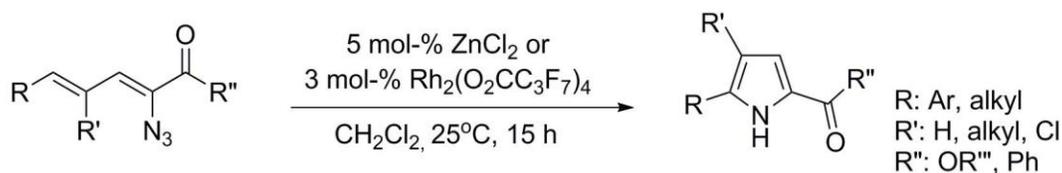


Schéma. II. 21. C. Synthèse de pyrroles substitués par élimination d'azotures

Divers pyrroles polysubstitués sont facilement accessibles à partir d'acétylènes et d'alcyne interagissant avec les composés azotés correspondants en une seule étape et de manière hautement régiosélective (Schéma. II. 22, 23 et 24) [50-52].

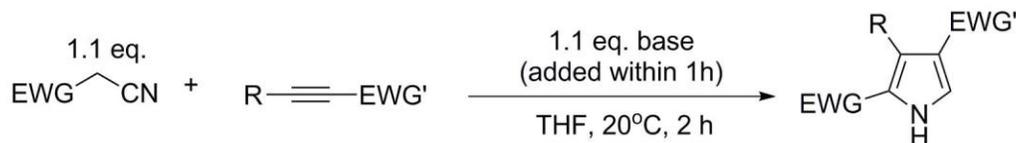


Schéma. II. 22. Synthèse en une étape de pyrroles polysubstitués.

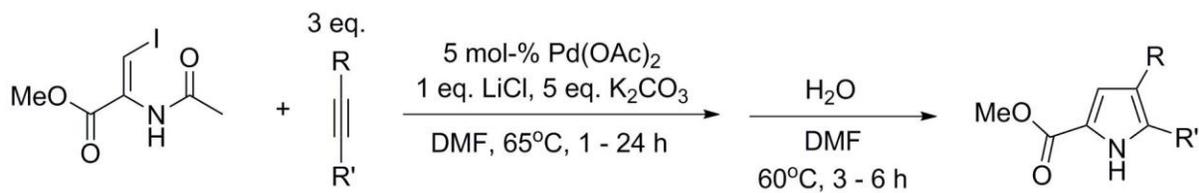


Schéma. II. 23. Synthèse de pyrroles polysubstitués

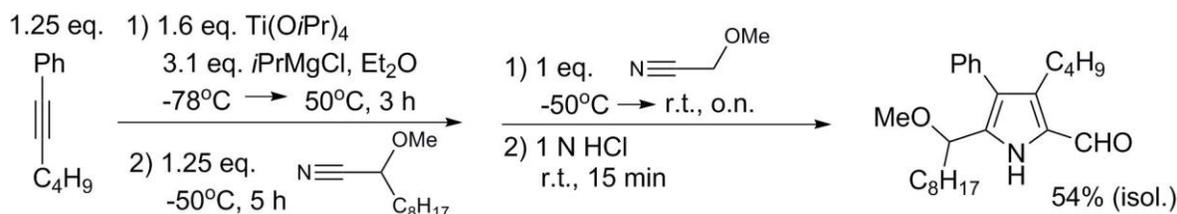


Schéma. II. 24. Synthèse de pyrroles polysubstitués

Récemment, d'autres auteurs ont obtenu des pyrroles substitués avec de bons rendements, en utilisant des réactions catalysées par l'or de 2H-azirines avec des ynamides, et la cyclisation d' α -amino cétones avec des alcyne (Schéma. II. 25 et 26) [53, 54].

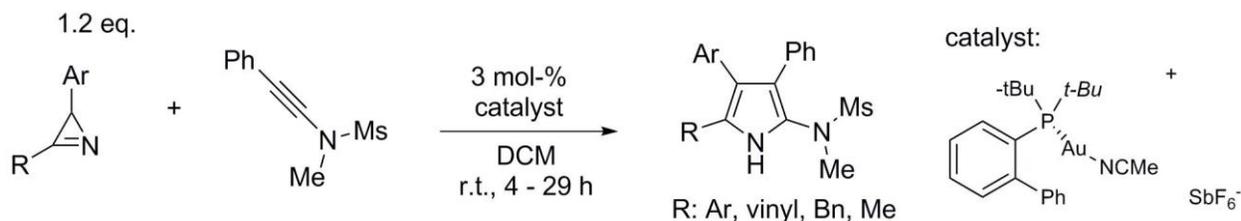


Schéma. II. 25. Synthèse de pyrroles par des réactions catalysées par l'or de 2H-azirines avec des ynamides.

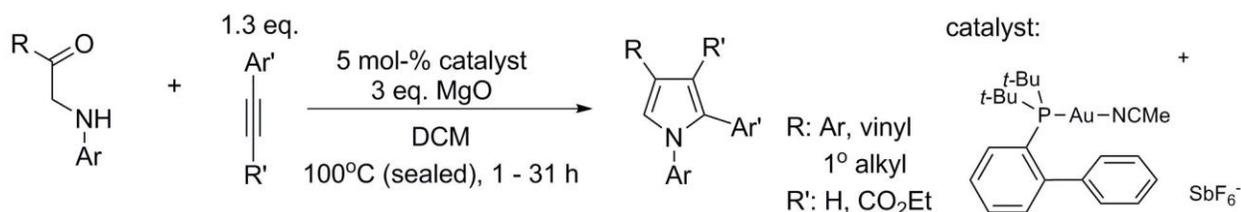


Schéma. II. 26. Synthèse des pyrroles par cyclisation des α -amino cétones avec des alcynes.

Une autre préparation de dérivés de pyrrole a été rapportée, consistant en une condensation de propargyl amines avec de l'éther vinylique sous irradiation micro-ondes avec de bons rendements (Schéma. II. 27) [55].

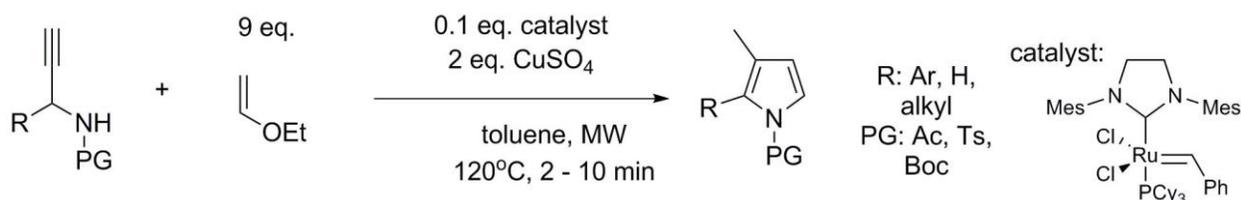


Schéma. II. 27. Synthèse de dérivés de pyrrole par condensation de propargylamines avec de l'éthylvinyléther sous irradiation micro-ondes.

Une autre formation de 2-acylpyrroles favorisée par micro-ondes avec de bons rendements est la cyclisation des radicaux iminyle, terminée par piégeage avec TEMPO, offrant des adduits fonctionnalisés sans utiliser de réactifs toxiques et dangereux et utilisant des alcynes comme accepteurs de radicaux (Schéma. II. 28) [56].

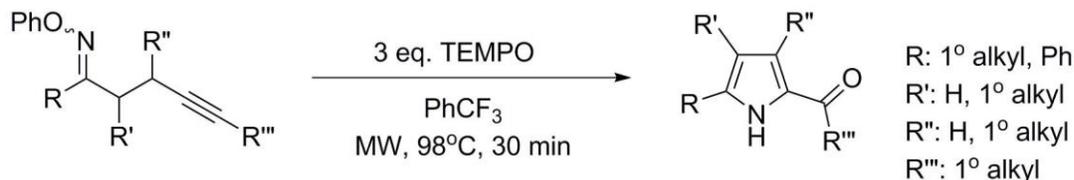


Schéma. II. 28. Formation favorisée par micro-ondes de 2-acylpyrroles par cyclisations radicalaires d'iminyne.

AussiZheng *et al* et Gao *et al* ont synthétisé des pyrroles polysubstitués par formation de liaisons C-C et C-N à partir de N-homo allylicamines avec des acides arylboroniques et des

phénylacétaldéhydes avec des amines primaires, comme le montrent (Schéma. II. 29. A et B) [57, 58].

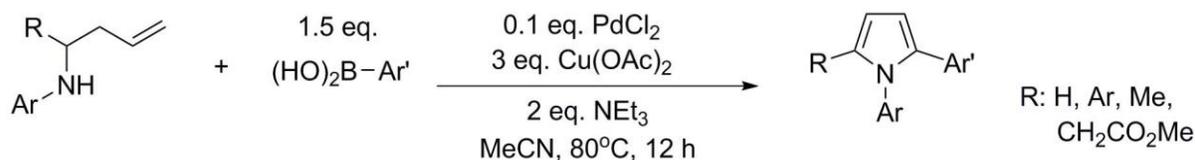


Schéma. II. 29. A. Synthèse de pyrroles polysubstitués à partir de N-homo allylicamines avec des acides arylboroniques.

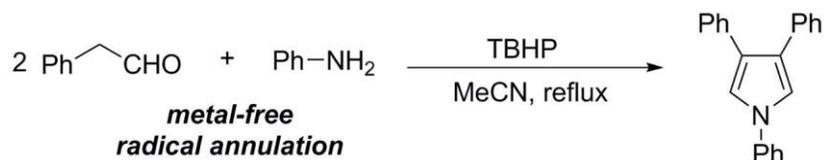


Schéma. II. 29. B. Synthèse de pyrroles polysubstitués à partir de phénylacétaldéhydes avec des amines primaires.

Une autre méthode consiste à synthétiser des dérivés de pyrrole par réaction de *Diels-Alder* qui permet d'obtenir des N-arylpyrroles à partir d'esters 1,3-diénylboroniques avec des nitrosoarènes avec d'excellents rendements (Schéma. II. 30) [59].

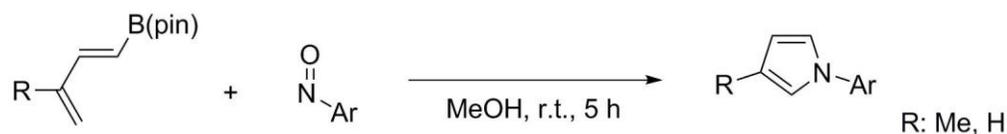


Schéma. II. 30. Synthèse de N-arylpyrroles à partir d'esters 1,3-diénylboroniques avec des nitrosoarènes.

Récemment *Bayat et al* ont décrit de nouveaux dérivés hétérocycliques fusionnés de pyrrole contenant de la fraction cyanoacétonitrile ou acétonitrile en position (3) par une réaction à plusieurs composants en un seul étape avec de bons rendements (Schéma. II. 31) [60].

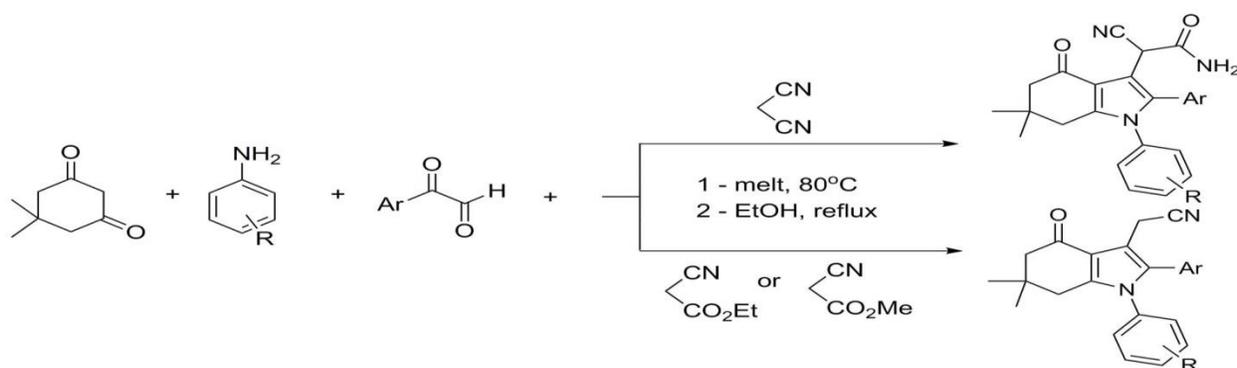


Figure. II. 31. Synthèse de dérivés hétérocycliques de pyrrole par réaction multi composante

Bunrit *et al* ont décrit une nouvelle méthode de synthèse des pyrroles 2-substitués avec de bons rendements avec uniquement de l'eau et de l'éthène comme produits secondaires en utilisant des catalyseurs Pd, Ru et Fe (Schéma. II. 32) [61].

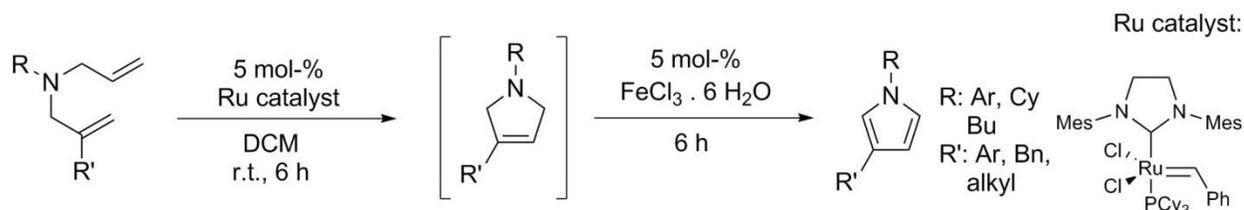


Schéma. II. 32. Synthèse de pyrroles 2-substitués en utilisant un catalyseur Pd, Ru et Fe.

II. 3. Réactions et réactivité

En raison de son caractère aromatique, le pyrrole est difficile à hydrogéner, ne réagit pas facilement en tant que diène selon les réactions *Diels-Alder* et ne subit pas les réactions d'additions électrophiles comme les oléfines habituelles. Sa réactivité est similaire à celle du benzène et de l'aniline. En effet, le pyrrole peut facilement être alkylé et acylé. Dans des conditions acides, les pyrroles se polymérisent facilement, et ainsi de nombreux réactifs électrophiles qui sont utilisés dans la chimie du benzène ne sont pas applicables aux pyrroles. En revanche, les pyrroles substitués (y compris les pyrroles protégés) ont été utilisés dans de nombreuses transformations [9].

II. 3. 1. Réaction de pyrrole avec les électrophiles

Les pyrroles réagissent généralement avec les électrophiles en position α (C2 ou C5), en raison de la stabilité élevée de l'intermédiaire protoné (schéma. II. 33).

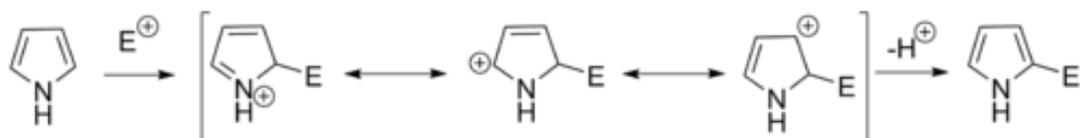


Schéma. II. 33. Substitution de pyrrole en position α

Les pyrroles réagissent facilement avec les agents de nitration (par exemple $\text{HNO}_3/\text{Ac}_2\text{O}$), de sulfonation (Py-SO_3) et d'halogénéation (par exemple NCS, NBS, Br_2 , SO_2Cl_2 et $\text{KI}/\text{H}_2\text{O}_2$). L'halogénéation fournit généralement des pyrroles polyhalogénés, mais une monohalogénéation peut être effectuée. Cela est typique pour les additions électrophiles aux pyrroles, l'halogénéation se produit généralement en position 2, mais peut également se produire en position 3 (position β). Il s'agit d'une méthode utile pour une fonctionnalisation supplémentaire de la position 3 généralement moins réactive.

II. 3. 1. 1. Acylation de pyrrole

L'acylation se produit généralement en position 2, grâce à l'utilisation de diverses méthodes. L'acylation avec des anhydrides d'acide et des chlorures d'acide peut se produire sans catalyseur ; aussi un acide de Lewis peut être utilisé. Les 2-acylpyrroles sont également obtenus par réaction avec des nitriles, par réaction de *Houben-Hoesch*. Les pyrroles carbaldéhydes peuvent également être formés par la réaction de *Vilsmeier-Haack*. La N-acylation du pyrrole simple ne se produit pas (Schéma. II. 34).

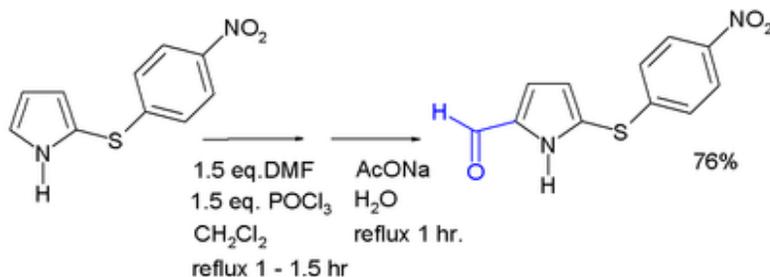


Schéma. II. 34. Acylation de pyrrole via la réaction *Vilsmeier-Haack*

II. 3. 1. 2. Alkylation de pyrrole

Alkylation électrophile du pyrrole simple est rare. L'alkylation pour former des énonés à C2 a été rapporté.

II. 3. 1. 3. Réaction de pyrrole déprotoné

Le proton de(NH) dans les pyrroles est modérément acide avec un pKa=6,5. Le pyrrole peut être déprotoné avec des bases fortes telles que le butyllithium et l'hydruide de sodium. L'anion résultant est nucléophile. Le traitement de cette base conjuguée avec un électrophile tel que l'iodométhane donne du N-méthylpyrrole. Le pyrrole N-métalé peut réagir avec les électrophiles aux positions N ou C, selon le métal de coordonné. Plus la liaison carbone-métal est ionique (comme avec Li, Na et K) et plus le solvant est solvaté en conduisant à la N-alkylation. Les organomagnésiens tels que Pyrr-MgX, conduisent à une alkylation en C (principalement C2), en raison d'un degré plus élevé de coordination avec l'atome d'azote. Dans le cas des pyrroles N-substitués, la métallation des carbones est plus facile. Les groupes alkyles peuvent être introduits sous forme d'électrophiles ou par des réactions de couplage croisé (Schéma. II. 35). La substitution en C3 peut être réalisée par l'utilisation de 3-bromopyrrole N-substitué, qui peut être synthétisé par bromation du N-silylpyrrole avec NBS.

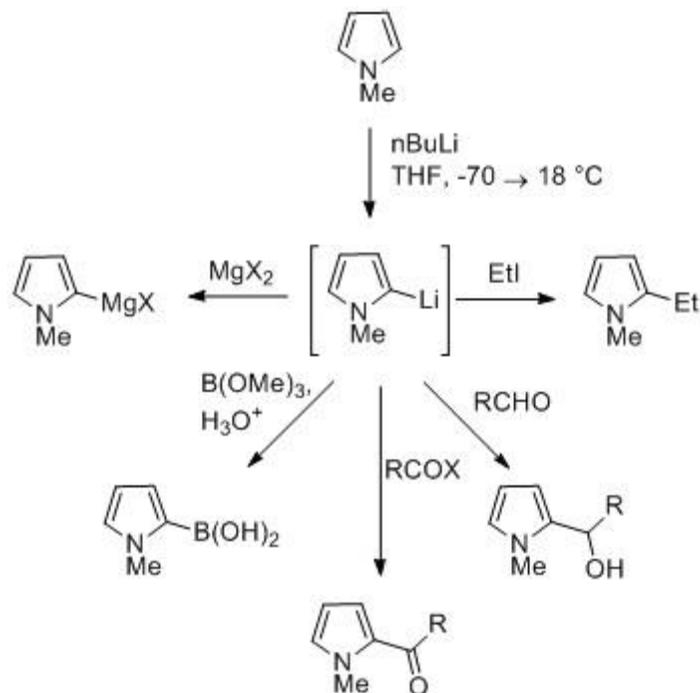


Schéma. II. 35. Alkylation par métallation de pyrrole

II. 3. 2. Réduction de pyrrole

Les pyrroles peuvent subir des réductions en pyrrolidines et en pyrrolines. Par exemple, la réduction de *Birch* des esters et amides de pyrrole produit des pyrrolines, la régiosélectivité dépendant de la position du groupe électroattracteur.

II. 3. 3. Réaction de cyclisation

Les pyrroles N-substitués peuvent subir des réactions de cycloaddition telles que les cyclisations [4 + 2], [2 + 2] et [2 + 1]. Des cyclisations de *Diels-Alder* peuvent se produire avec le pyrrole agissant comme un diène, notamment en présence d'un groupement électroattracteur sur l'azote. Les vinylpyrroles peuvent également agir comme des diènes (Schéma. II. 36).

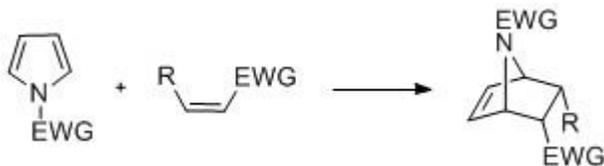


Schéma. II. 36. Cycloaddition de pyrrole

Les pyrroles peuvent réagir avec des carbènes, tels que le dichlorocarbène, selon une cycloaddition [2 + 1]. Avec le dichlorocarbène, un intermédiaire dichlorocyclopropane se forme, qui se décompose pour former la 3-chloropyridine (réarrangement *CiamicienDennstedt*) (Schéma II. 37)[62-64].

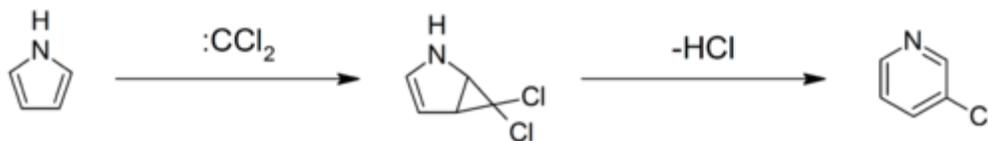


Schéma. II. 37. Cycloaddition de pyrrole avec les carbènes

II. 4. Utilisations commerciales des pyrroles

Le pyrrole est un intermédiaire intéressant utilisé dans la synthèse et l'élaboration de nombreuses molécules biologiquement actives tels que le médicament tolmétine (Fig. II. 38). Les polypyrroles ont une certaine valeur commerciale. Le N-méthylpyrrole est un précurseur de l'acide N-méthylpyrrolecarboxylique, un élément constitutif de la chimie pharmaceutique [7]. Les pyrroles sont également présents dans plusieurs médicaments, notamment l'atorvastatine, le kétorolac et le sunitinib. Les pyrroles sont utilisés comme pigments rouges et carmin résistants à la lumière [65, 66] (fig. II. 5).

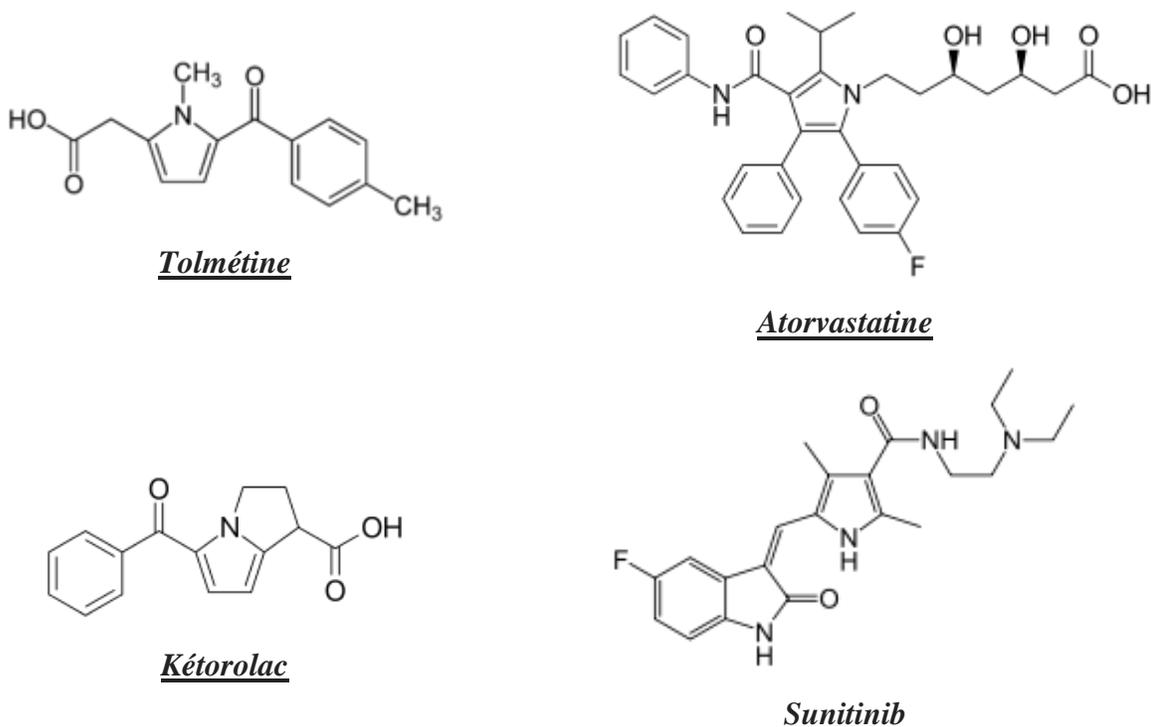


Figure. II. 5. Dérivés pyrroliques biologiquement actifs

II. 5. Application des pyrroles à l'inhibiteur de la corrosion

Au cours de ces dernières années les hétérocycles azotés à cinq chaînons ont été largement utilisés dans l'inhibition de la corrosion des métaux en milieu acide [67, 68]. Ces molécules sont promises d'être de bons inhibiteurs de la corrosion, notamment celles qui contiennent le motif pyrrolique ont montrés des propriétés inhibitrices très importantes vis-à-vis de la corrosion des métaux en milieu acide. Ces composés peuvent également être employés pour

contrôler ou même réduire la corrosion et la dissolution de certain métal dans les solutions acides agressives, plus particulièrement la corrosion des aciers dans les milieux acides chlorhydrique. Généralement, ces molécules sont fortement adsorbées à la surface du métal en diminuant la vitesse de la corrosion. L'efficacité inhibitrice de la corrosion de quelques composés organiques hétérocycliques de type pyrrole a été rapportée dans la littérature, par exemple, le 1-phenyl-1H-pyrrole-2,5-dione (**PPD**) et le 1-(4-methylphenyl)-1H-pyrrole-2,5-dione (**MPPD**) ont été étudiée par A. Zarrouk *et al*; ces chercheurs montrent que cette classe de composés organiques possèdent un pouvoir inhibiteur très important vis-à-vis de la corrosion de l'acier au carbone dans l'acide chlorhydrique. L'efficacité inhibitrice augmente avec la concentration des inhibiteurs pour atteindre 97% et 94% à 10^{-3} M pour (**PPD**) et (**MPPD**), respectivement (Fig. II. 39) [69]. Les pyrroles sont chimiquement adsorbés sur la surface de l'acier selon l'isotherme d'adsorption de *Langmuir*. Le pouvoir inhibiteur d'autres dérivés de pyrrole, à savoir, 2,5-difuryl-N-méthylpyrrole (**B1**) sur l'inhibition de la corrosion de l'acier en milieu acide HCl 1 M, a été étudiée par O. Krimea *et al* [70]. Cette molécule inhibe la corrosion de l'acier en milieu acide chlorhydrique, même à faible concentration. Ce pyrrole (**B1**) présente une meilleure efficacité inhibitrice, de l'ordre de 87% pour la concentration 10^{-3} M à $T=35^{\circ}\text{C}$ en milieu acide chlorhydrique. Le (**B1**) agit par adsorption à la surface de l'acier selon l'isotherme d'adsorption de *Langmuir*. Les valeurs de ΔG_{ads} calculées montrent que cette molécule implique une adsorption chimique sur la surface métallique (Fig. II. 6).

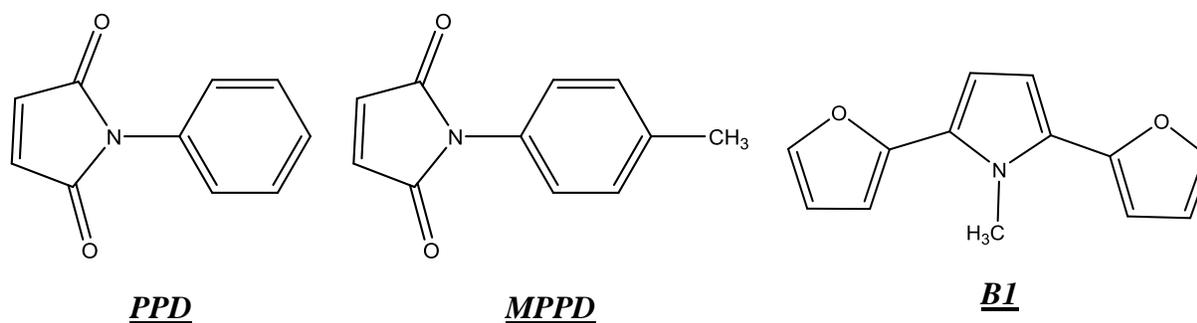


Figure. II.6. Quelques hétérocycles de pyrrole inhibiteurs de corrosion

II. 6. Conclusion

Le présent travail est porté sur la synthèse et l'étude théorique de la corrosion de l'acier par des hétérocycles pyrroliques. Ce type d'hétérocycle a été synthétisé par la méthode de *Knorr* entre un α -amino cétone ou d'un α -amino- β -cétoster avec un dérivé méthylène activé. La méthode de synthèse des pyrroles décrite plus haut est simple pour être appliquée à la préparation des quantités suffisantes de composés organiques qui peuvent être testés en tant qu'inhibiteurs de corrosion de l'acier dans la solution HCl 1M dans la suite de ce travail.

References bibliographiques

- [1]. William M. Haynes (2016). *CRC Handbook of Chemistry and Physics* (97th ed.). Boca Raton: CRC Press. pp. 3–478. ISBN 978-1-4987-5429-3.
- [2]. Loudon, Marc G. (2002). "Chemistry of Naphthalene and the Aromatic Heterocycles". *Organic Chemistry* (4th ed.). New York: Oxford University Press. pp. 1135–1136. ISBN 978-0-19-511999-2.
- [3]. Cox, Michael; Lehninger, Albert L.; Nelson, David R. (2000). *Lehninger Principles of Biochemistry*. New York: Worth Publishers. ISBN 978-1-57259-153-0.
- [4]. Jusélius, Jonas; Sundholm, Dage (2000). "The aromatic pathways of porphins, chlorins and bacteriochlorins". *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2** (10): 2145–2151. doi:10.1039/b000260g.
- [5]. Armarego, Wilfred L. F.; Chai, Christina L. L. (2003). *Purification of Laboratory Chemicals* (5th ed.). Elsevier. p. 346.
- [6]. Runge, F. F. (1834). "Uebereinige Produkte der Steinkohlendestillation" [On some products of coal distillation]. *Annalen der Physik und Chemie.* **31**: 65–78. See especially pages 67–68, where Runge names the compound Pyrrol (fire oil) or Rothöl (red oil).
- [7]. Harreus, Albrecht Ludwig. "Pyrrole". *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*. Weinheim: Wiley-VCH. doi:10.1002/14356007.a22-453.
- [8]. Fowles, Jefferson; Bates, Michael; Noiton, Dominique (March 2000). "The Chemical Constituents in Cigarettes and Cigarette Smoke: Priorities for Harm Reduction" (PDF). *Porirua, New Zealand*: New Zealand Ministry of Health. pp. 20, 49–65. Retrieved 2012-09-23.
- [9]. Lubell, W.; Saint-Cyr, D.; Dufour-Gallant, J.; Hopewell, R.; Boutard, N.; Kassem, T.; Dörr, A.; Zelli, R. (2013). "1H-Pyrroles (Update 2013)". *Science of Synthesis.* **2013** (1): 157–388.
- [10]. Hantzsch, A. (1890). "Neue Bildungsweise von Pyrrolderivaten" [New methods of forming pyrrole derivatives]. *Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft.* **23**: 1474–1476. doi:10.1002/cber.189002301243.
- [11]. Feist, Franz (1902). "Studien in der Furan- und Pyrrol-Gruppe" [Studies in the furan and pyrrole groups]. *Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft.* **35** (2): 1537–1544. doi:10.1002/cber.19020350263.
- [12]. Li, J.J. *Name Reactions*; 4th ed.; Springer-Verlag: Berlin, Germany, 2009; p. 276.
- [13]. Wang, Zerong. *Comprehensive Organic Name Reactions and Reagents, 3 Volume Set*; John Wiley & Sons, Hoboken, New Jersey, 2009; pp. 1326-1327.

- [14]. Knorr, Ludwig (1884). "Synthese von Pyrrolderivaten" [Synthesis of pyrrole derivatives]. *Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft*. **17** (2): 1635–1642. doi:10.1002/cber.18840170220.
- [15]. Knorr, L. (1886). "Synthetische Versuche mit dem Acetessigester" [Synthesis experiments with the [ethyl] ester of acetoacetic acid]. *Annalen der Chemie*. **236** (3): 290–332. doi:10.1002/jlac.18862360303.
- [16]. Knorr, L.; Lange, H. (1902). "Ueber die Bildung von Pyrrolderivaten aus Isonitrosoketonen" [On the formation of pyrrole derivatives from isonitrosoketones]. *Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft*. **35** (3): 2998–3008. doi:10.1002/cber.19020350392.
- [17]. Corwin, Alsoph Henry (1950). "Chapter 6: The Chemistry of Pyrrole and its Derivatives". In Elderfield, Robert Cooley (ed.). *Heterocyclic Compounds*. **1**. New York, NY: Wiley. p. 287.
- [18]. Paal, C. (1884), "Ueber die Derivate des Acetophenonacetessigesters und des Acetylacetessigesters", *Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft*, **17** (2): 2756–2767, doi:10.1002/cber.188401702228
- [19]. Knorr, Ludwig (1884), "Synthese von Furfuranderivaten aus dem Diacetbernsteinsäureester" [Synthesis of furan derivatives from the [diethyl] ester of 2,3-diacetyl-succinic acid], *Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft*, **17** (2): 2863–2870, doi:10.1002/cber.188401702254.
- [20]. B.K. Banik, I. Banik, M. Renteria, S.K. Dasgupta, A straightforward highly efficient Paal–Knorr synthesis of pyrroles, *Tetrahedron letters*, **46**, 15, 2005, 2643-2645.
- [21]. L. Gao, L. Bing, Z. Zhang, H. Kecheng, H. Xiao-yun, K. Deng, Efficient synthesis of N-substituted pyrroles catalyzed by a novel an organiceinorganic hybrid solid acid catalyst, *Journal of Organometallic Chemistry*, **735**, 2013, 26-31.
- [22]. K. Aghapoor, L. Ebadi-Nia, F. Mohsenzadeh, M.M. Morad, Y. Balavar, H.R. Darabi, Silica-supported bismuth(III) chloride as a new recyclable heterogeneouse catalyst for the Paal–Knorr pyrrole synthesis, *Journal of Organometallic Chemistry*, **708-709**, 2012, 25-30.
- [23]. J. Chen, H. Wu, Z. Zheng, C. Jin, X. Zhang, W. Su, An approach to the Paal–Knorr pyrroles synthesis catalyzed by Sc(OTf)₃ under solvent-free conditions, *Tetrahedron Letters*, **47**, 2006, 5383-5387.

- [24]. A. Rahmatpour, *Polystyrene-supported GaCl₃ as a highly efficient and recyclable heterogeneous Lewis acid catalyst for one-pot synthesis of N-substituted pyrroles*, *Journal of Organometallic Chemistry*, 712, 2012, 15-19.
- [25]. B. Wang, Y. Gu, C. Luo, T. Yang, L. Yang, J. Suo, *Pyrrole synthesis in ionic liquids by Paal–Knorr condensation under mild conditions*, *Tetrahedron letters*, 45, 2004, 3417-3419.
- [26]. D. Akbaşlar, O. Demirkol, S. Giray, *Paal-Knorr Pyr-ole Synthesis in Water*, *Synthetic Communications: An International Journal for Rapid Communication of Synthetic Organic Chemistry*, 44, 9, 2014, 1323-1332.
- [27]. S. Handy, K. Lavender, *Organic synthesis in deep eutectic solvents: Paal–Knorr reactions*, *Chemin-form*, 44, 47, 2013.
- [28]. X. Zhang, G. Weng, Y. Zhang, P. Li, *Unique chem-oselective Paal-Knorr reaction catalyzed by MgI₂ etherate under solvent-free conditions*, *Tetrahedron*, 71, 2015, 2595-2602.FDF
- [29]. G.E. Veitch, K.L. Bridgwood, K. Rands-Trevor, S.V. Ley, *Magnesium Nitride as a Convenient Source of Ammonia: Preparation of Pyrroles*, *Synlett*, 2008, 2597-2600.
- [30]. Van Leusen, Daan; Oldenzel, Otto; Van Leusen, Albert (1977). "Chemistry of sulfonylmethyl isocyanides. 13. A general one-step synthesis of nitriles from ketones using tosylmethyl isocyanide. Introduction of a one-carbon unit ". *J. Org. Chem. American Chemical Society*. **42** (19): 3114–3118. doi:10.1021/jo00439a002.
- [31]. Li, Jie Jack (2013). *Heterocyclic Chemistry in Drug Discovery*. New York:Wiley. ISBN 9781118354421.
- [32]. Piloty, Oskar (1910). "Synthese von Pyrrol derivaten: Pyrrole aus Succinyl oder n steinsäure ester, Pyrrole aus Azinen" [*Synthesis of pyrrole derivatives: pyrrole from diethyl succinyl succinate, pyrrole from azines*]. *Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft* . **43** (1): 489–498. doi:10.1002/cber.19100430182.
- [33]. Robinson, Gertrude Maud; Robinson, Robert (1918). "LIV.—A new synthesis of tetraphenylpyrrole". *J. Chem. Soc.* **113**: 639–645. doi:10.1039/CT9181300639.
- [34]. Jump up to:^{a b} Milgram, Benjamin C.; Eskildsen, Katrine; Richter, Steven M.; Scheidt, W. Robert; Scheidt, Karl A. (2007). "Microwave-Assisted Piloty–Robinson Synthesis of 3,4-Disubstituted Pyrroles" (Note). *J. Org. Chem.* **72** (10): 3941–3944 . doi :10.1021 /jo070389+ . PMC 1939979. PMID 17432915.

- [35]. Milgram, Benjamin C. ;Eskildsen ,Ktrine ;Richter,Steven M.. Scheidt, W .Robert ; Scheidt, Karl A.(2007) " Microwave-Assisted Piloty-Robinson Synthesis of 3,4-Disubstituted Pyrroles " (Note) .J.Chem.Soc.113 :639-645.doi10.1039/CT9181300639.
- [36]. Vogel (1956). Practical Organic Chemistry. p. 837.
- [37]. A.R. Ekkati, D.K. Bates, A Convenient Synthesis of N-Acylpyrroles from Primary Aromatic Amides, *Synthesis*, 2003, 1959-1961.
- [38]. N. Azizi, A. Khajeh-Amiri, H. Ghafuri, M. Bol-ourchian, M.R. Saidi, Iron-Catalyzed Inexpensive and Practical Synthesis of N-Substituted Pyrroles in Water, *Synlett*, 2009, 2245-2248.
- [39]. T. Miura, K. Hiraga, T. Biyajima, T. Nakamuro, M. Murakami, Regiocontrolled Synthesis of Polysubstituted Pyrroles Starting from Terminal Alkynes, Sulfonyl Azides, and Allenes, *Org. Lett.*, 15, 2013, 3298-3301.
- [40]. X. Lei, L. Li, Y.-P. He, Y. Tang, Rhodium(II)-Catalyzed Formal [3 + 2] Cycloaddition of N-Sulfonyl-1,2,3-triazoles with Isoxazoles: Entry to Polysubstituted 3-Aminopyrroles, *Org. Lett.*, 17, 2015, 5224-5227.
- [41]. S. Rajasekar, P. Anbarasan, Rhodium-Catalyzed Transannulation of 1,2,3-Triazoles to Polysubstituted Pyrroles, *J. Org. Chem.*, 79, 17, 2014, 8428-8434.
- [42]. C.E. Kim, S. Park, D. Eom, B. Seo, P.H. Lee, Synthesis of Pyrroles from Terminal Alkynes, N-Sulfonyl Azides, and Alkenyl Alkyl Ethers through 1-Sulfonyl-1,2,3-triazoles, *Org. Lett.*, 16, 2014, 1900-1903.
- [43]. R. Martín, C.H. Larsen, A. Cuenca, S.L. Buchwald, Cu-Catalyzed Tandem C-N Bond Formation for the Synthesis of Pyrroles and Heteroarylpyrroles, *Org. Lett.*, 9, 2007, 3379-3382.
- [44]. X. Yuan, X. Xu, X. Zhou, J. Yuan, L. Mai, Y. Li, Copper-Catalyzed Double N-Alkenylation of Amides: An Efficient Synthesis of Di- or Trisubstituted N-Acylpyrroles, *J. Org. Chem.*, 72, 2007, 1510-1513.
- [45]. E.P.J. Ng, Y.F. Wang, S. Chiba, Manganese(III)-Catalyzed Formal [3+2] Annulation of Vinyl Azides and β -Keto Acids for Synthesis of Pyrroles., *Synlett*, 2011, 783-786.
- [46]. F. Chen, T. Shen, Y. Cui, N. Jiao, 2,4- vs 3,4-Disubstituted Pyrrole Synthesis Switched by Copper and Nickel Catalysts, *Org. Lett.*, 14, 2012, 4926-4929.
- [47]. D.J. Gorin, N.R. Davis, F.D. Toste, Gold(I)-Catalyzed Intramolecular Acetylenic Schmidt Reaction, *J. Am. Chem. Soc.*, 127, 2005, 11260-11261.

- [48]. Y. Wu, L. Zhu, Y. Yu, X. Luo, X. Huang, Polysubstituted 2-Aminopyrrole Synthesis via Gold-Catalyzed Intermolecular Nitrene Transfer from Vinyl Azide to Ynamide: Reaction Scope and Mechanistic Insights, *J. Org. Chem.*, 80, 2015, 11407-11416.
- [49]. H. Dong, M. Shen, J.E. Redford, B.J. Stokes, A.L. Pumphrey, T.G. Driver, Transition Metal-Catalyzed Synthesis of Pyrroles from Dienyl Azides, *Org. Lett.*, 9, 2007, 5191-5194.
- [50]. O.V. Larionov, A. de Meijere, Versatile Direct Synthesis of Oligosubstituted Pyrroles by Cycloaddition of α -Metalated Isocyanides to Acetylenes, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 44, 2005, 5664-5667.
- [51]. M.L. Crawley, I. Goljer, D.J. Jenkins, J.F. Mehlmann, L. Nogle, R. Dooley, P.E. Mahaney, Regioselective Synthesis of Substituted Pyrroles: Efficient Palladium-Catalyzed Cyclization of Internal Alkynes and 2-Amino-3-iodoacrylate Derivatives, *Org. Lett.*, 8, 2006, 5837-5840.
- [52]. D. Suzuki, Y. Nobe, R. Tanaka, Y. Takayama, F. Sato, H. Urabe, Facile Preparation of Various Heteroaromatic Compounds via Azatitanacyclopentadiene Intermediates, *J. Am. Chem. Soc.*, 127, 2005, 7474-7479.
- [53]. L. Zhu, Y. Yu, Z. Mao, X. Huang, Gold-Catalyzed Intermolecular Nitrene Transfer from 2H-Azirines to Ynamides: A Direct Approach to Polysubstituted Pyrroles, *Org. Lett.*, 17, 2015, 30-33.
- [54]. X. Li, M. Chen, X. Xie, N. Sun, S. Li, Y. Liu, Synthesis of Multiple-Substituted Pyrroles via Gold(I)-Catalyzed Hydroamination/Cyclization Cascade., *Org. Lett.*, 17, 2015, 2984-2987.
- [55]. H. Chachignon, N. Scalacci, E. Petricci, D. Castagnolo, Synthesis of 1,2,3-Substituted Pyrroles from Propargylamines via a One-Pot Tandem Enyne Cross Metathesis-Cyclization Reaction, *J. Org. Chem.*, 80, 2015, 5287-5295.
- [56]. Y. Cai, A. Jalan, A. R. Kubosumi, S. L. Castle, Microwave-Promoted Tin-Free Iminyl Radical Cyclization with TEMPO Trapping: A Practical Synthesis of 2-Acylpyrroles, *Org. Lett.*, 17, 2015, 488-491.A
- [57]. J. Zheng, L. Huang, C. Huang, W. Wu, H. Jiang, Copper-Catalyzed Synthesis of Substituted Quinolines via C-N Coupling/Condensation from ortho-Acylanilines and Alkenyl Iodides, *J. Org. Chem.*, 80, 2015, 1235-1242.
- [58]. Y. Gao, C. Hu, J. P. Wan, C. Wen, Metal-free cascade reactions of aldehydes and primary amines for the synthesis of 1,3,4-trisubstituted pyrroles, *Tetrahedron Letters*, 57, 2016, 4854-4857.

- [59]. L. Eberlin, B. Carboni, A. Whiting, Regioisomeric and Substituent Effects upon the Outcome of the Reaction of 1-Borodienes with Nitrosoarene Compounds, *J. Org. Chem.*, 80, 13, 2015, 6574-6583.
- [60]. M. Bayat, S. Nasri, B. Notash, Synthesis of new 3-cyanoacetamide pyrrole and 3-acetonitrile pyrrole derivatives, *Tetrahedron*, 73, 11, 2017, 1522-1527.
- [61]. A. Bunrit, S. Sawadjoon, S. Tšupova, P.J.R. Sjöberg, J.S.M. Samec, A General Route to β -Substituted Pyrroles by Transition-Metal Catalysis, *J. Org. Chem.*, 81, 2016, 1450-1460.
- [62]. Ciamician, G. L.; Dennstedt, M. (1881). "Ueber die Einwirkung des Chloroforms auf die Kaliumverbindung Pyrrols" [On the reaction of chloroform with the potassium compound of pyrrole]. *Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft*. **14**: 1153–1162. doi:10.1002/cber.188101401240.
- [63]. Corwin, Alsoph Henry (1950). Elderfield, Robert Cooley (ed.). *Heterocyclic Compounds*. **1**. New York, NY: Wiley. p. 309.
- [64]. Mosher, H. S. (1950). Elderfield, Robert Cooley (ed.). *Heterocyclic Compounds*. **1**. New York, NY: Wiley. p. 475.
- [65]. DPPPigments, Diketopyrrolopyrrole Pigments, DPP Pigments Wholesaler, Diketopyrrolopyrrole Pigments Suppliers". dyes-pigments.standardcon.com.
- [66]. Kaur, Matinder; Choi, Dong Hoon (2015). "Diketopyrrolopyrrole: brilliant red pigment dye-based fluorescent probes and their applications". *Chemical Society Reviews*. **44**: 58–77. doi:10.1039/C4CS00248B.
- [67]. C. M. Fernandes, L. X. Alvarez, N. E. dos Santos, A. Barriosa, E. Ariel Ponzio, *Corrosion Science*, <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2019.01.019>.
- [68]. Q. Ma, S. Qi, X. He, Y. Tang, G. Lu, *Corrosion Science*, <http://dx.doi.org/10.1016/j.corsci.2017.09.025>.
- [69]. Zarrouk, B. Hammouti, T. Lakhlifi, M. Traisnel, H. Vezin, F. Bentiss ; New 1H-pyrrole-2,5-dione derivatives as efficient organic inhibitors of carbon steel corrosion in hydrochloric acid medium: Electrochemical, XPS and DFT studies; *Corrosion Science*, DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.corsci.2014.10.052>.
- [70]. O. Krim, M. Bouachrine, B. Hammouti, A. Elidrissi, M. Hamidi; 2,5-Difuryl-N-Methylpyrrole as Corrosion Inhibitor for Steel in 1 M HCl, *Portugaliae Electrochimica Acta* 26 (2008) 283-289.

CHAPITRE III

*Synthèse et Etude théorique des
dérivés de pyrroles comme
inhibiteur de corrosion*

III. INTRODUCTION

III. 1. Description générale de la réaction de Knorr

Dans le présent travail nous nous sommes intéressés à la synthèse et l'évaluation théorique de l'inhibition de la corrosion par des hétérocycles à cinq chaînons ; à savoir les dérivés de pyrroles polysubstitués. Pour ce faire ; nous avons mis en point la réaction de *Knorr* pour la préparation des dérivés pyrroliques. Cette synthèse consiste à faire réagir un α -aminocétone ou d'un α -amino- β -cétoester avec un dérivé méthylène activé [1-3]. Le procédé classique de cette réaction implique la réaction entre un dérivé α -aminocétone préparé *in situ* (1) et d'un composé contenant un groupe méthylène en α d'un groupe carbonyle (2) (Sch. III. 1) [4].

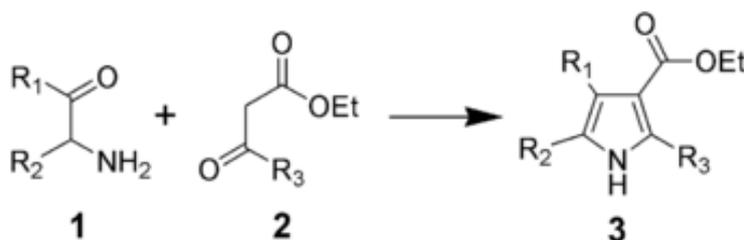
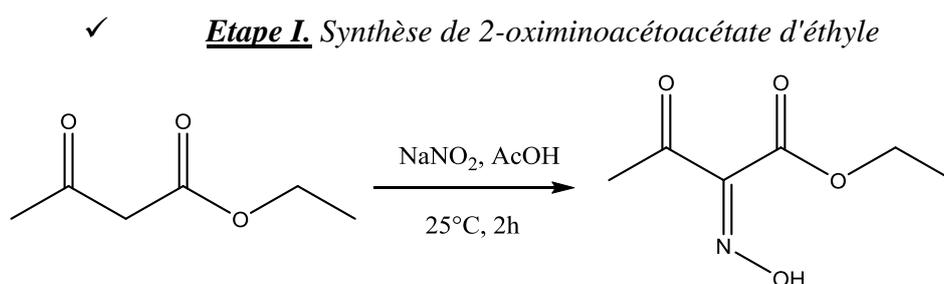


Schéma. III. 1. Synthèse de Knorr de pyrrole

III. 1. 1. Protocole expérimentale de Knorr

La réaction passe par deux étapes ; dont la première consiste à la préparation de l'oxime en faisant réagir le dérivé β -cétoester avec le nitrite de sodium en présence de l'acide acétique comme solvant et catalyseur acide à température ambiante (Sch. III. 2). La deuxième étape est la réduction de l'oxime en amine par l'utilisation du zinc. Cette étape nécessite un chauffage à reflux. Le α -aminoester ainsi formé se condense rapidement avec le dérivé β -cétoester en excès pour fournir le pyrrole tétrasubstitué (Sch. III. 3). Du fait que les α -aminocétones (α -aminoester) se condensent très facilement, elles doivent être préparées *in situ*. La manière habituelle de faire ceci est de l'oxime pertinent, via le réarrangement de *Neber* [5, 6].



✓ **Etape II.** Synthèse de 2-aminoacétoacétate et de pyrrole

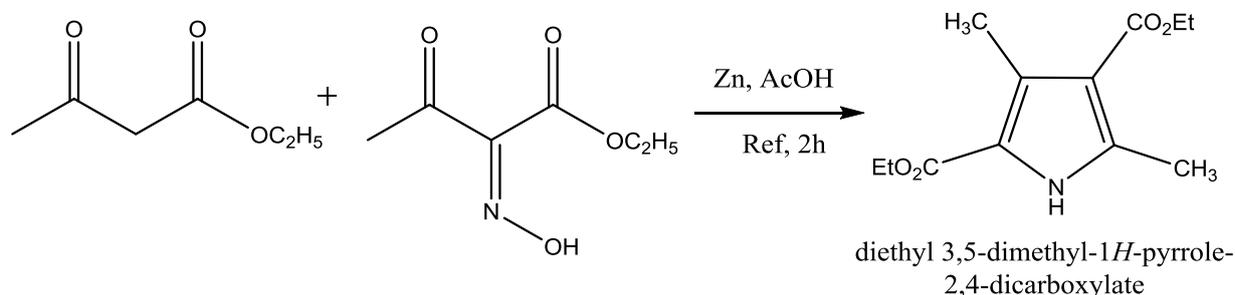


Schéma. III. 3. Synthèse de pyrrole substitué

La synthèse originale de *Knorr* employait deux équivalents d'acétoacétate d'éthyle, dont l'un était converti en 2-oximinoacétoacétate d'éthyle en le dissolvant dans de l'acide acétique glacial et en ajoutant lentement un équivalent de nitrite de sodium aqueux saturé, sous refroidissement externe. Le zinc a ensuite été agité, réduisant le groupe oxime en amine. Cette réduction consomme deux équivalents de zinc et quatre équivalents d'acide acétique. Le protocole expérimental actuel consiste à ajouter progressivement la solution d'oxime résultant de la nitrosation et la poussière de zinc à une solution bien agitée d'acétoacétate d'éthyle dans l'acide acétique glacial. La réaction est exothermique et le mélange peut atteindre l'ébullition si un refroidissement externe n'est pas appliqué. Le produit qui en résulte, le 3,5-diméthylpyrrole-2,4-dicarboxylate de diéthyle, est depuis appelé *Pyrrole de Knorr*. Dans le (Sch. III. 4), R₂=R₄=COOEt et R₁=R₃=Me représentent cette réaction originale.

Le pyrrole de *Knorr* peut être transformé en un certain nombre de dérivés. Par exemple, un équivalent d'hydroxyde de sodium saponifiera sélectivement la fonction ester en position 2. Par contre, La réaction du pyrrole de *Knorr* dans l'acide sulfurique concentré, puis le versement de la solution résultante dans l'eau hydrolysera le groupe ester en position 4 de manière sélective. Le groupe 5-méthyle peut être oxydé de diverses manières en chlorométhyle, aldéhyde ou acide carboxylique par l'utilisation stœchiométrique de chlorure de sulfuryle dans l'acide acétique glacial [7]. En revanche, l'atome d'azote peut être alkylé. Les deux groupements ester peuvent être différenciés plus facilement en introduisant des groupes benzyle ou tert-butyle via les esters d'acétoacétate correspondants. Les groupes benzyle peuvent être éliminés par hydrogénolyse catalytique sur du palladium sur carbone, et les groupes tertibutyle peuvent être éliminés par traitement avec de l'acide trifluoroacétique ou de l'acide acétique aqueux bouillant. R₁ et R₃ (ainsi que R₂ et "Et") peuvent être modifiés

par l'application de β -cétoesters appropriés facilement préparés par une synthèse à l'aide de chlorures d'acide, de l'acide de *Meldrum* et de l'alcool. Les esters éthyliques et benzyliques sont ainsi facilement préparés, et la réaction est remarquable en ce que même l'alcool tert-butyle fortement encombré donne des rendements très élevés dans cette synthèse [8].

Les chercheurs *Levi* et *Zanetti* ont développé la synthèse de *Knorr* en 1894 en utilisant de l'acétylacétone (2,4-pentanedione) avec le 2-oximinoacétoacétate d'éthyle. Le résultat était le 4-acétyl-3,5-diméthylpyrrole-2-carboxylate d'éthyle, où "OEt" = R1 = R3 = Me et R2 = COOEt [9]. Le groupe 4-acétyl pourrait facilement être converti en un groupe 4-éthyle par réduction de *Wolff-Kishner* (en chauffant l'hydrazine en milieu basique) ; l'hydrogénolyse ou l'utilisation de diborane. Les acétoacétates de benzyle ou de tert-butyle fonctionnent également bien dans ce système, et avec un contrôle étroit de la température, le dérivé de tertibutyle donne un rendement très élevé (proche de 80%) [10]. Les 2-N, N-dialkylpyrrole et / ou 4-carboxamides peuvent être préparés en utilisant des N, N-dialkylacétoacétamides dans la synthèse [11].

III. 1. 2. Mécanisme de la réaction de Knorr

Le mécanisme de la synthèse du pyrrole de *Knorr* commence par la condensation de l'amine et de la cétone pour donner une imine. L'imine se tautomérise ensuite en une énamine, suivie d'une cyclisation, d'une élimination de l'eau et d'une isomérisation en pyrrole (Sch. III. 4).

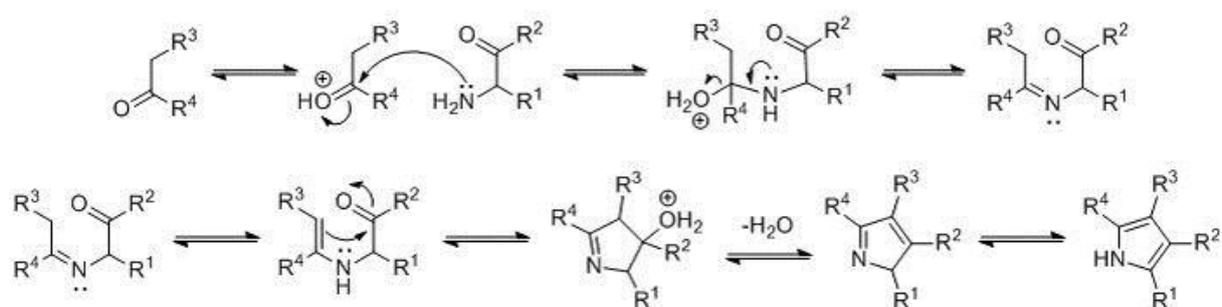


Schéma. III. 4. Mécanisme de synthèse de *Knorr*

III. 2. Synthèse des dérivés de pyrrole

III. 2. 1. Synthèse de diethyl 3,5-diméthyl-1H-pyrrole-2,4-dicarboxylate (1)

III. 2. 1. 1. Mode opératoire

Dans un premier temps nous avons procédé à la préparation de diethyl 3,5-diméthyl-1H-pyrrole-2,4-dicarboxylate (1) en utilisant le protocole classique de *Knorr* (Sch. III. 5) qui consiste à faire réagir 15g d'acétoacétate d'éthyle avec une solution aqueuse de nitrite de sodium 4 g dans 30 ml d'acide acétique. Le mélange est refroidi pendant l'addition de nitrite

Chapitre III : Synthèse et étude théorique des dérivés de pyrroles comme inhibiteur de corrosion

de sodium dans un bain de glace pour maintenir la température de mélange réactionnel inférieur à 5°C. Le mélange réactionnel limpide jaunâtre a été agité pendant 2.5 h. Ensuite, la poudre de zinc 7.5g a été ajoutée à ce mélange par portions tandis que le mélange réactionnel était maintenu en dessous de 25 °C. le mélange est chauffé entre 45-50 °C pendant 30 min pour permettre à l'excès de poudre de Zn de réagir complètement. Le mélange est ensuite continué à chauffé à reflux pendant 2 h. Après refroidissement, le précipité jaunâtre a été recueilli et lavé avec de l'eau glacée pour éliminer L'acide acétique est tous les produits inorganiques. Le solide brut jaune a été recristallisé dans l'éthanol pour donner le diethyl 3,5-dimethyl-1H-pyrrole-2,4-dicarboxylate (1) sous forme d'une poudre cristalline jaune pâle (Rt=5%, Tf=135°C).

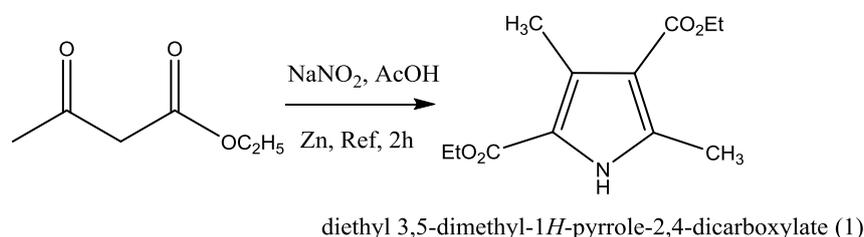


Schéma. III. 5. Synthèse de Knorr

Afin d'obtenir un bon rendement nous avons tous d'abord préparé l'intermédiaire oxime(Sch. III. 6) ; à savoir le éthyl (Z)-2-(hydroxyimino)-3-oxobutanoate (2) en utilisant 15 g d'acétoacétate d'éthyle et 30 ml d'acide acétique glacial. La solution est refroidie dans à 5C° ,puis une solution froide de 9.5 g de nitrite de sodium dans 10 ml d'eau est ajoutée goutte à goutte sous forte agitation de tel façon que la température reste comprise entre 5 C ° et 7C °. Avec un refroidissement efficace, il faut environ une demi-heure pour ajouter le nitrite. Le mélange est agité pendant une demi-heure de plus, puis le mélange est agité pendant 2 heures à température ambiante. Le contenu du ballon est transvasé dans une ampoule à décanter. On extrait la phase aqueuse avec dichlorométhane, puis la phase organique est lavée avec l'eau et séchée avec sulfate de magnésium anhydre. L'oxime obtenu se présente se forme d'un liquide jaune avec un rendement (Rt=56%). L'oxime est utilisée dans l'étape suivante sans purification.

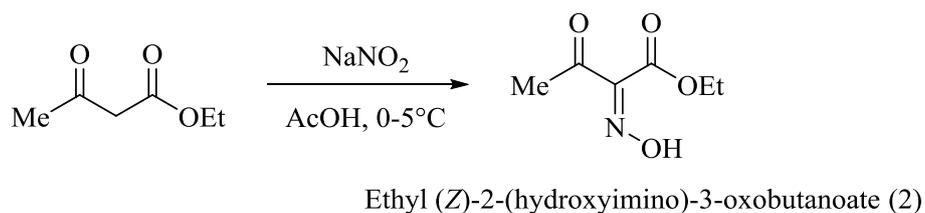


Schéma. III. 6. Synthèse de l'intermédiaire oxime

L'éthyl (Z)-2-(hydroxyimino)-3-oxobutanoate (2) ainsi préparé est engagé dans une réaction avec 20 g d'acétoacétate d'éthyle et 40 ml d'acide acétique glacial. La solution est refroidie dans un bain de glace efficace à 5°C, et 12 g de poussière de zinc est ajouté lentement sous vive agitation (Sch. III. 7). Le milieu réactionnel est ensuite chauffé à reflux pendant deux heures. Après refroidissement, le précipité a été recueilli et lavé avec de l'eau glacée. Le diéthyl 3,5-diméthyl-1H-pyrrole-2,4-dicarboxylate (1) est obtenu sous forme d'une poudre cristalline jaune pâle (Rt=15%, Tf=135°C).

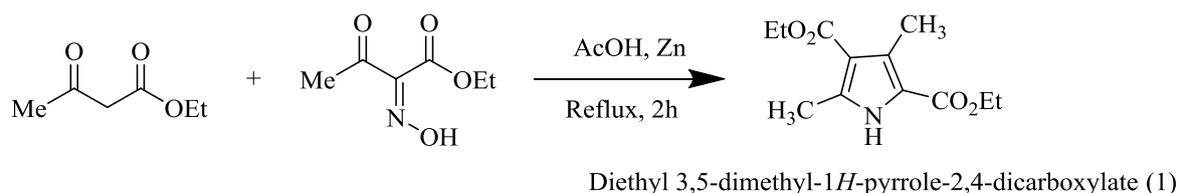


Schéma. III. 7. Synthèse de Knorr à partir de l'oxime

III.2.2. Synthèse de 2,2'-(3,5-diméthyl-1H-pyrrole-2,4-dicarbonyl)bis(hydrazine-1-carbothioamide) (2)

Dans une solution de 20 ml d'éthanol on introduit 2 g diéthyl 3,5-diméthyl-1H-pyrrole-2,4-dicarboxylate (1), 1.67 g de thiosemicarbazide et 2 ml de DMSO. Le mélange est porté au reflux et sous agitation pendant huit heures. Le mélange est refroidi à température ambiante puis l'eau glacée est ajoutée au mélange. Après refroidissement, un précipité jaune pâle est formé ; puis laver avec de l'éthanol et l'eau glacée. Le solide brut a été recristallisé dans l'éthanol (Rt=53.45%, Tf=134°C).

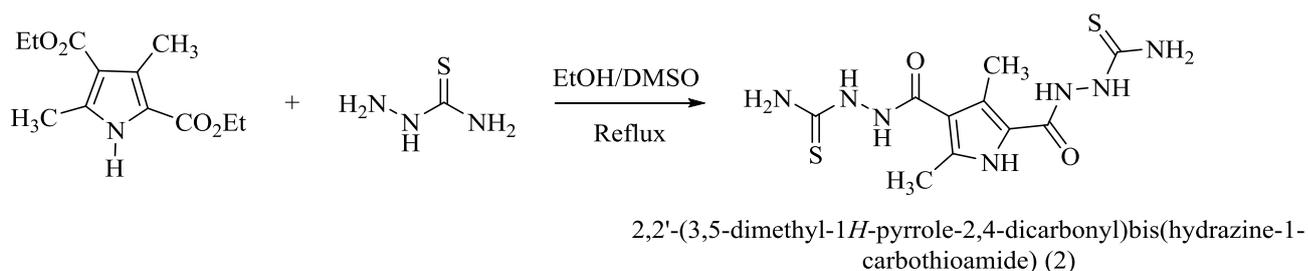


Schéma. III. 8. Synthèse 2,2'-(3,5-diméthyl-1H-pyrrole-2,4-dicarbonyl)bis(hydrazine-1-carbothioamide) (2)

III. 2. 3. Synthèse de 5-(4-(5-mercapto-4H-1,2,4-triazol-3-yl)-3,5-diméthyl-1H-pyrrol-2-yl)-1H-1,2,4-triazole-3-thiol (3)

Une solution d'hydroxyde de sodium (2%) avec 1.7 g de 2,2'-(3,5-diméthyl-1H-pyrrole-2,4-dicarbonyl)bis(hydrazine-1-carbothioamide) est portée au reflux durant 2h. Après refroidissement de la solution dans un bain de glace, on neutralise le mélange réactionnel avec

une solution concentrée d'acide chlorhydrique à PH acide. Un solide rouge brique est formé ; puis recristallisé dans l'éthanol. (Rt=41%, Tf=260°C).

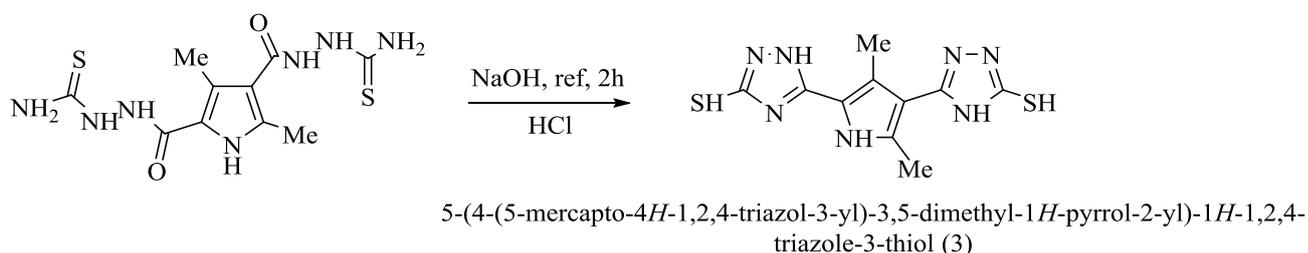


Schéma. III. 9. Synthèse de 5-(4-(5-mercapto-4H-1,2,4-triazol-3-yl)-3,5-diméthyl-1H-pyrrol-2-yl)-1H-1,2,4-triazole-3-thiol (3)

III. 2. 4. Synthèse de N,N-bis(2-hydroxyéthyl)-3,5-diméthyl-1H-pyrrole-2,4-dicarboxamide (4)

Un mélange 1.5 g diéthyl 3,5-diméthyl-1H-pyrrole-2,4-dicarboxylate, 1 g éthanolamine et 30 ml d'éthanol a été porté au reflux pendant 6h. Après refroidissement du mélange un solide blanc est récupéré ; puis lavé avec de l'éthanol et avec de l'eau glacée. Le produit ainsi obtenu est recristallisé dans l'éthanol. pour obtenir un solide blanc. (Rt=88%, Tf=165°C).

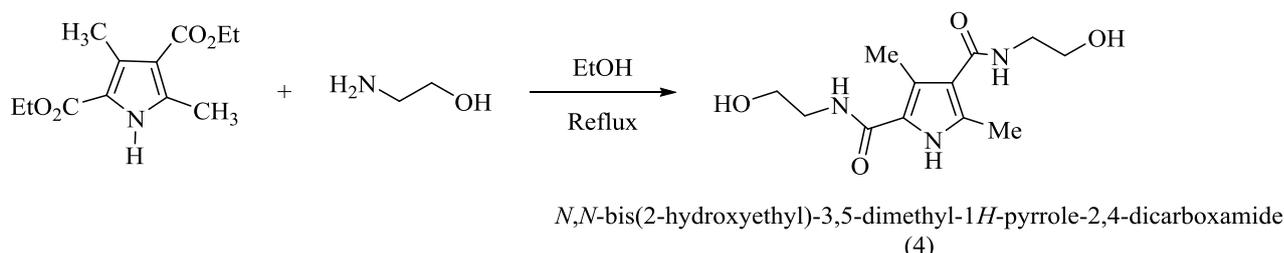


Schéma. III. 10. Synthèse de N,N-bis(2-hydroxyéthyl)-3,5-diméthyl-1H-pyrrole-2,4-dicarboxamide (4)

III. 2. 5. Synthèse de éthyl 4-((2-(4-(éthoxycarbonyl)-3,5-diméthyl-1H-pyrrole-2-carboxamido)éthyl)carbamoyle)-3,5-diméthyl-1H-pyrrole-2-carboxylate (5)

Un mélange 1.5 g diéthyl 3,5-diméthyl-1H-pyrrole-2,4-dicarboxylate (1), 0.25 ml éthylène diamine et 20 ml d'éthanol a été porté au reflux pendant 6h. Après refroidissement du mélange un solide blanc est récupéré ; puis lavé avec de l'éthanol et avec de l'eau glacée. Le produit ainsi obtenu est recristallisé dans l'éthanol. Aspect de produit blanc-jaunâtre. (Rt=88%, Tf=165°C).

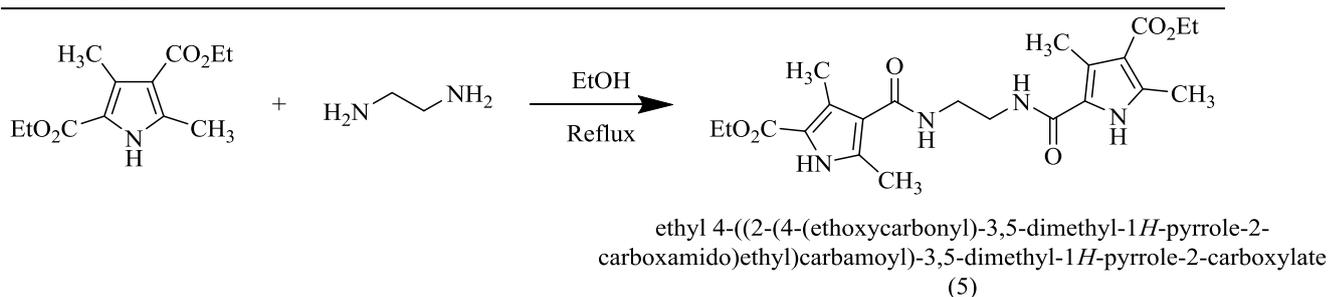


Schéma. III. 11. Synthèse de éthyl 4-((2-(4-(ethoxycarbonyl)-3,5-dimethyl-1H-pyrrole-2-carboxamido)ethyl)carbamoyl)-3,5-dimethyl-1H-pyrrole-2-carboxylate (5)

III. 2. 6. Synthèse de N,N-bis(2-aminoethyl)-3,5-dimethyl-1H-pyrrole-2,4-dicarboxamide (6)

Un mélange 2 g diethyl 3,5-dimethyl-1H-pyrrole-2,4-dicarboxylate (1), 1.25 ml éthylène diamine et 20 ml d'éthanol a été porté au reflux pendant 6h. Après refroidissement du mélange un solide blanc est récupéré ; puis lavé avec de l'éthanol et avec de l'eau glacée. Le produit ainsi obtenu est recristallisé dans l'éthanol. On obtient un solide blanc. (Rt=88%, Tf=165°C)

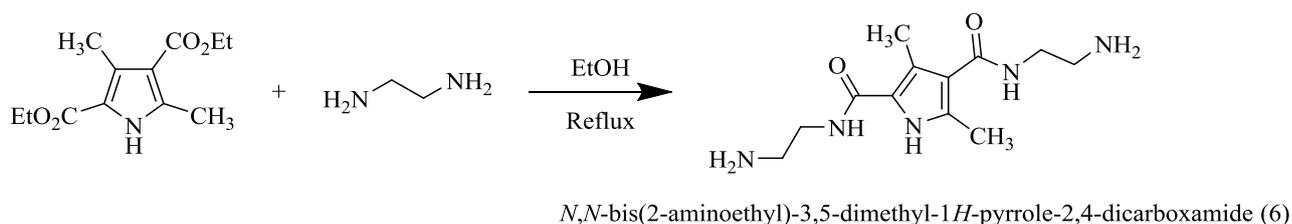


Schéma. III. 12. Synthèse de N,N-bis(2-aminoethyl)-3,5-dimethyl-1H-pyrrole-2,4-dicarboxamide (6)

III. 2. 7. Synthèse de 3,5-dimethyl-1H-pyrrole-2,4-dicarbohydrazide (7)

Un mélange 2 g diethyl 3,5-dimethyl-1H-pyrrole-2,4-dicarboxylate (1), 0.53 ml d'hydrazine hydratée 20 ml d'éthanol a été porté au reflux pendant 6h. Après refroidissement du mélange un solide blanc est récupéré ; puis lavé avec de l'éthanol et avec de l'eau glacée. Le produit ainsi obtenu est recristallisé dans l'éthanol. (Rt=88%, Tf=165°C)

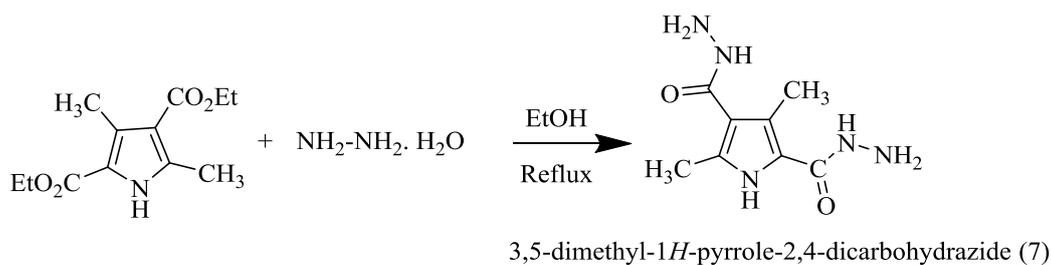
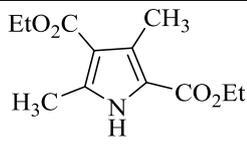
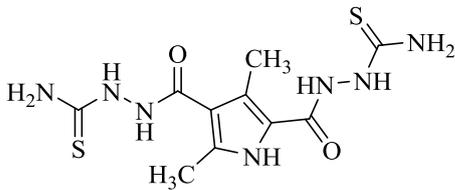
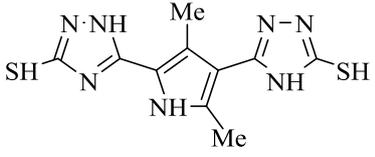
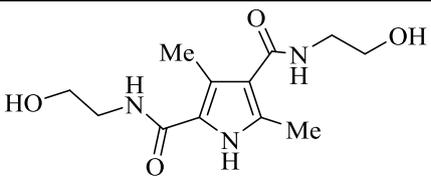
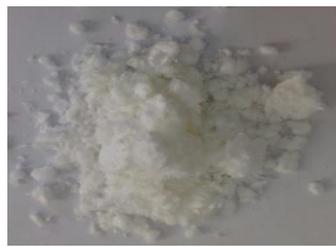
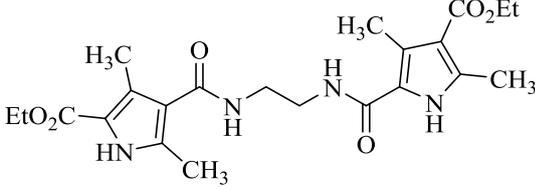
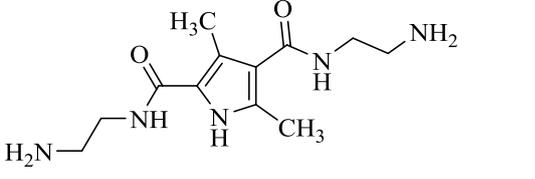
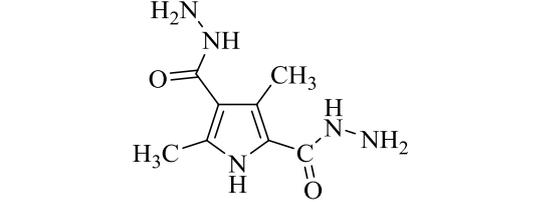


Schéma. III. 13. Synthèse de 3,5-dimethyl-1H-pyrrole-2,4-dicarbohydrazide (7)

Tableau. III.1. Dérivés de pyrroles synthétisés

Structure moléculaire	Aspect physique		Rt (%)
 <p>Diethyl 3,5-dimethyl-1H-pyrrole-2,4-dicarboxylate (1)</p>	 <p>Synthétisé</p>	 <p>Littérature</p>	15
 <p>2,2'-(3,5-dimethyl-1H-pyrrole-2,4-dicarbonyl)bis(hydrazine-1-carbothioamide) (2)</p>			53
 <p>5-(4-(5-mercapto-4H-1,2,4-triazol-3-yl)-3,5-dimethyl-1H-pyrrol-2-yl)-1H-1,2,4-triazole-3-thiol (3)</p>			41
 <p>N,N-bis(2-hydroxyethyl)-3,5-dimethyl-1H-pyrrole-2,4-dicarboxamide (4)</p>			88

 <p>éthyl 4-((2-(4-(ethoxycarbonyl)-3,5-dimethyl-1H-pyrrole-2-carboxamido)ethyl)carbamoyl)-3,5-dimethyl-1H-pyrrole-2-carboxylate (5)</p>		88
 <p>N,N-bis(2-aminoethyl)-3,5-dimethyl-1H-pyrrole-2,4-dicarboxamide (6)</p>		88
 <p>3,5-dimethyl-1H-pyrrole-2,4-dicarbohydrazide (7)</p>		88

III. 3. Études de chimie quantique

III.3.1. Calcul DFT

L'inhibition de la corrosion au moyen des composés organiques dépendent de plusieurs facteurs, y compris les paramètres structuraux, tels comme la stéréochimie de la molécule, la densité électronique, les orbitales moléculaires frontières et autres qui peuvent jouer un rôle décisif dans la détermination de mécanisme d'inhibition de la corrosion [12, 13]. En général, les molécules organiques, en particulier les composés hétérocycliques contenant des groupes fonctionnels, hétéroatomes et systèmes aromatiques dans leur structure ont une grande capacité à agir comme inhibiteurs de corrosion. Afin de trouver une relation entre l'efficacité d'inhibition et propriétés structurales des pyrroles synthésés, certains paramètres

chimie quantiques tels que moment dipolaire (μ), orbitale moléculaire occupée le plus élevée (E_{HOMO}), les énergies des orbitales moléculaires inoccupées les plus basses (E_{LUMO}), l'écart d'énergie ($\Delta E = E_{\text{LUMO}} - E_{\text{HOMO}}$) ont été calculés en utilisant la méthode DFT (B3LYP / 6-311++G **). La structure optimisée, distribution électronique (HOMO, LUMO) et les données chimie quantiques sont donnés sur la (Fig. III. 1) et le (Tab. III. 2), respectivement. Il ressort clairement de cette (Fig. III. 1) que les orbitales HOMO et LUMO de tous les dérivés pyrroliques donne lieu à des interactions entre l'inhibiteur et le métal surface. Cette figure montre aussi que la densité électronique est concentrée sur les hétéroatomes du cycle pyrazole et sur le système conjugué des pyrroles, ce qui suggère que ces sites sont les meilleurs centres d'adsorption des molécules pyrroliques à la surface du métal selon le processus donneur-accepteur entre ces molécules et orbitale (d) du fer [14].

Les données du (Tab. III. 2) montrent les valeurs des énergies E_{HOMO} , E_{LUMO} et ΔE , respectivement. Selon le FMO (théorie orbitale moléculaire frontière), la valeur énergie E_{HOMO} moins négative et la valeur faible de l'écarte d'énergie ($\Delta E = E_{\text{LUMO}} - E_{\text{HOMO}}$) implique la tendance des molécules inhibitrices à partager un ou plusieurs électrons à l'orbitale vacante (d) des atomes de fer [15].

Par conséquent, ces résultats indiquent que la molécule de pyrrole (2) ayant une grande valeur de l'énergie ($E_{\text{HOMO}} = -0.21044$) ainsi qu'une valeur ($\Delta E = 0.1346$) la plus faible avec un moment dipolaire plus élevé ($\mu = 8.34$ D), cela montre que cette molécule peut considérer comme un inhibiteur le plus efficace par rapport aux autres dérivés pyrroliques. Aussi les résultats dans la (Fig. III. 1) et le (Tab. III. 2) indiquent que ces molécules peuvent facilement transférer des électrons aux orbitales vacantes (d) de la surface du fer. En d'autres termes, les molécules peuvent fortement adsorbées sur la surface d'un acier en impliquant le partage d'électrons pour obtenir une meilleure inhibition de la corrosion [16-18]. En outre, les molécules ont des valeurs croissantes du moment dipolaire peuvent faciliter l'adsorption en influençant le processus de transport à travers la couche adsorbée et favoriser l'interaction électrostatique entre la charge métallique et les molécules chargées des pyrroles [19]. L'ordre de l'efficacité inhibitrice des pyrroles peut être classé comme suit : Pyrrole (2) > Pyrrole (3) > Pyrrole (1) > Pyrrole (5) > Pyrrole (4). Ces résultats montrent la performance de (Pyrrole 2) par rapport aux autres pyrroles.

Molécules de Pyrrole	E_{HOMO} (eV)	E_{LUMO} (eV)	$\Delta E = E_{LUMO} - E_{HOMO}$ (eV)	Moment dipolaire (μ) (D)
Pyrrole (1)	-0.23426	-0.04369	0.1905	1.62
Pyrrole (2)	-0.21044	-0.07580	0.1346	8.34
Pyrrole (3)	-0.21741	-0.04780	0.1696	3.97
Pyrrole (4)	-0.22823	-0.03607	0.1921	4.84
Pyrrole (5)	-0.23438	-0.04348	0.1909	3.10

Tableau. III. 2. Paramètres de chimie quantiques calculés par la méthode DFT (B3LYP / 6-311++G **).

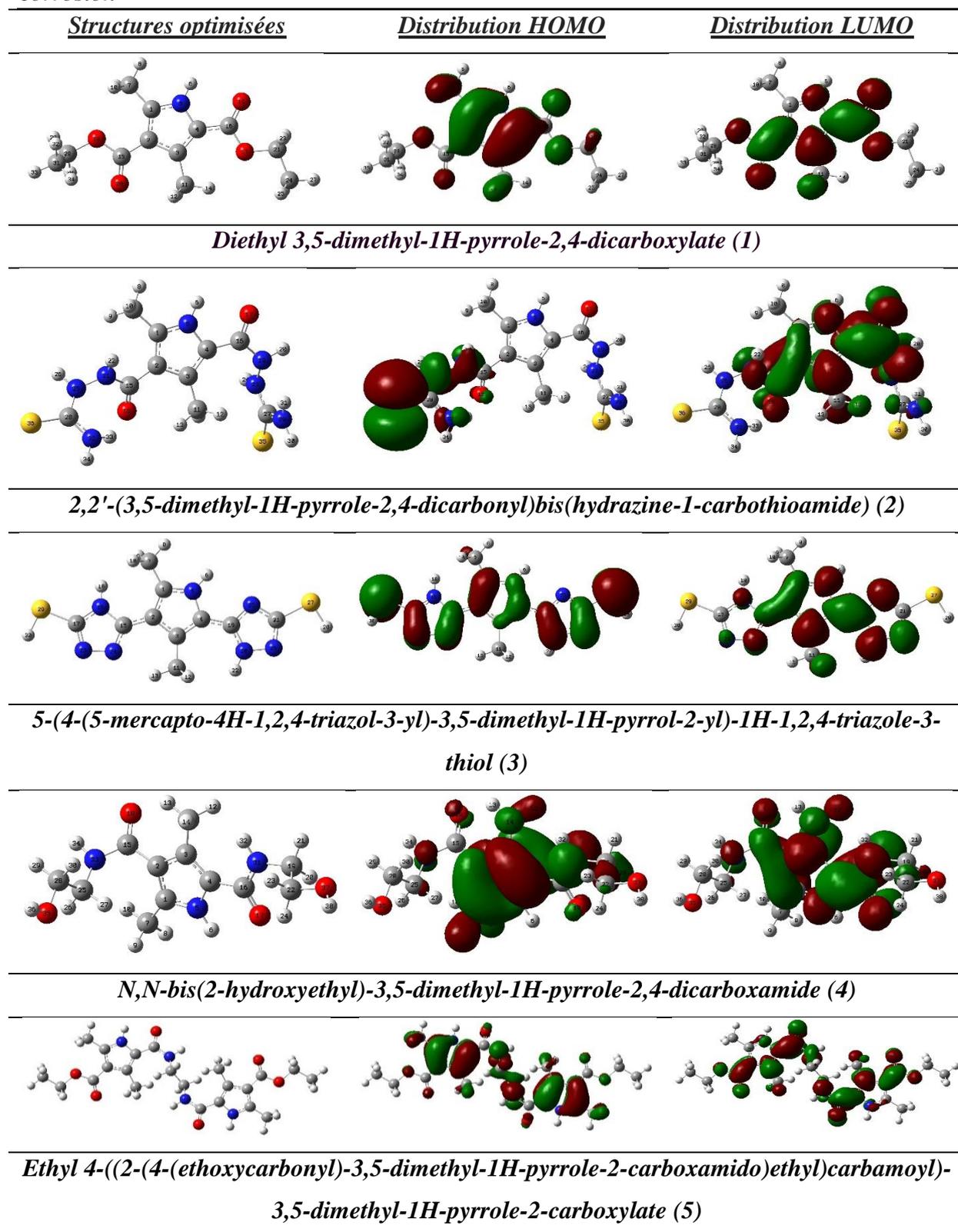


Figure. III. 1. Structures optimisées, distribution électroniques HOMO et LUMO des pyrroles synthétisés

Références bibliographique

- [1] Knorr, Ludwig (1884). "Synthese von Pyrrolderivaten" [Synthesis of pyrrole derivatives]. *Berichte der deutschenchemischen Gesellschaft (in German)*. 17 (2): 1635–1642 . doi :10.1002/ cber.18840170220.
- [2] Knorr, Ludwig (1886). "SynthetischeVersuchemitdemAcetessigester" [Synthetic experiments with the ester of acetoacetic acid]. *Annalen der Chemie (in German)*. 236 (3): 290–332. doi:10.1002/jlac.18862360303.
- [3] Knorr, L.; Lange, H. (1902). "Ueber die Bildung von Pyrrol derivate naus Isonitrosoketonen " [On the formation of pyrrole derivatives from isonitrosoketones]. *Berichte der deutschenchemischen Gesellschaft (in German)*. 35 (3): 2998–3008 . doi:10.1002 /cber.19020350392.
- [4] Corwin, Alsoph Henry (1950). "The Chemistry of Pyrrole and its Derivatives". In Elderfield, Robert Cooley (ed.). *Heterocyclic Compounds*. 1. New York: Wiley. pp. 287 ff.
- [5] Fischer, Hans (1935). "2,4-Dimethyl-3,5-dicarbethoxypyrrole (2,4-Pyrroledicarboxylic acid, 3,5-dimethyl-, diethyl ester)". *OrganicSyntheses*. 15: 17 . doi:10.15227 /orgsyn. 015 . 0017. ; Collective Volume, 2, p. 202
- [6] Fischer, Hans (1941). "Kryptopyrrole (Pyrrole, 2,4-dimethyl-3-ethyl)". *Organic Syntheses* . 21: 67. doi:10.15227/orgsyn.021.0067.; Collective Volume, 3, p. 513
- [7] Corwin, Alsoph H.; Bailey, William A.; Viohl, Paul (1942). "Structural Investigations upon a Substituted Dipyrrolymethane. An Unusual Melting Point-Symmetry Relationship ". *Journal of the American Chemical Society*. 64 (6): 1267–1273. doi:10.1021/ja01258a007.
- [8] Oikawa, Yuji; Sugano, Kiyoshi; Yonemitsu, Osamu (1978). "Meldrum's acid in organic synthesis. 2. A general and versatile synthesis of β -keto esters". *The Journal of Organic Chemistry*. 43 (10): 2087–2088. doi:10.1021/jo00404a066.
- [9] Zanetti, C. U.; Levi, E. (1894). "Sintesi di compostipirrolidainitrosoketoni" [Synthesis of pyrrole compounds from nitrosoketones]. *La GazzettaChimicaItaliana (in Italian)*. 24 (1): 546–554.
- [10] Treibs, Alfred; Hintermeier, Karl (1954). "tert-Butylester von Pyrrol carbon säuren" . *Chemische Berichte (in German)*. 87 (8): 1167–1174. doi:10.1002/cber.19540870818.
- [11] Bullock, E.; Chen, T. S.; Loader, C. E. (1966). "Preparation and reactions of some pyrrolylthiol esters". *Canadian Journal of Chemistry*. 44 (9): 1007–1111. doi:10.1139/v66-149.

- [12] R.N. Singh, A. Kumar, R.K. Tiwari, P. Rawat, A combined experimental and theoretical (DFT and AIM) studies on synthesis, molecular structure, spectroscopic properties and multiple interactions analysis in a novel Ethyl-4-[2-(thiocarbamoyl) hydrazinylidene]-3, 5-dimethyl-1H-pyrrole-2-carboxylate and its dimer, *Spectrochim. Acta A Mol. Biomol. Spectrosc.* 112 (2013) 182-190.
- [13] H. Jafari, I. Danaee, H. Eskandari, M. Rashvand Avei, Combined computational and experimental study on the adsorption and inhibition effects of N₂O₂ Schiff base on the corrosion of API 5L grade B steel in 1 mol/L HCl, *J. Mater. Sci. Technol.* 30 (2014) 239-252.
- [14] M. Messali, H. Lgaz, R. Dassanayake, R. Salghi, S. Jodeh, N. Abidi, O. Hamed, Guar gum as efficient non-toxic inhibitor of carbon steel corrosion in phosphoric acid medium: electrochemical, surface, DFT and MD simulations studies, *J. Mol. Struct.* 1145 (2017) 43-54.
- [15] L.M. Rodríguez-Valdez, W. Villamizar, M. Casales, J.G. Gonzalez-Rodriguez, A. Martínez-Villafane, L. Martinez, D. Glossman-Mitnik, Computational simulations of the molecular structure and corrosion properties of amidoethyl, aminoethyl and hydroxyethyl imidazolines inhibitors, *Corros. Sci.* 48 (2006) 4053-4064
- [16] H.B. Ouici, O. Benali, A. Guendouzi, Experimental and quantum chemical studies on the corrosion inhibition effect of synthesized pyrazole derivatives on mild steel in hydrochloric acid, *Res. Chem. Intermed.* 42 (2016) 7085 -7109.
- [17] H.B. Ouici, O. Benali, A. Guendouzi, in: *Corrosion Inhibition of Mild Steel in Acidic Media Using Newly Synthesized Heterocyclic Organic Molecules: Correlation between Inhibition Efficiency and Chemical Structure*, AIP Publishing, 2015, 020086.
- [18] H.B. Ouici, O. Benali, Y. Harek, S.S. Al-Deyab, L. Larabi, B. Hammouti, Influence of the 2-mercapto-1-methyl imidazole (MMI) on the corrosion inhibition of mild steel in 5% HCL, *Int. J. Electrochem. Sci.* 7 (2012) 2304-2319.
- [19] K. Babic- Samardzija, K.F. Khaled, N. Hackerman, *Appl. Surf. Sci.* 240 (2005) 327-340.

CONCLUSION GENERALE

III. 4. Conclusion générale

Cette étude est portée sur la synthèse et l'étude théorique des propriétés inhibitrices de quelques dérivés pyrroliques à partir de diethyl 3,5-dimethyl-1H-pyrrole-2,4-dicarboxylate (1). Ce dernier a été préparé par la réaction de *Knorr* qui faisant réagir un dérivé α -aminocétone au α -aminoester avec un composé β -cétoester en présence du zinc et l'acide acétique comme solvant. Le pyrrole (1) est ensuite engagé dans une série de réactions avec le thiosemicarbazide, l'éthanolamine, le diaminoéthylène et l'hydrazine pour préparer quelques molécules dérivées de pyrrole. L'action inhibitrice des pyrroles ainsi préparés en tant que inhibiteur de la corrosion a été théoriquement étudiée en utilisant la méthode DFT (B3LYP / 6-31++1G* *). A partir des résultats obtenus nous avons constaté que :

- La réaction de *Knorr* est une méthode efficace et facile à mettre œuvre pour accéder au motif pyrrolique.
- La synthèse de *Knorr* utilise l'éthyl acétoacétate comme seul produit de départ conduit un pyrrole qui peut être fonctionnalisé au niveau des deux fonctions ester.
- L'étude théorique DFT montre que les pyrroles préparés ont des paramètres chimie quantiques semblable avec celles utilisés comme inhibiteurs de la corrosion des aciers en milieu acide.
- Structures moléculaires optimisées obtenues par chimie quantique montrent que les pyrroles synthétisés peuvent être adsorbé sur la surface en impliquant des interactions donneur-accepteur entre les électrons π , hétéroatomes et le cycle pyrrole et les orbitales (d) d'atomes de fer.
- La petite valeur négative de l'énergie HOMO et la faible valeur de l'écart d'énergie ΔE montre une bonne efficacité inhibitrice, cela suggère que le pyrrole (2) a la meilleure performance en tant que inhibiteur de la corrosion. Ce résultat est également dû à la présence des hétéroatomes supplémentaire (comme les atomes de soufre, azote et oxygène) dans la structure de pyrrole (2), ce qui renforce l'adsorption de cette molécule à la surface du métal.
- Le moment dipolaire révèle que le Pyrrole (2) peut être adsorbé selon un mécanisme d'interaction électrostatique à travers les molécules de pyrroles positivement chargées et l'anion de la solution agressive tel que chlorure du (HCl) ou sulfate (H₂SO₄).
- Le pouvoir inhibiteur de la corrosion des pyrroles peut être classé dans l'ordre suivant : Pyrrole (2) > Pyrrole (3) > Pyrrole (1) > Pyrrole (5) > Pyrrole (4).

RESUME

Dans le présent travail nous nous sommes intéressés à la synthèse et à l'évaluation théorique de l'inhibition de la corrosion par des hétérocycles à cinq chaînons ; à savoir les dérivés de pyrroles polysubstitués. Pour ce faire ; nous avons mis en point la réaction de Knorr pour la préparation des dérivés pyrroliques. Cette synthèse consiste à faire réagir une α -amino cétone ou un α -amino- β -cétoster avec un dérivé méthylène activé. Le procédé classique de cette réaction nécessite la réaction entre un dérivé α -aminocétone préparé in situ et un composé contenant un groupe méthylène en α d'un groupe carbonyle.

Mots clés : *Pyrrole, Réaction de Knorr, Corrosion, Inhibiteur*

ABSTRACT

In the present work, we are interested in the synthesis and the theoretical evaluation of corrosion inhibition of five-membered heterocycles such as polysubstituted pyrrole derivatives. To do this; we have used the Knorr reaction for the preparation of pyrroles derivatives. This synthesis consists in reacting α -amino ketone or α -amino- β -ketoester with an activated methylene derivative [1-3]. The conventional method of this reaction requires the reaction between α -aminoketone derivative prepared in situ and a compound containing a methylene group in α of a carbonyl group.

Keywords: *Pyrrole, Knorr reaction, Corrosion, Inhibitor*

ملخص

في العمل الحالي نحن مهتمون بالتركيب والتقييم النظري لتثبيط التآكل بواسطة دورات غير متجانسة مكونة من خمسة ذرات؛ وهي مشتقات البيروول متعددة الاستبدال. لفعل هذا؛ قمنا باستعمال تفاعل كنور لتحضير المشتقات البيروول. يكون هذا التركيب عن طريق تفاعل ألفا أمينو كيتون أو ألفا أمينو بيتا كيتواستر مع مشتق ميثيلين منشط. تتطلب الطريقة التقليدية لهذا التفاعل التفاعل بين مشتق ألفا أمينو كيتون المحضر ومركب يحتوي على مجموعة ميثيلين في الفا من مجموعة كربونيل.

الكلمات المفتاحية: *بيروول، تفاعل كنور، التآكل، مثبط.*