



REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

UNIVERSITÉ Dr MOULAY TAHAR – SAÏDA -

Faculté des Sciences

Département Chimie

## MEMOIRE

Présenté par

***DJENNELBAROUD Abderrahmen***

***BOUKABOUYA Hicham***

*En vue de l'obtention du*

**Diplôme de MASTER**

En Chimie (Matériaux Organiques)

### Thème

Synthèse et caractérisation des hétérocycles azotés à partir des chalcones et l'hydrazine : Application à l'inhibition de la corrosion des aciers

Soutenu le 21/05/2017 devant le jury composé de :

Président	<i>GUENDOZI Abdelkrim</i>	<i>MCB</i>	<i>Université de Saida</i>
Encadreur	<i>OUICI Houari Boumediene</i>	<i>MCA</i>	<i>Université de Saida</i>
Examineur	<i>GHALI Noureddine</i>	<i>MCA</i>	<i>Université de Saida</i>
Examineur	<i>KEBIR Tahar</i>	<i>MCB</i>	<i>Université de Saida</i>

Année universitaire 2016/2017

*Nous dédions ce modeste travail à :*

*Nos parents en témoignage de tout notre amour,*

*Tous les membres de nos familles,*

*Nos collègues et amis,*

*Et à tous ceux qui croient à la beauté de leurs rêves.*



Nous tenons tout d'abord à remercier Dieu, le tout-puissant, qui nous a aidés à réaliser ce travail.

Nous avons effectué ce travail au PFE du département de chimie de la faculté science de l'université Dr Tahar Moulay de Saida, sous la direction du Mr H. B. OUCI.

Nous tenons à remercier vivement notre encadreur, Monsieur H. B. OUCI, à qui on doit beaucoup le thème de ce sujet, pour sa patience, son soutien, ses précieux conseils. Tout simplement, sans lui ce travail n'aurait pas vu le jour et nous lui faisons par de notre profonde reconnaissance pour la confiance qu'il nous a accordé et les connaissances que nous avons acquises auprès de lui.

Nous remercions vivement Mr GUENDOZI Abdelkrim enseignant à l'université Dr Tahar Moulay de Saida, qui nous a fait l'honneur de présider le jury de ce mémoire.

Nous remercions également les membres de jury examinateurs : Mr GHALI Noureddine et Mr KEBIR Tahar pour avoir accepté de juger notre travail de mémoire.

Nous remercions également tous les professeurs de la 2<sup>ème</sup> année Master LMD Matériaux Organiques et toutes les personnes qui ont participé à la réalisation de ce mémoire.

# *SOMMAIRE*

INTRODUCTION GENERALE.....	1
----------------------------	---

## PREMIER CHAPITRE

### *Etudes bibliographiques sur la corrosion et les méthodes de protections*

I. 1. CORROSION.....	3
I. 1. 1. Définition.....	3
I. 1. 2. Différents types de corrosion.....	3
I. 1. 2. 1. Corrosion chimique.....	3
I. 1. 2. 2. Corrosion électrochimique.....	3
I. 1. 2. 3. Corrosion bactérienne (biocorrosion).....	4
I. 2. MORPHOLOGIE DE CORROSION.....	4
I. 2. 1. Corrosion uniforme.....	4
I. 2. 2. Corrosion localisée.....	4
I. 2. 2. 1. Corrosion par pique.....	4
I. 2. 2. 2. Corrosion intergranulaire.....	5
I. 2. 3. Corrosion par crevasse.....	5
I. 2. 4. Corrosion galvanique.....	5
I. 2. 5. Corrosion et dissolution sélective.....	5
I. 2. 6. Corrosion par frottement.....	5
I. 2. 7. Corrosion sous contrainte et fatigue-corrosion.....	5
I. 2. 8. Corrosion engendrée par les chlorures présents dans l'eau.....	6
I. 2. 9. Paramètres influant sur la corrosion par les eaux contenant des chlorures.....	6
I. 3. LUTTE CONTRE LA CORROSION.....	6
I. 4. LES INHIBITEURS DE CORROSION.....	7
I. 4. 1. Définition.....	7
I. 4. 2. Propriétés.....	7
I. 4. 3. Les classes d'inhibiteurs.....	7
I. 4. 3. 1. Les inhibiteurs organiques.....	7
I. 4. 3. 2. Les inhibiteurs minéraux.....	8
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.....	9
I. 4. 3. 3. 3. Les inhibiteurs mixtes.....	10

I. 4. 3. 4. Mécanisme d'action interfaciale.....	10
I. 5. FACTEURS DE CORROSION.....	11
I. 6. INHIBITION DE LA CORROSION EN MILIEU ACIDE.....	11
I. 6. 1. Type d'adsorption.....	12
I. 6. 1. 1. Adsorption physique.....	12
I. 6. 1. 2. Adsorption chimique.....	13
I. 6. 2. Structure moléculaire des inhibiteurs.....	13
I. 6. 3. Influence de la densité électronique.....	14
I. 6. 4. Influence de la concentration.....	15
I. 6. 4. 1. Isotherme de Langmuir.....	15
I. 6. 4. 2. Isotherme de Temkin.....	16
I. 6. 5. Des hétérocycles utilisés comme inhibiteurs de corrosion en milieu acide.....	16
I. 7. LES METHODES D'EVALUATION DE LA CORROSION.....	21
I. 7. 1. La gravimétrie.....	21
I. 7. 2. Méthodes électrochimiques.....	21
I. 7. 2. 1. Méthodes stationnaires : courbe de la polarisation.....	21
I. 7. 2. 2. Méthodes transitoires : la spectroscopie d'impédance électrochimique.....	21
I. 8. TECHNIQUES D'ANALYSES DE SURFACE.....	22
I. 8. 1. La spectroscopie des photo-électrons (XPS).....	22
I. 8. 2. La microscopie électronique à balayage.....	22
I. 9. CONCLUSION.....	22
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....	23

## **DEUXIEME CHAPITRE**

### ***Etude bibliographique sur la synthèse des pyrazoles et chalcones***

II. 1. Les chalcones et dérivés.....	27
II. 1. 1. Généralités.....	27
II. 1. 2. Méthodes de synthèses des chalcones.....	28
II. 1. 2. 1. Réaction Claisen et Schmidt.....	28
II. 1. 2. 2. Réaction de Suzuki.....	30
II. 1. 2. 3. Réaction de Sonogashira.....	30
II. 1. 2. 4. Réaction de Wittig-Horner.....	31
II. 1. 2. 5. Formation de composés $\alpha$ , $\beta$ -insaturés en utilisant le mésylate comme groupement partant.....	31
II. 1. 2. 6. Formation de composés $\alpha$ , $\beta$ -insaturés en utilisant le APTS comme catalyseur.....	32

II. 1. 2. 7. Formation de cétones $\alpha$ , $\beta$ -insaturés en utilisant le $P_2O_5$ comme catalyseur.....	32
II. 1. 2. 8. Formation de de cétones $\alpha$ , $\beta$ -insaturés en utilisant le chlorure ferrique anhydre ( $FeCl_3$ ) comme catalyseur.....	33
II. 2. Pyrazoles .....	34
II. 2. 1. Etude bibliographique portant sur les principales méthodes d'accès au noyau pyrazole.....	34
II. 2. 2. Dérivés pyrazolyque.....	35
II. 2. 3. Formation et fonctionnalisation du noyau pyrazole.....	36
II. 2. 3. 1. Cyclocondensation de l'hydrazine et de ses dérivés sur des systèmes carbonylés..	36
II. 2. 3. 2. A partir de 1,3 dicétone.....	36
II. 2. 3. 3. A partir de cétone acétyléniques.....	39
II. 2. 3. 4. A partir de cétones vinylique (Chalcones).....	40
II. 2. 3. 5. A partir de cétones vinyliques possédant un groupement partant.....	43
II. 2. 3. 6. A partir des énaminodicétone.....	43
II. 2. 3. 7. A partir des benzotriazolylénones.....	44
II. 2. 3. 8. A partir des $\beta$ -aminoétones.....	45
II. 2. 3. 9. A partir des chalcones.....	47
II. 2. 3. 10. A partir des $\alpha$ -bromoétones.....	48
II. 3 Application des pyrazoles comme inhibiteurs de la corrosion.....	49
II. 4. Partie Expérimentale.....	50
II. 4. 1. Synthèse des inhibiteurs.....	50
II. 4. 2. Protocoles expérimentales.....	51
II. 4. 2. 1. Synthèse du chalcone 4-(diméthylamino)-1-phenylprop-2-en-1-one.....	51
II. 4. 2. 2. Synthèse de 1,5-bis(4-(diméthylamino)phenyl)penta-1,4-dien-3-one.....	51
II. 4. 2. 3. Synthèse des pyrazoles DAP et DDP.....	52
II. 4. 2. 4. Discussion des résultats.....	53
II. 4. 2. 5. Résultats des synthèses.....	54
II. 5. Conclusion.....	55
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....	56

### **TROISIEME CHAPITRE**

#### *Etude de l'effet inhibiteur de DAP et DDP vis-à-vis la corrosion...*

III. 1. Introduction.....	59
III. 2. Partie expérimentale.....	60
III. 2. 1. Conditions expérimentales.....	60

III. 2. 1. 1. Inhibiteurs utilisés.....	60
III. 2. 1. 2. Matériau utilisé.....	60
III. 2. 1. 3. Préparation des plaques.....	60
III. 2. 1. 4. Préparation de la solution corrosive.....	61
III. 3. Résultats et discussions.....	61
III. 3. 1. Etude gravimétrique.....	61
III. 3. 1. 1. Effet de la concentration.....	61
III. 3. 1. 2. Influence du temps d'immersion sur la vitesse de corrosion.....	64
III. 3. 1. 3. Effet de la température sur la corrosion de l'acier doux.....	66
III. 3. 2. Isothermes d'adsorption.....	71
III. 4. Conclusion.....	76
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....	77
<b>CONCLUSION GENERALE</b> .....	79
<b>ANNEXE</b> .....	81

# *LISTE DES FIGURES*

## **Chapitre I**

<b>Figure I. 1.</b> Adsorption d'inhibiteur organique en milieu aqueux.....	8
<b>Figure I. 2.</b> Formation des couches barrières anodiques interférant avec les réactions électrochimiques, dans le cas d'une étude en milieu acide.....	9
<b>Figure I. 3.</b> Formation des couches barrières cathodiques interférant avec les réactions électrochimiques, dans le cas d'une étude en milieu acide.....	10
<b>Figure I. 4.</b> 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.....	14

## **Chapitre II**

<b>Figure II. 1.</b> Structure générale d'une chalcone.....	27
<b>Figure II. 2.</b> Différentes chalcones antioxydante isolées à partir de Glycyrrhizainflata.....	27
<b>Figure II. 3.</b> Structures de chalcones synthétiques biologiquement actives.....	28
<b>Figure II. 4.</b> Structures de chalcones synthétiques Inhibiteur de corrosion.....	28
<b>Figure II. 5.</b> Structure moléculaire du pyrazole.....	34
<b>Figure II. 6.</b> Dérivés pyrazoliques.....	35
<b>Figure II. 7.</b> Pyrazole 11 intermédiaire isolé.....	40
<b>Figure II. 8.</b> Structure moléculaire de l'inhibiteurs DPC et DPCM.....	49

## **Chapitre III**

<b>Figure III. 1.</b> Structure moléculaire des inhibiteurs.....	60
<b>Figure III. 2.</b> Variation de la vitesse de corrosion de l'acier doux dans HCl 1M sans et avec addition de DAP à différentes concentrations à T= 30°C.....	63
<b>Figure III. 3.</b> Variation de la vitesse de corrosion de l'acier doux dans HCl 1M sans et avec addition de DDP à différentes concentrations à T= 30°C.....	63
<b>Figure III. 4.</b> Evolution du taux d'inhibition P (%) de DAP à T= 30, 40, 50 et 60°C.....	64
<b>Figure III. 5.</b> Evolution du taux d'inhibition P (%) de DDP à T= 30, 40, 50 et 60°C.....	64
<b>Figure III. 6.</b> Variation de la perte de masse moyenne $\Delta m$ de l'acier doux en fonction du temps d'immersion en absence et en présence de DAP et DDP dans HCl 1M à T=30°C.....	65

<b>Figure III. 7.</b> Variation de vitesse de corrosion de l'acier doux en fonction du temps d'immersion en absence et en présence de DAP et DDP dans HCl 1M à T=30°C.....	65
<b>Figure III. 8.</b> Variation du pouvoir inhibiteur en fonction du temps d'immersion en l'absence et la présence de DAP et DDP dans HCl 1M à T= 30°C.....	66
<b>Figure III. 9.</b> Diagramme d'Arrhenius de la vitesse moyenne de corrosion de l'acier doux dans HCl 1M en absence et en présence de DAP.....	69
<b>Figure III. 10.</b> Diagramme d'Arrhenius de la vitesse moyenne de corrosion de l'acier doux dans HCl 1M en absence et en présence de DDP.....	70
<b>Figure III. 11.</b> Modèle de l'isotherme d'adsorption de Langmuir de l'acier doux dans HCl 1M à différentes concentrations en DAP à T= 30°C.....	72
<b>Figure III. 12.</b> Modèle de l'isotherme d'adsorption de Langmuir de l'acier doux dans HCl 1M à différentes concentrations en DDP à T= 30°C.....	72
<b>Figure III. 13.</b> Modèle de l'isotherme d'adsorption de Langmuir de l'acier doux dans HCl 1M à différentes concentrations en DAP à T= 40°C.....	73
<b>Figure III. 14.</b> Modèle de l'isotherme d'adsorption de Langmuir de l'acier doux dans HCl 1M à différentes concentrations en DDP à T= 40°C.....	73
<b>Figure III. 15.</b> Procédé de physisorption du pyrazole sur les surfaces d'acier doux par effet synergique des ions chlorures Cl <sup>-</sup> .....	75

# *LISTE DES SCHEMA*

## **Chapitre II**

<b>Schéma II. 1.</b> Synthèse de chalcone catalysée par l'iode.....	29
<b>Schéma II. 2.</b> Formation de chalcone catalysée par une base (KOH).....	29
<b>Schéma II. 3.</b> Formation de chalcone par Condensation aldolique.....	29
<b>Schéma II. 4.</b> Mécanisme réactionnel de préparation de chalcone par étape.....	30
<b>Schéma II. 5.</b> Formation d'une chalcone par réaction de Suzuki.....	30
<b>Schéma II. 6.</b> Formation d'une chalcone via une réaction de Sonogashira.....	31
<b>Schéma II. 7.</b> Formation d'une chalcone par réaction de Wittig.....	31
<b>Schéma II. 8.</b> Formation des cétones $\alpha$ , $\beta$ -insaturés via une méthylation d'alcool propargylique.....	32
<b>Schéma II. 9.</b> Formation des cétones $\alpha$ , $\beta$ -insaturés en utilisant le APTS comme catalyseur.....	32
<b>Schéma II. 10.</b> Formation des cétones $\alpha$ , $\beta$ -insaturés en utilisant le $P_2O_5$ comme catalyseur.....	33
<b>Schéma II. 11.</b> Substitution nucléophile directe avec le chlorure ferrique comme catalyseur.....	33
<b>Schéma II. 12.</b> Substitution conjuguée avec l'indole comme nucléophile et le chlorure ferrique comme catalyseur.....	34
<b>Schéma II. 13.</b> Condensation d'hydrazine avec des dérivés carbonyles.....	36
<b>Schéma II. 14.</b> Cyclocondensation des composés 1,3-dicarbonyles avec les dérivés de l'hydrazine.....	37
<b>Schéma II. 15.</b> Mécanisme d'accès au pyrazole.....	37
<b>Schéma II. 16.</b> Condensation avec dérivés 1,3-dicarbonyles.....	38
<b>Schéma II. 17.</b> Condensation avec les cétones acétyléniques.....	39
<b>Schéma II. 18.</b> Synthèse des pyrazoles à partir des acétyléniques.....	39
<b>Schéma II. 19.</b> Synthèse des pyrazoles à partir des vinyliques.....	40
<b>Schéma II. 20.</b> Synthèse des pyrazoles à partir des dérivés chalcones.....	41
<b>Schéma II. 21.</b> Mécanisme d'obtention des pyrazoles à partir des chalcones.....	42
<b>Schéma II. 22.</b> Synthèse des pyrazoles à partir des époxydes chalcones.....	43
<b>Schéma II. 23.</b> Synthèse des pyrazoles à partir de cétones vinyliques possédant un groupement partant.....	43

<b>Schéma II. 24.</b> Synthèse des pyrazoles à partir énamino-dicétone.....	44
<b>Schéma II. 25.</b> Mécanisme d'obtention des pyrazoles à partir énamino-dicétone.....	44
<b>Schéma II. 26.</b> Mécanisme d'obtention des pyrazoles à partir benzotriazolylénones.....	45
<b>Schéma II. 27.</b> Synthèse des pyrazoles à partir des $\beta$ -aminoénonnes.....	46
<b>Schéma II. 28.</b> Mécanisme de formation des pyrazoles (Vois a).....	46
<b>Schéma II. 29.</b> Mécanisme de formation des pyrazoles (Vois b et c).....	46
<b>Schéma II. 30.</b> Synthèse des pyrazoles à partir des chalcones.....	47
<b>Schéma II. 31.</b> Synthèse des chalcones.....	48
<b>Schéma II. 32.</b> Bromation des chalcones.....	48
<b>Schéma II. 33.</b> Synthèse des pyrazoles à partir de dibromochalcone.....	48

### Chapitre III

<b>Schéma III. 1.</b> Forme cationique des dérivés pyrazolique dans HCl 1M (protonation).....	75
<b>Schéma III. 2.</b> Représentation schématique du comportement d'adsorption des pyrazoles étudiés sur l'acier doux.....	75

# *LISTE DES TABLEAUX*

## **Chapitre II**

- Tableau II. 1.** Chalcone et dibenzylideneacétone préparés par réaction de Claisen et Schmidt.....52
- Tableau II. 2.** Pyrazoles DAP et DDP préparés par condensation de chalcones et dibenzylideneacétone avec le thiosemicarbazide.....53

## **Chapitre III**

- Tableau III. 1.** Vitesses de corrosion et efficacités inhibitrices pour différentes concentrations de DAP et DDP dans HCl 1M à 30°C.....62
- Tableau III. 2.** Taux d'inhibition en fonction du temps d'immersion de l'acier doux dans HCl 1M en présence de DAP ( $3.10^{-4}$ ) et DDP ( $3.10^{-4}$ ) à T= 30°C.....66
- Tableau III. 3.** Vitesse de corrosion et efficacités inhibitrices (P%) de l'acier doux dans HCl 1M sans et avec addition de DAP.....67
- Tableau III. 4.** Vitesse de corrosion et efficacités inhibitrices (P%) de l'acier doux dans HCl 1M sans et avec addition de DDP.....68
- Tableau III. 5.** Les valeurs des paramètres d'activation pour l'acier doux dans le HCl 1M en l'absence et en présence de DAP et DDP.....70
- Tableau III. 6.** Valeurs des paramètres d'adsorption de l'acier doux dans HCl 1M à T= 30, 40°C.....74

# *LISTE DES ABREVIATIONS*

<b>Abréviation</b>	<b>Signification</b>
Cat	Catalyseur
DAP	5-(4-(diméthylamino)phényl)-3-phényl-4,5-dihydro-1H-pyrazole-1-carbothioamide
DDP	5-(4-(diméthylamino)phényl)-3-(4-(diméthylamino)styril)-4,5-dihydro-1H-pyrazole-1-carbothioamide
HOMO	L'orbitale moléculaire la plus haute en énergie occupée
IR	Infrarouge
$K_{ads}$	Constante d'adsorption
$K_{des}$	Constante désorption
LUMO	L'orbitale moléculaire la plus basse en énergie non occupée
MEB	La microscopie électronique à balayage
$M_w$	Masse pondérale
MWI	Irradiation par micro-ondes
P	L'efficacité inhibitrice
PVC	Poly chlorure de vinyle
R	Constante des gaz parfait
Ref	Reflux
RMN	Résonance magnétique nucléaire
$R_t$	Rendement
THF	Tetrahydrofurane
$T_f$	Température de fusion
$V_{corr}$	Vitesse de corrosion
$V_{ads}$	Vitesse d'adsorption
$V_{des}$	Vitesse de désorption
XPS	Rayon X Spectrométrie photoélectronique
$\Delta m$	Perte de masse
$\Theta$	Taux de recouvrement

---

*INTRODUCTION*  
*GENERALE*

---

### **INTRODUCTION**

La corrosion est un phénomène néfaste qui se produit lors de contacte des métaux à un milieu agressif. Les conséquences dues à la corrosion, notamment la corrosion des métaux sont nombreuse et importantes, en particulier dans l'industrie : perte de production, remplacement des matériaux corrodés, accidents graves et pollution de l'environnement naturel sont des événements fréquents avec parfois de lourdes incidences économiques.

La pluparts des installations et équipements industriels peuvent subir à la corrosion et doivent conçus et réalisés en tenant compte des traitements anticorrosion disponibles. Différents processus de traitements sont couramment utilisés à des installations existantes. Cependant, l'emploi des 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.

Les inhibiteurs constitues un 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 gouteuse, pour. De nombreuses études ont été consacrées à ces composés, ont abouti à proposer des produits ou des mélanges de produits précis correspondant à des systèmes de corrosion métal/milieu donnés. 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, leur toxicité, afin de pouvoir les utiliser avec une marge suffisant de sécurité.

De point d'écologie, l'emploi des inhibiteurs de corrosion éco-compatibles et biodégradables devient, de nos jours, un enjeu important. Les recherches actuelles s'orientent de plus en plus vers l'élaboration de nouvelles molécules organiques moins toxiques, stables à températures élevées (200-300 °C) et résistante à l'oxydation. L'inhibition de la corrosion au par des composés organiques résulte de leur adsorption à la surface du métal. Ces phénomènes d'adsorption peuvent être décrits par deux principaux types d'interaction, à savoir l'adsorption physique et 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.

Les composés organiques constitues une thématique de recherche en développement si on se fie au nombre de publications sortant chaque année. En effet, les composés hétérocycliques comportant des hétéroatomes comme l'azote, soufre et l'oxygène sont avérés les meilleurs inhibiteurs de la corrosion de l'acier dans les milieux acides. Par ailleurs, les travaux réalisés sur les propriétés inhibitrices de la corrosion des hétérocycles de type pyrazoles, triazoles, thiadiazole, oxadiazole et autres sont donné jusque-là des résultats

prometteurs. L'importance de ce domaine de recherche est lié au fait que ces composés peuvent se remplacer aux produits inorganiques toxiques écologiquement inacceptables. Donc, c'est dans ce sens de la recherche que l'on peut situer notre travail à savoir, la synthèse de nouveaux dérivés de pyrazole et chalcone inhibiteurs de la corrosion de l'acier doux en milieu acide.

Nous présentons dans ce travail un aperçu sur l'utilisation des composés organiques, notamment les hétérocycles pyrazoliques comme inhibiteurs de la corrosion de l'acier doux dans le HCl 1 M. Le choix des pyrazoles est basé sur la présence des hétéroatomes dans leurs structure et qui peuvent donner lieu à des interactions avec la surface de l'acier, de plus la présence de cycle pyrazolique et autres aromatiques augmentent l'adsorption de ce type de composés à l'interface métal/solution. Les pyrazoles ont été d'abord synthétisés à partir des dérivés de la chalcone avec des rendements acceptables et pureté importantes. Les propriétés inhibitrices évaluées par la méthode gravimétrique ou encore la perte de masse, nous a permis de suivre l'évolution de l'efficacité inhibitrice des composés testés en fonction des paramètres suivants (la concentration des inhibiteurs, la température du milieu et le temps d'immersion) en utilisant l'acier doux comme électrode de travail et l'acide chlorhydrique HCl 1M comme solution électrolytique.

Le présent travail comporte trois chapitres :

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

Présente une approche bibliographique sur le phénomène de corrosion est y compris, différentes définitions de la corrosion, types et formes de la corrosion, les méthodes de protection ainsi que et les différentes techniques d'évaluation de la corrosion dans les milieux acide.

- **Chapitre II** : *Etude bibliographique sur la synthèse des pyrazoles et chalcones* :

Est consacré à la synthèse organique des dérivés chalcones et pyrazoles. Le chapitre décrit en détail les différentes méthodes et protocoles expérimentales permettant la préparation des chalcones et pyrazoles avec des exemples typiques récemment réalisés. La stratégie de synthèse suivie ainsi que la caractérisation des composés obtenus est donnée dans ce chapitre.

- **Chapitre III** : *Etude de l'effet inhibiteur de DAP et DDP vis-à-vis la corrosion* :

Montre les propriétés inhibitrices des pyrazoles avec des taux d'inhibitions bien déterminés. Les résultats de l'effet de la concentration, de la température et de temps d'immersion sur le pouvoir inhibiteur des hétérocycles obtenus par les tests gravimétriques sont donnés sous forme de tableaux et figures. Les discussions et les interprétations sont aussi rapportées dans ce chapitre.

---

**PREMIER CHAPITRE**

*Etudes bibliographiques sur la  
corrosion et les méthodes de  
protections*

---

## **I. 1. CORROSION**

### **I. 1. 1. Définition**

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

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

### **I. 1. 2. Différents types de corrosion**

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

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

#### **I. 1. 2. 1. Corrosion chimique**

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

#### **I. 1. 2. 2. Corrosion électrochimique**

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

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

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

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

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

## **I. 2. MORPHOLOGIE DE CORROSION**

### **I. 2. 1. Corrosion uniforme**

Il se traduit par une réaction chimique ou électrochimique qui se produit uniformément sur toute la surface considérée, appelée aussi corrosion généralisée. Elle survient dans le cas d'un environnement homogène (la température, de pression ou de concentration sont 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 piqûration, lorsqu'il se produit une rupture localisée du film. Ces piqûres se localisent en certains points de la surface métallique, elles développent de façon insidieuse et s'auto propagent : au fond de la cavité créée, l'hydrolyse des ions métalliques dissous entraîne une augmentation du degré d'acidité, ce qui entretient le phénomène de corrosion [5].

### **I. 2. 2. 2. Corrosion intergranulaire**

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

### **I. 2. 3. Corrosion par crevasse**

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

### **I. 2. 4. Corrosion galvanique**

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

### **I. 2. 5. Corrosion et dissolution sélective**

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

### **I. 2. 6. Corrosion par frottement**

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

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

C'est une fissuration du métal qui résulte de l'action commune d'une contrainte mécanique (force de traction) et d'une réaction électrochimique. La corrosion sous l'effet de la fatigue est due a 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, CaCl<sub>2</sub> peut conduire pour les métaux aux phénomènes de corrosion localisée sous forme de piqures, crevasses, fissuration sous contrainte par attaque de leur film passif. Ce phénomène de corrosion peut également se rencontrer à l'extérieur des équipements et pipelines en aciers inoxydables calorifugés : la pénétration d'eau chargée en chlorure à l'interface acier inoxydable-calorifuge peut conduire à des percements [4].

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

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

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

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

## **I. 3. LUTTE CONTRE LA CORROSION**

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

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

La diminution de l'agressivité du milieu, par adjonction d'inhibiteurs, connaît, une large application industrielle, spécialement dans l'industrie de décapage et de détartrage, la stimulation des puits de pétrole et les circuits fermés. C'est un procédé facile à réaliser et souvent acceptable sur le plan de revient. Cependant des conditions d'application abusives peuvent entraîner des conséquences dangereuses.

## **I. 4. LES INHIBITEURS DE CORROSION**

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

### **I. 4. 1. Définition**

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

### **I. 4. 2. Propriétés**

D'une manière générale, un inhibiteur doit:

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

### **I. 4. 3. Les classes d'inhibiteurs**

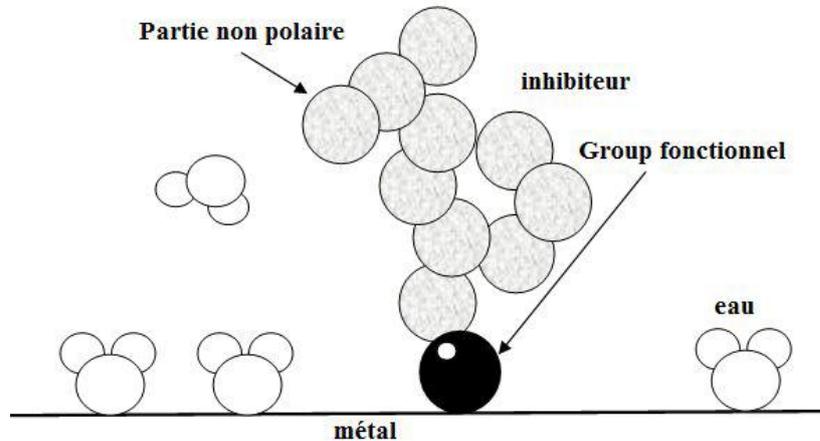
Il existe plusieurs possibilités de classer les inhibiteurs, celles-ci distinguant les unes autres de diverses manières :

- La formation des produits (inhibiteurs organiques ou minéraux),
- Les mécanismes d'action électrochimique (inhibiteurs cathodique, anodique ou mixtes),
- Le mécanisme d'interface et principe d'action (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 (-NH<sub>2</sub>, -SH, -OH, -COOH,...).



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

#### **I. 4. 3. 2. Les inhibiteurs minéraux**

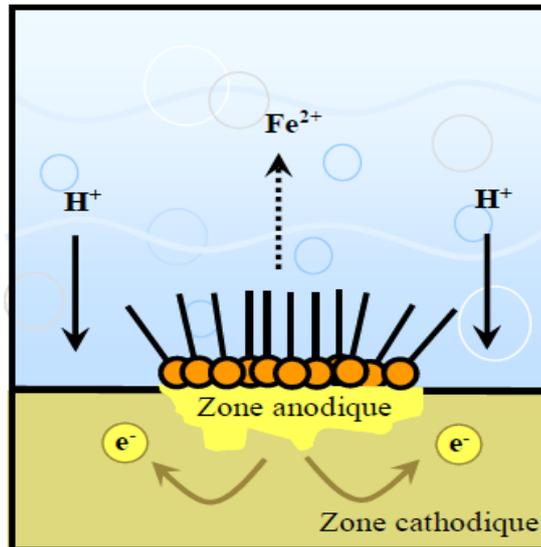
Ces inhibiteurs sont souvent utilisés en milieu proche de la neutralité, voir en milieu alcalin, et plus rarement en milieu acide. Les produits se dissocient en solution et ce sont leurs produits de dissociation qui assurent les phénomènes d'inhibition (anions ou cations). Les principaux anions inhibiteurs sont les oxo-anions de type XO<sub>4</sub><sup>n-</sup> tels les chromates, molybdates, phosphates, silicates,... Les cations sont essentiellement Ca<sup>2+</sup> et Zn<sup>2+</sup> et ceux qui forment des sels insolubles avec certains anions tels que l'hydroxyle OH<sup>-</sup>. L'utilisation des inhibiteurs minéraux reste à ce jour limitée, car la plupart des composés efficaces présentent un côté néfaste pour l'environnement.

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

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

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

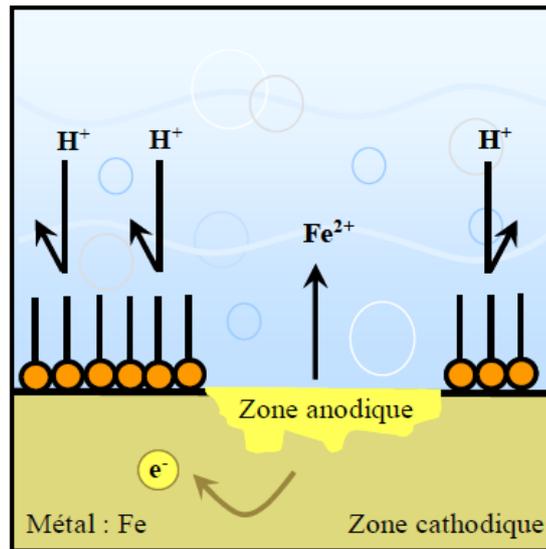
Dans ce cas, l'inhibiteur fait plus de mal que de bien. C'est pour ça que les inhibiteurs anodiques sont souvent désignés comme dangereux. L'ion benzoate semble être une exception, parce qu'une très faible concentration d'inhibiteur entraîne seulement la corrosion généralisée [11].



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

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

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



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

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

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

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

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

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

b) L'intervention de l'inhibiteur dans le processus de transport des espèces 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**

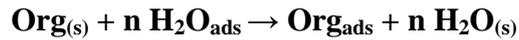
Les phénomènes de la corrosion dépendent d'un grand nombre de facteurs dont les principaux sont les suivants.

- 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  $\pi$ . Le transfert est, par ailleurs, favorisé par la présence d'hétéroatomes avec des paires libres d'électrons.

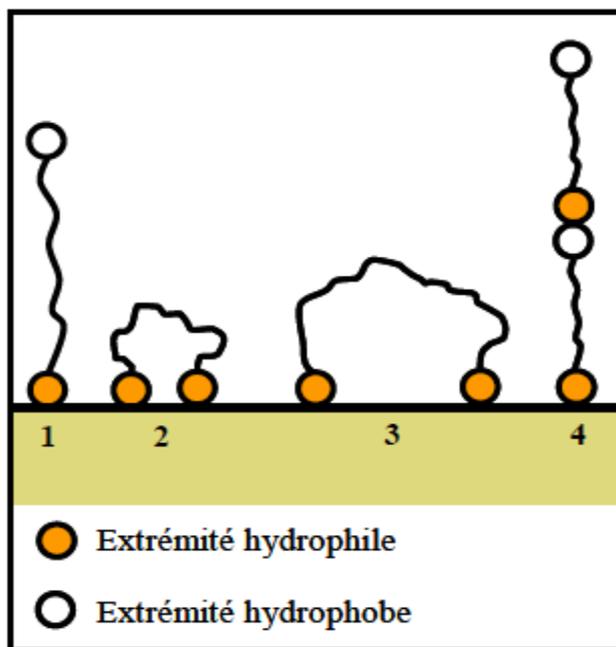
### **I. 6. 2. Structure moléculaire des inhibiteurs**

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  $\mu$ ...) [45-47].



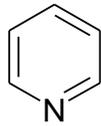
*Figure I. 4. Modes d'adsorption des inhibiteurs organiques sur une surface métallique :  
(1) Adsorption simple ; (2) Chélation de surface ; (3) Pontage de surface ;  
(4) Adsorption en multicouche.*

### **I. 6. 3. Influence de la densité électronique**

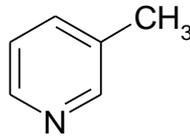
L'inhibition de la corrosion en milieu acide implique généralement une chimisorption de l'inhibiteur. Plus les atomes fonctionnels ont tendance à former des liaisons avec le métal en donnant des électrons, plus les inhibiteurs sont efficaces. Pour une série de molécules organiques qui ne diffèrent que 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

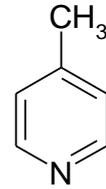
sur l'azote, facilitant ainsi une liaison avec le métal. En effet, le groupe méthyle repousse les électrons (groupe électro-donneur). Le pouvoir inhibiteur des dérivés de la pyridine augmente donc dans l'ordre suivant [48]:



**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.

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

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

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

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

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

Le réarrangement de l'équation (6) donne :

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

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

#### **I. 6. 4. 2. Isotherme de Temkin**

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

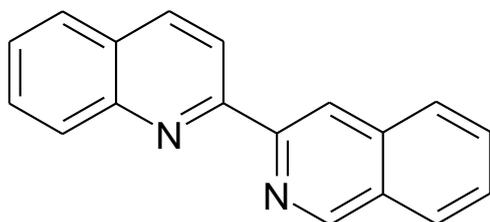
$$KC_{inh} = \frac{\exp(a\theta) - 1}{1 - \exp[-a(1 - \theta)]} \quad (8)$$

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

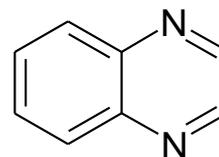
#### **I. 6. 5. Des hétérocycles utilisés comme inhibiteurs de corrosion en milieu acide**

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

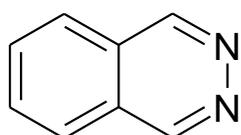
mercaptopyrimidine **4** [64]. Ces substances ont montré de bonnes efficacités inhibitrices (80-90 %) dans un domaine de température de 25 à 60 °C.



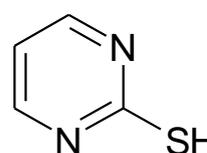
**1**



**2**

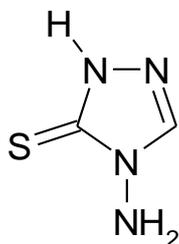


**3**

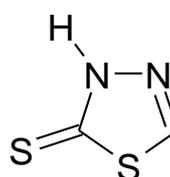


**4**

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

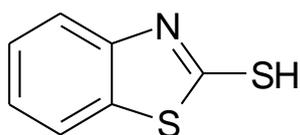


**5**

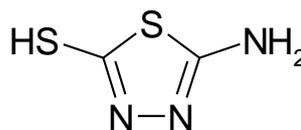


**6**

Chaudhary et *coll.* [66] ont étudié l'effet du 2-mercapto benzothiazole **7** et du 2-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.

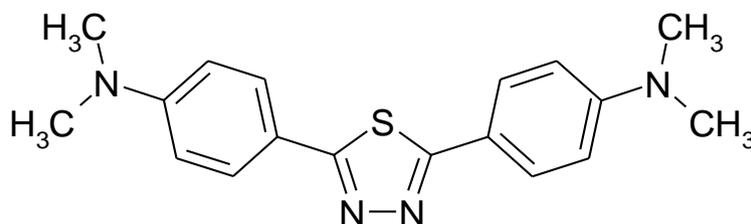


7

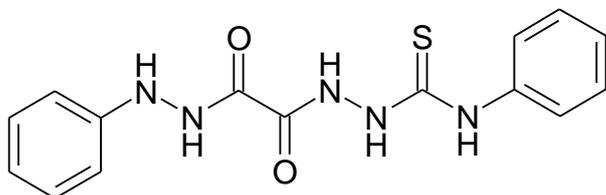


8

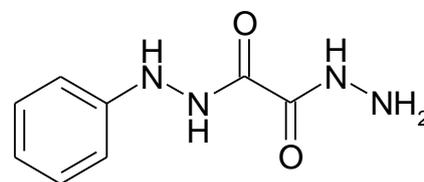
Bentiss et *coll.* [67] ont synthétisé une nouvelle classe d'inhibiteurs de corrosion, à savoir le 2,5-bis (4-diméthylaminophenyl) 1,3,4-thiadiazole. Son pouvoir inhibiteur sur la corrosion de l'acier en milieu chlorhydrique et sulfurique a été étudié par la perte de poids, les courbes de polarisation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



Larabi et *coll.* ont consacré leur études à la synthèse et l'étude de l'effet d'inhibition du N-phénylhydrazide-N'-phénylthiosemicarbazide oxalique (**PHPTO**) et du N-phényldihydrazide oxalique (**PDHO**) vis à vis de la corrosion d'un acier doux dans HCl 1M et du cuivre dans HNO<sub>3</sub> 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 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,5M et HCl 1M [70, 71].



**PHPTO**

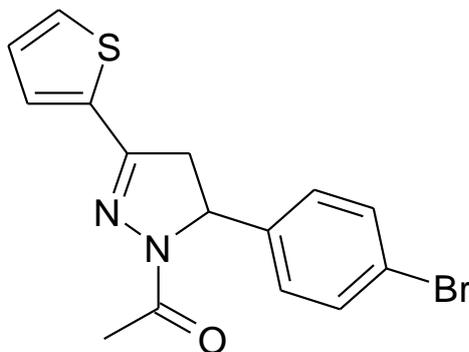


**PDHO**

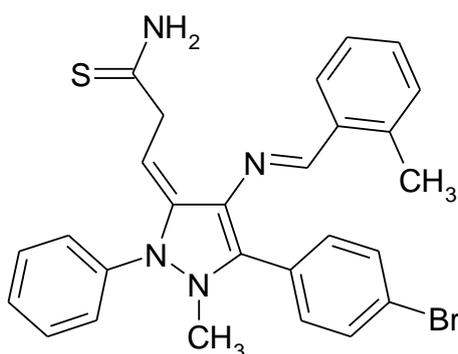
Benali et *coll.* ont étudié l'influence du 2-Mercapto 1-méthyl imidazole (**MMI**) sur le taux d'inhibition de la corrosion de l'acier XC38 dans deux milieux ; H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,5M et HClO<sub>4</sub> 1M [72, 73] et du cuivre dans H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,5M et HCl 1M [74, 75]. On autre, l'effet du MMI sur la corrosion de l'acier doux a été également étudié en milieu HCl 5% [76]. En effet Le



pouvoir inhibiteur obtenu en milieu sulfurique (83%, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) et plus élevé que celui trouvé en solution chlorhydrique (66%, HCl) pour la même concentration en inhibiteur à T=28°C. Le pyrazole agit par adsorption à la surface de l'acier selon l'isotherme de Langmuir. Cette étude a été réalisée en utilisant la méthode gravimétrique et les courbes de polarisation [80].



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-1Hpyrazol-3(2H)-ylidène)-hydrazine écarbothioamide (**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  $0.5 \times 10^{-3}$  M pour T=30°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.



**HCB**

## **I. 7. LES METHODES D'EVALUATION DE LA CORROSION**

### **I. 7. 1. La gravimétrie**

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

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

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

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

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

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

### **I. 7. 2. Méthodes électrochimiques**

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

- Méthodes stationnaires,
- Méthodes transitoires.

#### **I. 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 : la spectroscopie d'impédance électrochimique**

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. TECHNIQUES D'ANALYSES DE SURFACE**

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

### **I. 8. 1. La spectroscopie des photo-électrons (XPS)**

La spectroscopie des photoélectrons (**XPS**) (*X-ray Photoelectron Spectroscopy*) ou (**ESCA**) (*Electron Spectroscopy for Chemical Analysis*) est considérée comme la méthode la plus adéquate pour étudier le mécanisme d'adsorption et déterminer la nature du film adsorbé sur la surface métallique. Son principe est basé l'exploite de l'effet photoélectrique découvert par Einstein. La spectroscopie des photoélectrons consiste donc à mesurer l'énergie cinétique des photoélectrons émis par le matériau irradié par un faisceau de RX.

### **I. 8. 2. La microscopie électronique à balayage**

La microscopie électronique à balayage (**MEB**) est la méthode la plus utilisée pour observer la topographie d'une surface. Son principe de travail consiste à explorer la surface de l'échantillon par lignes successives et à transmettre le signal du détecteur à un écran cathodique dont le balayage est exactement synchronisé avec celui du faisceau incident. Les microscopes à balayage utilisent un faisceau très fin qui balaie point par point la surface de l'échantillon.

## **I. 9. CONCLUSION**

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

## REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] E. Bardal; corrosion and protection; Springer (2004) 5.
- [2] B. Normad, B. Balland ; prévention et lutte contre la corrosion une approche scientifique et technique; presses polytechniques. (2004). 2.
- [3] J. Bernard, A. Michel, J. Philibert, J. Talbot, *Métallurgie Générale*, 2<sup>ème</sup> 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.Pebere, *Inhibiteurs de corrosion*, In : G. Beranger, H. Mazille, *Corrosion et anticorrosion (pratique industrielle), Mécanique et ingénierie des Matériaux*, Lavoisier, Paris, Hermès Science Publications, 2002, pp.245-266.
- [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. Radońska 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. Subramanian, *Corros. J.*, **5** (1970) 270.
- [60] P. N. G. Shankar, K. I. Vasu, *J. Electrochem. Soc. India.*, **32** (1983) 47.
- [61] K. Shekhter, N. Likhonya, V. Kollot, E. Tamilets, T. Tallin, *Politekh. Inst.*, **542** (1983) 95.
- [62] A. G. Alshkel, M. Hefny, A. R. Ismail, M. A. El-basiony, *Corros. Prev. & Cont.*, **34** (1987) 155.
- [63] R. L. Every, O. L. Riggs, *Mat. Prot.*, **3** (1964) 46.
- [64] F. Zucchi, G. Trabanelli, 7th European Symposium on Corrosion Inhibitors, Ann. Univ. Ferrara, Italy, 330 (1990).
- [65] M. M. Osman, E. Khamis, A. Micheal, *Corros. Prev. & Cont.*, **41** (1994) 60.
- [66] R. S. Chaudhary, A. Singh, *J. Electrochem. Soc. India.*, **46** (1997) 119.
- [67] F. Bentiss, M. Traisnel, M. Lagrenée, *J. Appl. Electrochem.*, **31** (2001) 41.
- [68] L. Larabi, Y. Harek, O. Benali, S. Ghalem, *Prog. Org. Coat.*, **54** (2005) 256.
- [69] Y. Harek, L. Larabi, *Kem. Ind.*, **53** (2004) 55.
- [70] L. Larabi, O. Benali, Y. Harek, *Port. Electrochim. Acta.*, **24** (2006) 337
- [71] L. Larabi, Y. Harek, M. Traisnel, A. Mansri, *J. Appl. Electrochem.*, **34** (2004) 833.
- [72] L. Larabi, Y. Harek, *Portugaliae Electrochimica Acta.*, **22** (2004) 227.

- [73] O. Benali, L. Larabi, B. Tabti, Y. Harek, *Anti-Corros. Meth. Mater.*, **52** (2005) 280.
- [74] O. Benali, L. Larabi, M. Traisnel, L. Gengembre, Y. Harek, *Appl. Surf. Sci.*, **253** (2007) 6130.
- [75] L. Larabi, O. Benali, S. M. Mekelleche, Y. Yarek, *Appl. Surf. Sci.*, **253**(2006)1371.
- [76] H. B. Ouic1, O. Benali, Y. Harek, S.S. Al-Deyab, L. Larabi, B. Hammouti, *Int. J. Electrochem. Sci.*, 7 (2012) 2304 – 2319.
- [77] O. Benali, L. Larabi, S. M. Mekelleche, Y. Yarek, *J. Mater. Sci.*, **41** (2006) 7064.
- [78] L. Larabi, O. Benali, Y. Yarek, *Mater. Lett.*, **61** (2007) 3287.
- [79] O. Benali, L. Larabi, Y. Harek, *J. Appl. Electrochem.*, **39** (2009) 769.
- [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.

---

## **DEUXIEME CHAPITRE**

*Etude bibliographique sur la  
synthèse des pyrazoles et  
chalcones*

---

## II. 1. Les chalcones et dérivés

### II. 1. 1. Généralités

Les chalcones **1** sont des cétones  $\alpha,\beta$ -insaturés aromatiques qui appartiennent à la famille des flavonoïdes, elles peuvent exister sous forme de deux conformations Z et E, dont les stéréo-isomères E sont les plus abondantes. Elles sont des intermédiaires important dans la synthèse de plusieurs composés hétérocycliques tels les pyrazoles, les flavonoïdes et les indoles. De plus les chalcones sont bien connus par leurs propriétés biologiques très intéressantes comme que les activités: antibactérienne, antifongicide, antitumorale et anti-inflammatoire. Par ailleurs les chalcones ont été récemment employés comme inhibiteurs de corrosion des aciers en milieu acide [1].

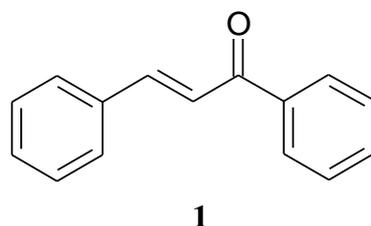


Figure II. 1. Structure générale d'une chalcone

Les chalcones peuvent se distinguer en deux types, les chalcones naturelles et celles synthétiques. A titre d'exemple, les chalcones **2** et **3** naturelles possédant une activité antioxydante ont été isolées de la plante Glycyrrhizainflata (Figure II. 2) [2].

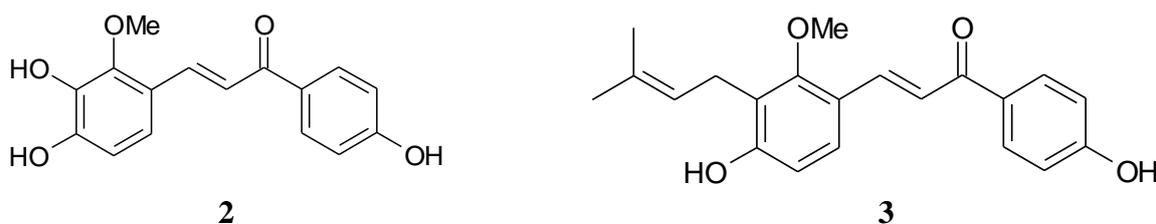


Figure II. 2. Différentes chalcones antioxydante isolées à partir de Glycyrrhizainflata

Depuis peu, des chalcones naturelles possédant des activités antiémétiques ont été isolées à partir des graines de *Alpinia katsumadai* [3]. Parmi les chalcones synthétiques biologiquement actives, on trouve le 2',5'-dihydroxychalcone **4** qui possède une activité anti-inflammatoire [4-6], le 2',6'-dihydroxy-4'-méthylchalcone **5** qui possède une activité antileishmanienne et le 2-acétylpyridinechalcone **6** qui possède une activité antimicrobienne [7, 8] (Figure II. 3).

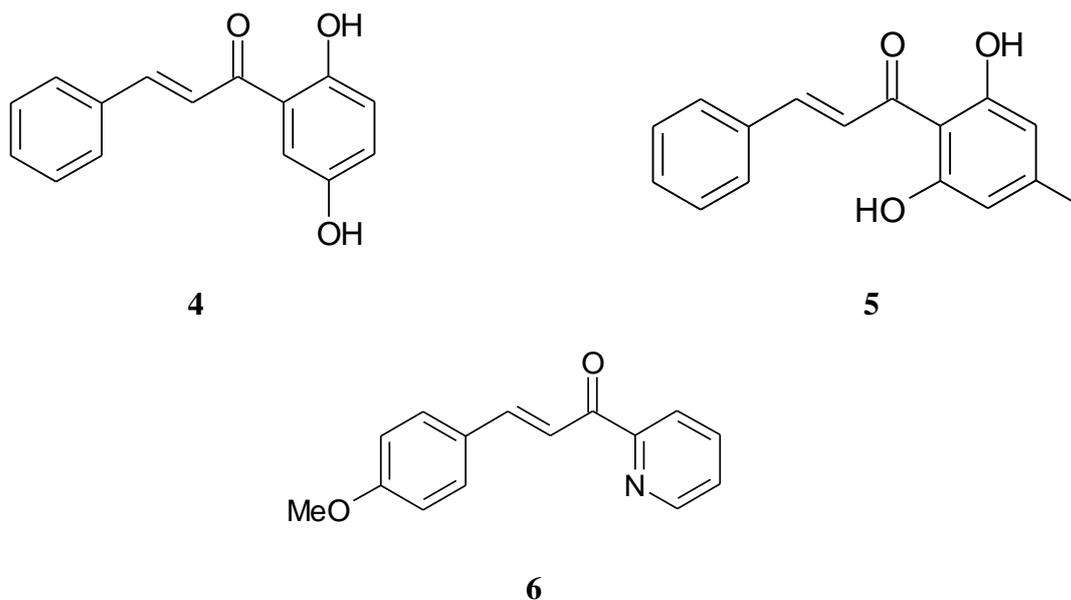


Figure II. 3. Structures de chalcones synthétiques biologiquement actives

Il est à noter que plusieurs chalcones 7 et 8 synthétiques ont démontré des activités anticorrosion de l'acier en milieu acide [9].

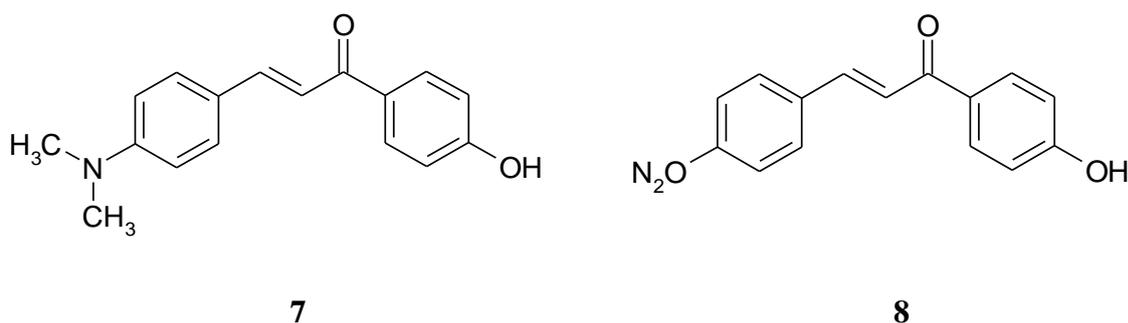


Figure II. 4. Structures de chalcones synthétiques Inhibiteur de corrosion

## II. 1. 2. Méthodes de synthèses des chalcones

### II. 1. 2. 1. Réaction de Claisen et Schmidt

La méthode de synthèses des chalcones la plus courante et celle de la réaction ou la condensation de *Claisen et Schmidt* [10]. Cette réaction a été énoncée par *Claisen et Schmidten* 1881, est basé sur la réaction de condensation aldolique utilisant des dérivés l'acétophénone 9 et 10 et le benzaldéhyde dans des conditions douces [11]. Les chalcones 11 et 12 ont été obtenues selon deux réactions différentes, dont la première utilise le diode comme catalyseur, et la deuxième est catalysée par une base telle que l'hydroxide de potassium (Schéma II. 1 et 2) [12, 4].

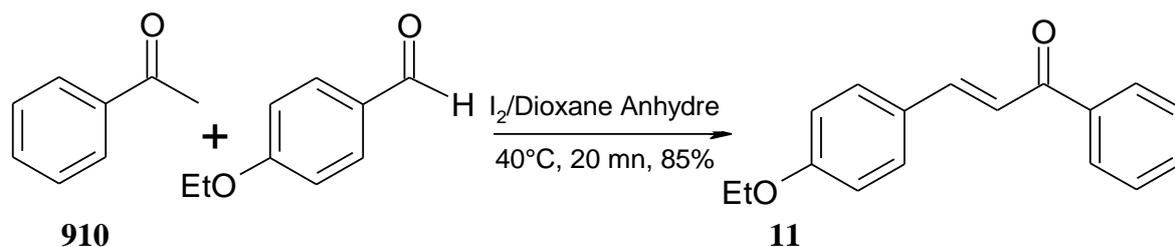


Schéma II. 1. Synthèse de chalcone catalysée par l'iode

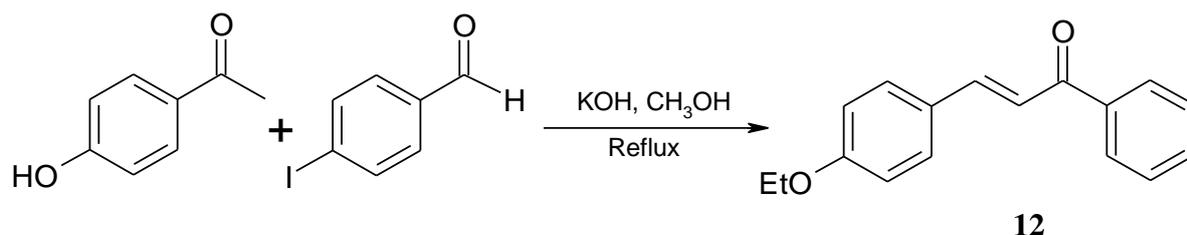


Schéma II. 2. Formation de chalcone catalysée par une base (KOH)

La chalcone peut être préparée par crotonisation (condensation aldolique) du benzaldéhyde avec l'acétophénone, réaction catalysée par une base, en générale de soude. Cette réaction s'est révélée marcher également sans solvant, c'est-à-dire une réaction en phase solide [13]. Cette réaction entre un benzaldéhyde substitué et l'acétophénone a servi de modèle dans le cadre de la chimie verte [14]. Cette réaction, dans ce cadre a aussi été effectuée, à partir des mêmes réactifs, dans l'eau à haute température (entre 200 et 350°C) [15].

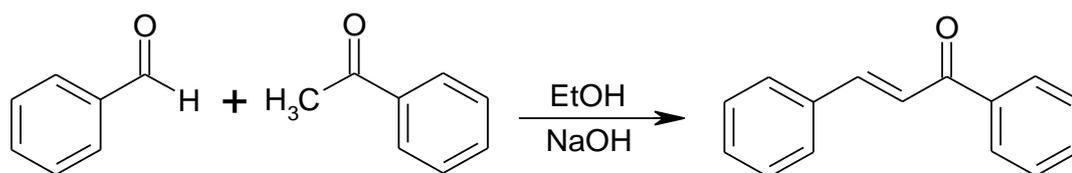
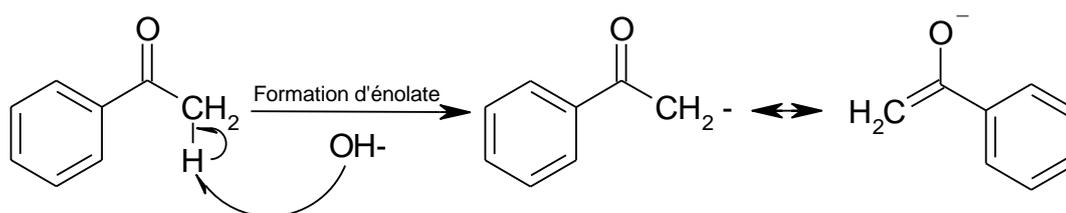


Schéma II. 3. Formation de chalcone par Condensation aldolique

✓ Formation d'énanolate



✓ Aldolisation et crotonisation

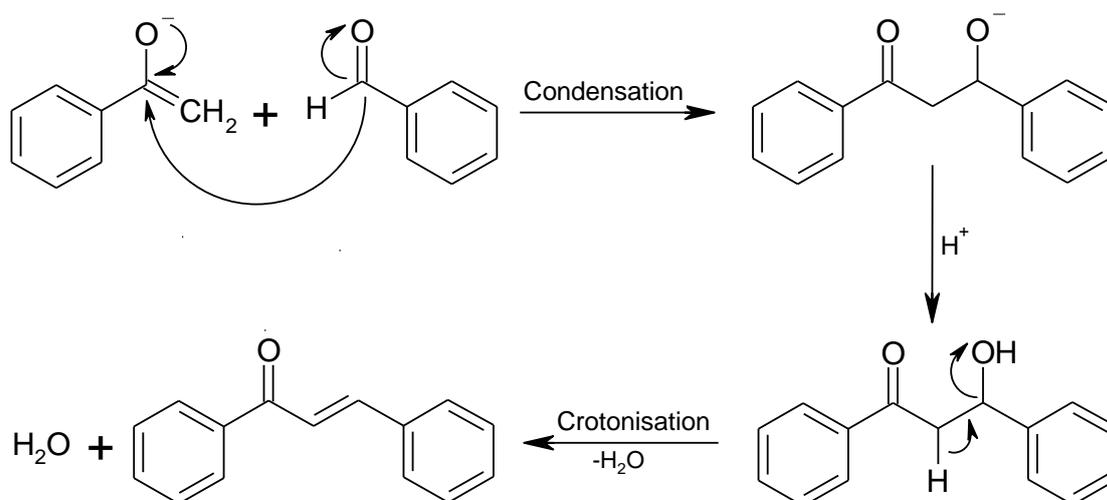


Schéma II. 4. Mécanisme réactionnel de préparation de chalcone par étape

II. 1. 2. 2. Réaction de Suzuki

La réaction de Suzuki consiste à faire réagir l'acide phénylboronique **13** avec le chlorure de cinnamoyl **14** pour donner la chalcone **15** (Schéma II. 5) [16]. Les rendements des chalcones obtenus en utilisant cette méthode ont été faibles.

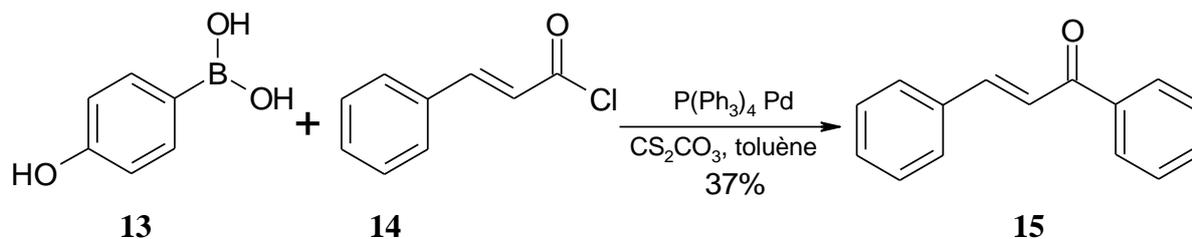


Schéma II. 5. Formation d'une chalcone par réaction de Suzuki

II. 1. 2. 3. Réaction de Sonogashira

La réaction de Sonogashira est basée sur la migration d'hydrure in situ. Dans cette réaction, le 1-iodo 4-nitrobenzène **16** a réagi avec l'alcool propargylique **17** en présence d'une quantité catalytique de  $[\text{PdCl}(\text{PPh}_3)_2]$  et  $\text{CuI}$  pour donner la chalcone **18** (Schéma II. 6) [17].

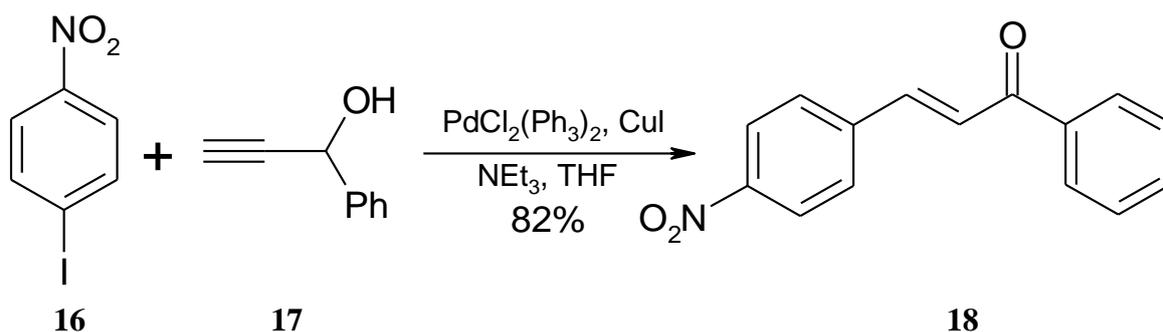


Schéma II. 6. Formation d'une chalcone via une réaction de Sonogashira

#### II. 1. 2. 4. Réaction de Wittig-Horner

La réaction de Wittig-Horner à faire réagir l'acétophénone **19** avec le phosphonate **20** pour former la chalcone **21**. Le rendement de cette réaction a été faible, ceci montre bien que la réaction de Wittig ne donne pas un bon résultat avec des cétones (Schéma II. 7) [18].

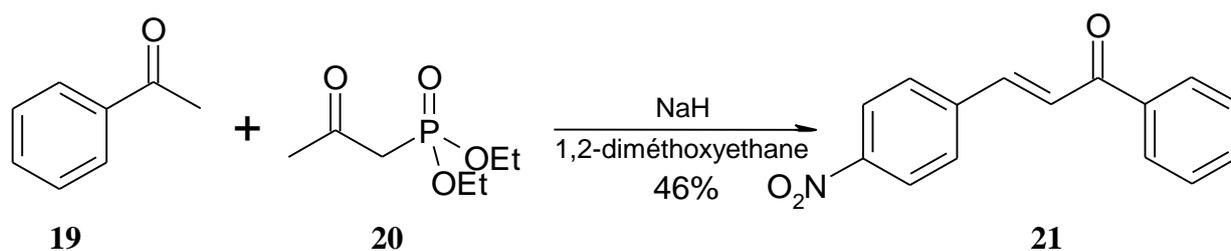


Schéma II. 7. Formation d'une chalcone par réaction de Wittig

#### II. 1. 2. 5. Formation de composés $\alpha$ , $\beta$ -insaturés en utilisant le mésylate comme groupement partant

L'activation de l'alcool **22** par mésylation constitue une méthode pour la préparation des cétones  $\alpha,\beta$ -insaturés et afin de favoriser des additions nucléophiles conjuguées. En effet, cette méthode est avérée inefficace puisque le mésylate **23** est instable et peut être dégradé rapidement en ester  $\alpha,\beta$ -insaturé **24**. Par ailleurs, plusieurs nucléophiles peuvent être utilisés comme l'indole mais l'ester  $\alpha,\beta$ -insaturé a été toujours obtenu comme produit majoritaire. Ceci n'a permis pas la formation des cétones  $\alpha,\beta$ -insaturés **25** qu'avec un rendement faible (Schéma II. 8).

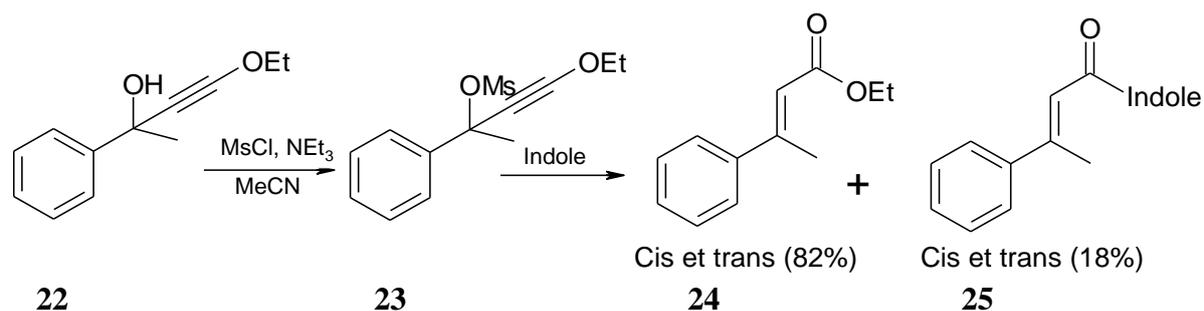


Schéma II. 8. Formation des cétones  $\alpha, \beta$ -insaturés via une mésylation d'alcool propargylique

### II. 1. 2. 6. Formation de composé $\alpha, \beta$ -insaturés en utilisant le APTS comme catalyseur

L'utilisation de l'acide para-toluènesulfonique (APTS) en tant que catalyseur acide et l'indole comme nucléophile a donné un rendement de (38%) supérieure à celui obtenu via mésylation (18%). Il est à noter que l'alcool propargylique de départ a complètement réagi et les produits majoritaires étant les esters  $\alpha, \beta$ -insaturés 26 et 27 (Schéma II. 9).

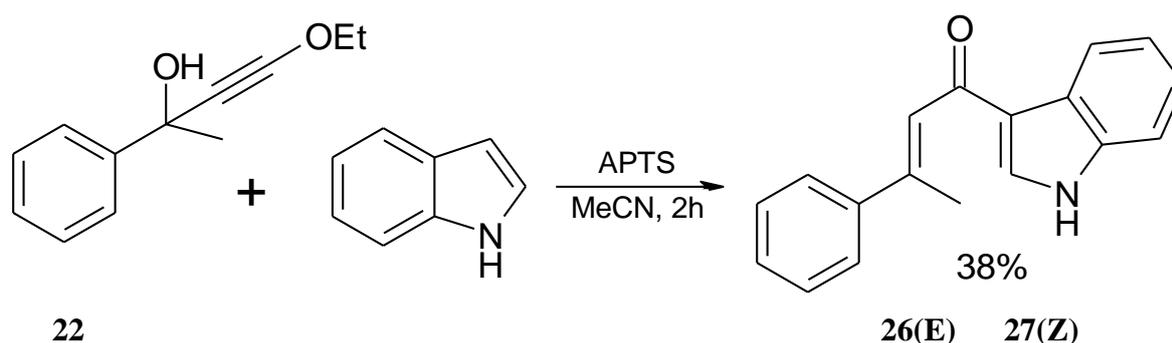


Schéma II. 9. Formation des cétones  $\alpha, \beta$ -insaturés en utilisant le APTS comme catalyseur

### II. 1. 2. 7. Formation de cétones $\alpha, \beta$ -insaturés en utilisant le $\text{P}_2\text{O}_5$ comme catalyseur

Les résultats obtenus avec (APTS) étaient encourageants mais le rendement demeure décevant. Il devenait clair qu'on aurait avantage à piéger l'eau produite à partir de l'alcool propargylique et ainsi éviter la formation de l'ester  $\alpha, \beta$ -insaturés. De cette manière nous pouvons optimiser la formation des cétones  $\alpha, \beta$ -insaturés, le  $\text{P}_2\text{O}_5$  a été utilisé comme catalyseur acide. On sait que l'anhydride phosphorique peut jouer son rôle comme acide ainsi que le rôle de desséchant. En effet, il réagit instantanément avec les molécules d'eau en formant l'acide phosphorique ( $\text{H}_3\text{PO}_4$ ) [19]. L'utilisation de l'indole comme entité nucléophile et le  $\text{P}_2\text{O}_5$  comme catalyseur acide a donné un rendement de 40% des cétones 28 et 29 à partir de l'alcool propargylique à base d'acétophénone (Schéma II. 10).

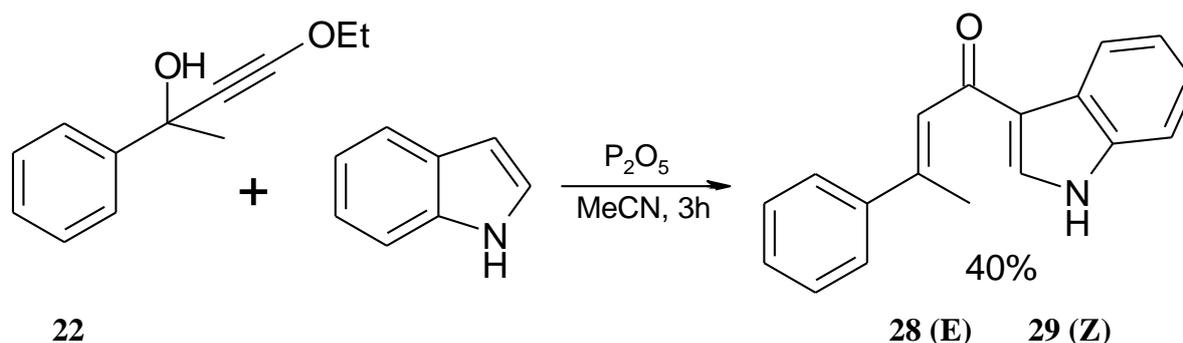


Schéma II. 10. Formation des cétones  $\alpha, \beta$ -insaturés en utilisant le  $P_2O_5$  comme catalyseur

## II. 1. 2. 8. Formation de de cétones $\alpha, \beta$ -insaturés en utilisant le chlorure ferrique anhydre ( $FeCl_3$ ) comme catalyseur

L'alcool propargylique **22** peut être activé avec d'autres catalyseurs acides et la liste de ceux-ci pourrait être longue. À titre d'exemple, certains groupes de recherche ont utilisé le chlorure ferrique comme acide de Lewis pour activer l'alcool propargylique **21** et ainsi favoriser une substitution nucléophile directe avec le chlorure ferrique et donner le composé **30** (Schéma II. 11) [20].

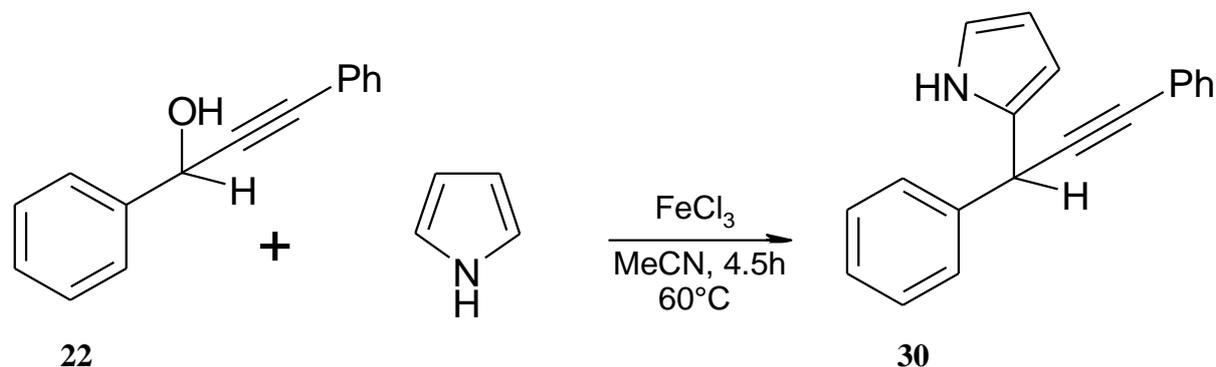


Schéma II. 11. Substitution nucléophile directe avec le chlorure ferrique comme catalyseur

En s'appuyant sur le résultat indiqué ci-dessus, le chlorure ferrique a été utilisé avec la même quantité (0,05 équivalent) pour favoriser la substitution nucléophile conjuguée en utilisant toujours l'indole comme entité nucléophile. L'activation assez douce de l'alcool propargylique avec ( $FeCl_3$ ) a donné 72% comme rendement du produit final ce qui constitue une nette amélioration, comparé avec l'activation par  $P_2O_5$  et **APTS** (38% et 40%) (Schéma II.12).

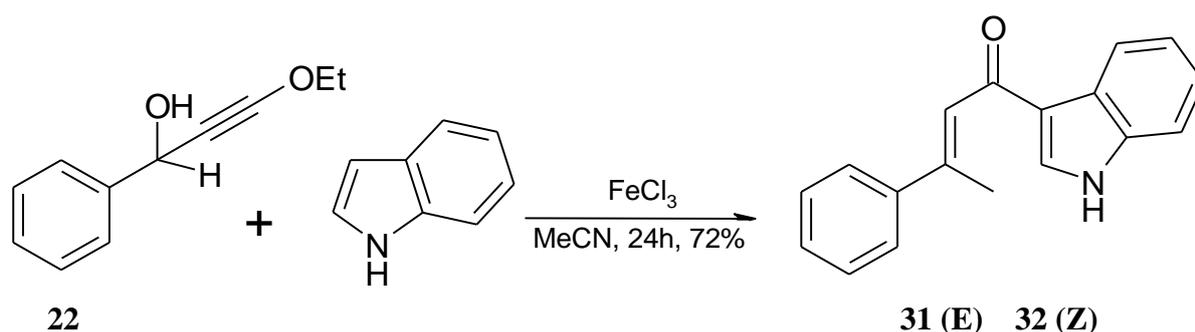


Schéma II. 12. Substitution conjuguée avec l'indole comme nucléophile et le chlorure ferrique comme catalyseur

## II. 2. Pyrazoles

### II. 2. 1. Etude bibliographique portant sur les principales méthodes d'accès au noyau pyrazole

Le noyau pyrazole est un isomère structural de l'imidazole [21]. Le nom pyrazole provient du noyau pyrrole auquel on a ajouté un atome d'azote (azole) (Figure II. 5). Les deux atomes d'azote possèdent des propriétés différentes ; l'un se comportant comme celui de la pyridine peut subir une protonation en milieu acide ; l'autre possède la propriété de l'azote du pyrrole, le doublet participant à l'aromaticité du cycle. En nomenclature officielle, le motif pyrazole se nomme 1,2-diazole. Le pyrazole est un hétérocycle aromatique plan  $\pi$ -excédentaire. Les réactions de substitutions électrophiles se font préférentiellement en position 4 et les attaques en position 3 et 5.

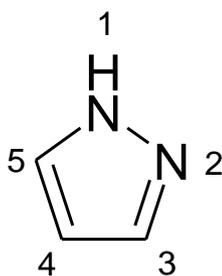


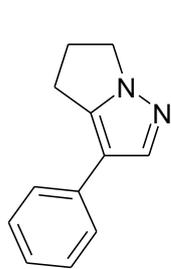
Figure II. 5. Structure moléculaire du pyrazole

Les pyrazoles diversément substitués par des groupements aromatiques et hétéroaromatiques possèdent de nombreuses activités biologiques, ce qui les rend particulièrement intéressants. Les différentes voies d'accès au noyau pyrazole ont subi de nombreuses

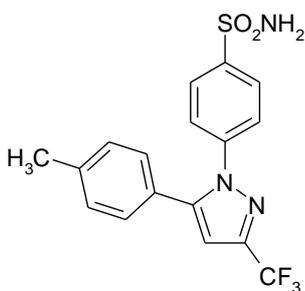
modification depuis les premières synthèses décrites par KNORR [22], PECHMANN [23] ou HUIGEN [44].

### II. 2. 2. Dérivés pyrazolyque

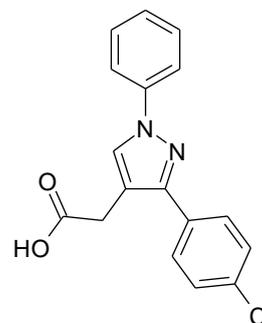
Le motif pyrazole est une structure hétérocyclique très importante et central dans de nombreux composés biologiquement actif (**Figure II. 6**) [25] cet hétérocycle est également très présent dans l'agrochimie, on le trouve dans de nombreux composés herbicides, fongicides et insecticides [26]. Par ailleurs, cette structure est particulièrement rare dans la nature. En effet, à notre connaissance seule la withasomnine a été isolée à partir d'une plante (*withaniasomnifera*Dum) utilisée dans la médecine traditionnelle indienne pour le traitement de troubles légers (effets analgésique antidépresseurs) [27].



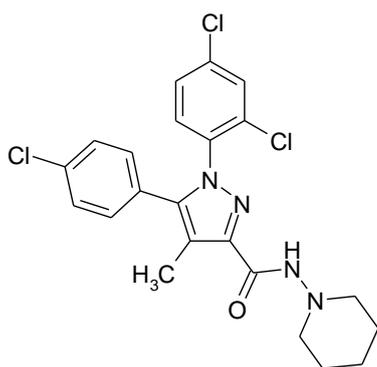
**Withasomnine**



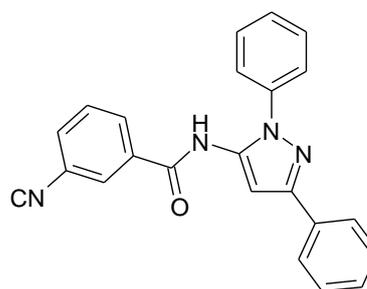
**Celecoxibeanti-inflammatoir**



**Lonazolacanti-inflammatoir**



**Rimonabant anti-obésité**



**CDPPB**

*Figure II. 6. Dérivés pyrazoliques*

## II. 2. 3. Formation et fonctionnalisation du noyau pyrazole

### II. 2. 3. 1. Cyclocondensation de l'hydrazine et de ses dérivés sur des systèmes carbonylés

La méthode la plus utilisée pour obtenir les pyrazoles substitués consiste en une réaction de cyclocondensation entre une hydrazine ou thiosemicarbazide appropriés jouant le rôle du nucléophile bidenté et une unité carbonée présentant deux carbones électrophiles en position 1 et 3 comme un dérivé 1,3-dicarbonylé **A** ou une cétone  $\alpha$ - $\beta$ -insaturée **B**, **C** et **D** (Schéma II.13).

Lors de l'utilisation de substrats électrophiles non symétrique  $R1 \neq R2$ , un mélange de deux régioisomères **E** et **F** est souvent obtenu si  $R3 \neq H$ , lorsque  $R3 = H$  un réarrangement prototropique rend le pyrazole **E** équivalent à **F**.

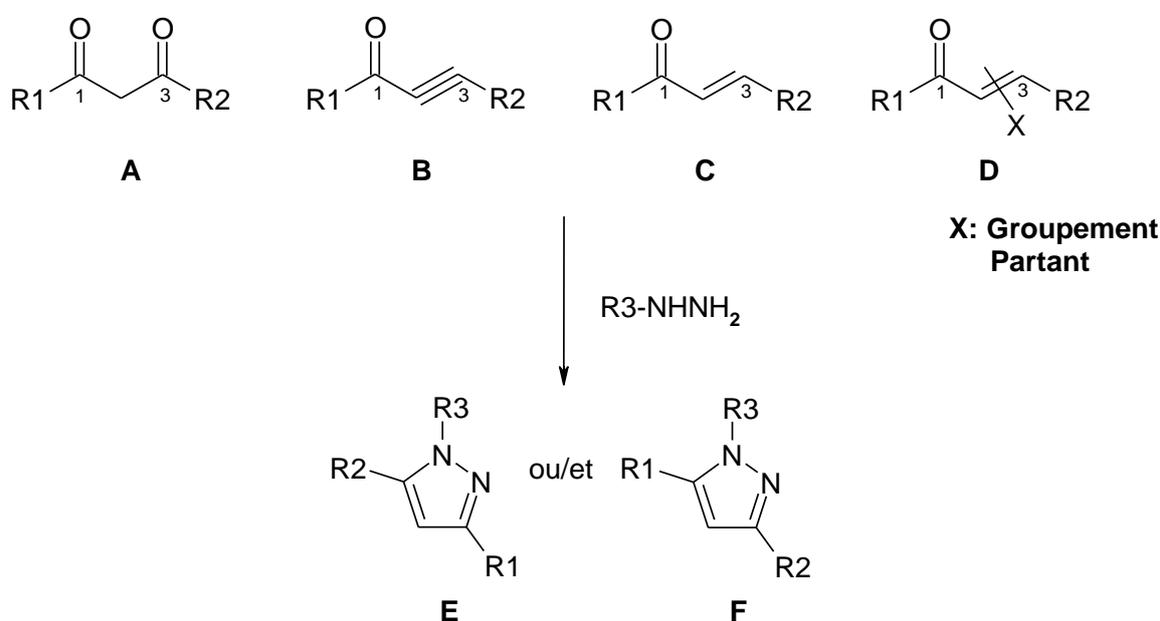


Schéma II. 13. Condensation d'hydrazine avec des dérivés carbonyles

### II. 2. 3. 2. A partir de 1,3 dicétone

La cyclocondensation des composés 1,3-dicarbonylés avec les dérivés de l'hydrazine est une approche simple et rapide pour obtenir des pyrazoles polysubstitués. Cette méthode développée par KNORR [28] a la fin du 19<sup>ème</sup> siècle aboutit généralement en présence des substrats 1,3-dicarbonylés non symétriques à la formation de deux régioisomères s'avérant difficilement séparable (Schéma II. 14).

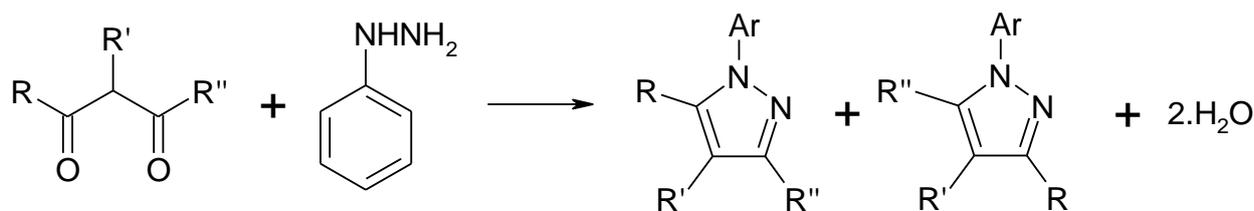


Schéma II. 14. Cyclocondensation des composés 1,3-dicarbonnylés avec les dérivés de l'hydrazine

Le mécanisme de la réaction passe d'abord par la formation d'une imine suivie d'une cyclisation déshydratante pour former le pyrazole (Schéma II. 15).

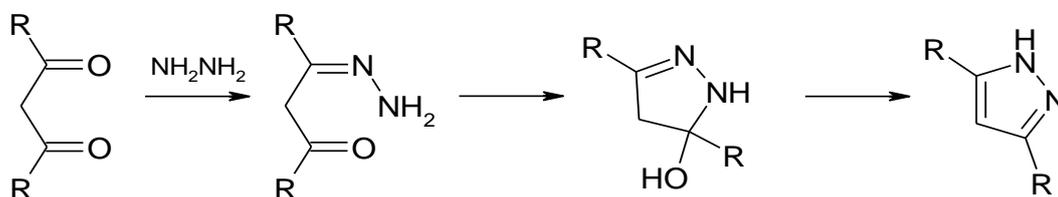


Schéma II. 15. Mécanisme d'accès au pyrazole

En 2006, GOSSATEURELIN et collaborateurs [29] ont proposé de nouvelles conditions réactionnelles permettant la synthèse régiosélective de 1-arylpzazoles substitués en position 3, 4 et 5 à partir de composés 1,3-dicarbonylés. En effet, les auteurs ont découvert que la cyclocondensation d'un chlorhydrate d'aryl hydrazine avec des 1,3-dicétones dans les solvants dipolaires aprotiques donne de meilleurs résultats que dans le solvant polaire protiques (éthanol) généralement utilisés pour ce type de réaction. Après optimisation des conditions, il ressort que l'ajout d'une solution de HCl 10N au solvant de type amide (**DMF**, **NMF**, **DMAc**) ou urée (**DMPU**, **TMU**) permet d'augmenter les rendements en accélérant l'étape de déshydratation. La cyclocondensation des dicétones avec l'hydrazine a lieu à température ambiante dans le N,N-diméthylacétamide, en milieu acide, pour donner les pyrazoles correspondants avec de bons rendements et une bonne régiosélectivité.

La condensation de diverses hydrazines aryliques avec des 4,4,4-trifluoro-1-arylbutane-1,3-diones 1a-b fournit les pyrazoles 3a-b, 4a-b avec 74-77% de rendements. La sélectivité obtenue est de l'ordre de 98:2 en faveur de l'isomère 3. Par comparaison, les réactions effectuées dans les conditions classiques dans l'éthanol à température ambiante, donnent des mélanges équimolaires de régioisomères. Néanmoins, une perte du contrôle de la régiosélectivité est observée lorsque le groupement  $-CF_3$  est remplacé par un  $CH_3$  ou



### II. 2. 3. 3. A partir de cétone acétyléniques

La réaction de cyclocondensation de l'hydrazine sur les cétones acétyléniques pour former des pyrazoles est connue depuis plus de 100 ans [30] toutefois, la réaction aboutit, là encore à un mélange de régioisomères (Schéma II. 17).

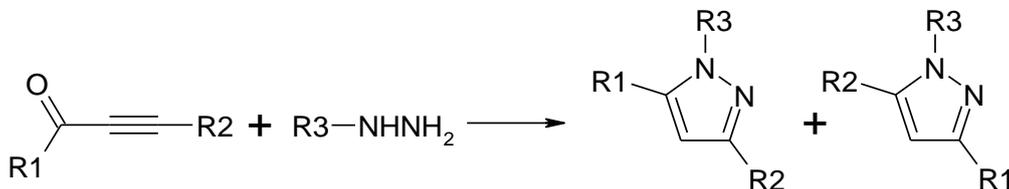
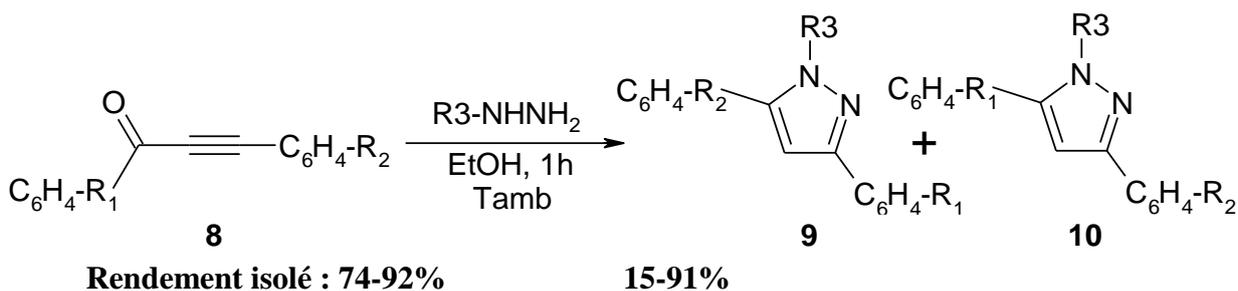


Schéma II. 17. Condensation avec les cétones acétyléniques

En 2004 BICHONDENOP et collaborateurs [31] sont intéressés aux facteurs déterminant la régiosélectivité de ce type de réaction dans le cadre de la synthèse de 3,5-diarylpyrazoles. Ils ont étudié la cyclocondensation des cétones acétyléniques **8** sur la méthylhydrazine ou des hydrazines aryliques dans l'éthanol, laquelle fournit deux pyrazoles régioisomères **9** et **10** difficilement séparables (Schéma II. 18).

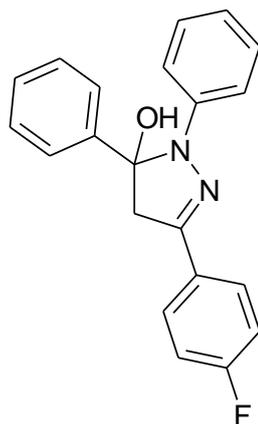


R1 ou R2=H, Me, NO<sub>2</sub>, Cl, OMe, Majoritaire pour R3=Me Majoritaire pour R3=Ar

R3=Ph, 4-MeOC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, 4-O<sub>2</sub>NC<sub>6</sub>H<sub>4</sub> (Ratio 9/10=93 ;7 à 97 ;3) (Ratio 10/9=87 ;13 à 99 ;1)

Schéma II. 18. Synthèse des pyrazoles à partir des acétyléniques

La différence de régio sélectivité observée lors de l'utilisation de méthylhydrazine ou d'une hydrazine arylique est expliquée par le fait que l'azote porteur d'un groupement méthyle est beaucoup plus nucléophile et réagira par une addition de type MICHAEL sur la triple liaison de la cétone acétylénique suivie de la formation intramoléculaire d'une imine. Dans le cas d'une hydrazine substituée par un groupement arylique, l'amine primaire et la plus nucléophile et réagira sur la triple liaison suivie de l'attaque de l'amine secondaire sur le carbonyle. Pour appuyer ce mécanisme, les auteurs ont isolé le 5-hydroxy-dihydropyrazole **11** (Figure II. 7).



11

Figure II. 7. Pyrazole 11 intermédiaire isolé

#### II. 2. 3. 4. A partir de cétones vinylique (Chalcones)

La réaction de cyclocondensation entre une cétone  $\alpha,\beta$ -éthylénique et un dérivé de l'hydrazine aboutit à la synthèse de pyrazolines qui après oxydation, fournissent le noyau pyrazole (Schéma II. 19).

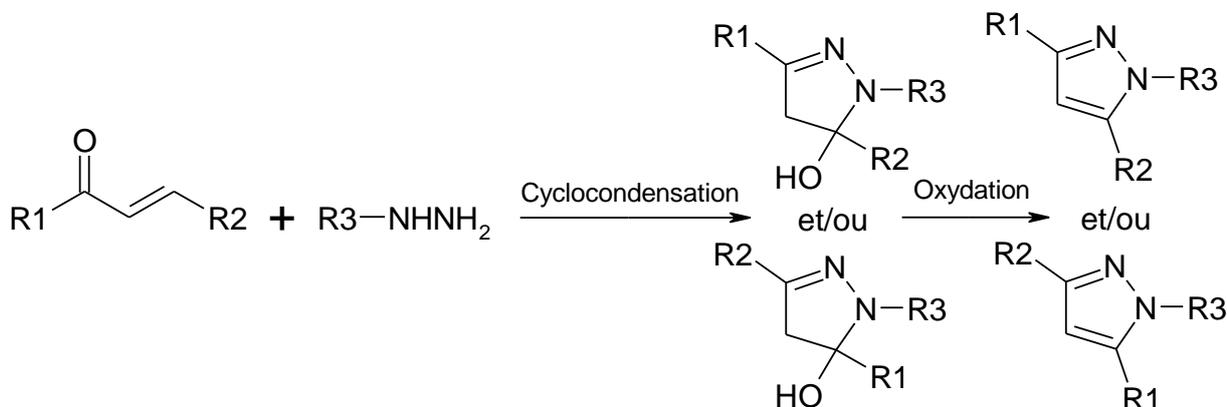
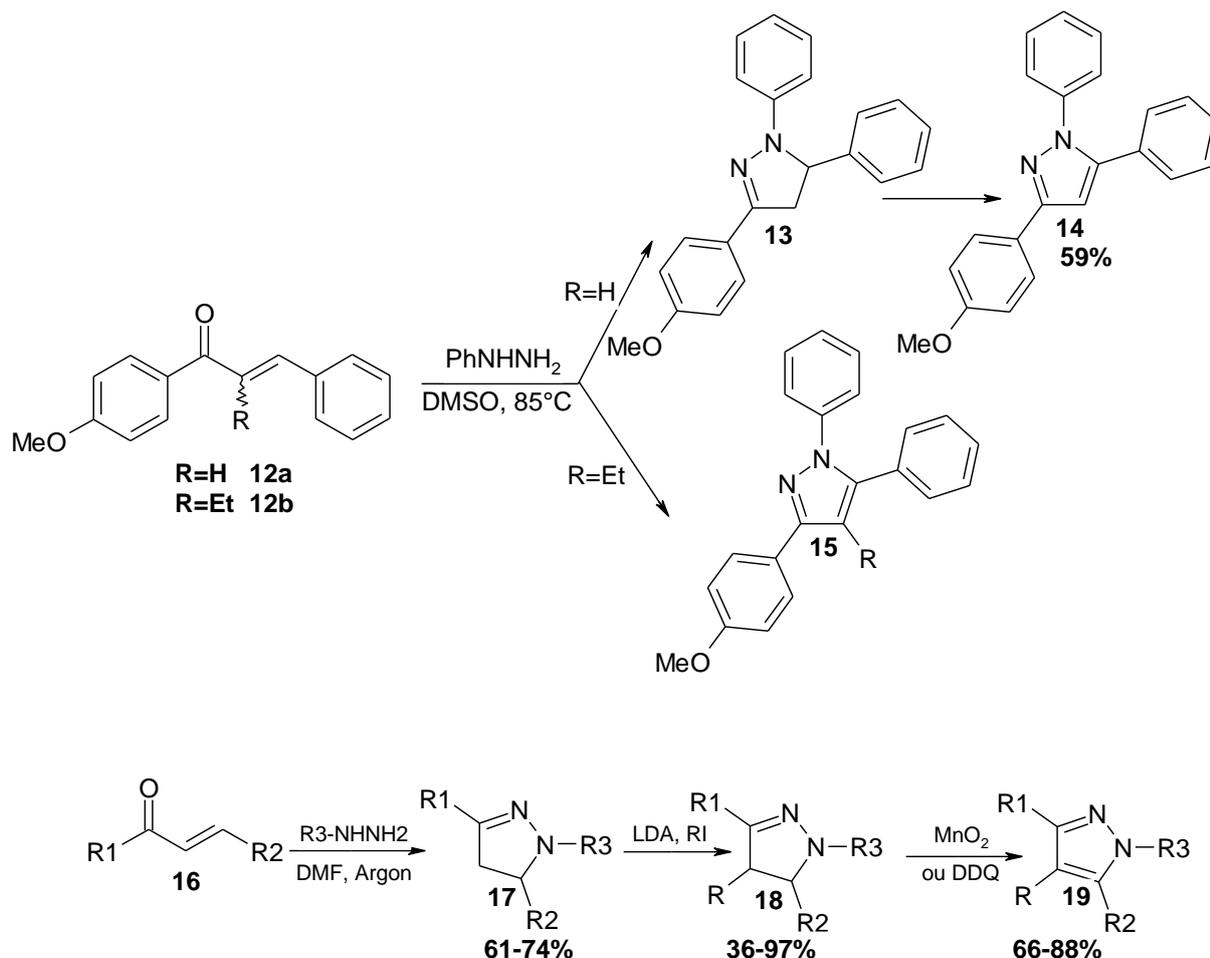


Schéma II. 19. Synthèse des pyrazoles à partir des vinyliques

En 2000 HUANG et KATZENELLENBOGEN ont tenté sans succès d'effectuer la condensation d'hydrazines sur des cétones  $\alpha,\beta$ -éthyléniques **12** substitués en  $\alpha$  par des groupements alkyles afin d'accéder à des nouveaux ligands du récepteur d'estrogène de type 4-alkylpyrazoles, toutefois les produits ciblés ont pu être obtenus par alkylation des pyrazolines **17** en présence de LDA, avant de subir la réaction d'oxydation (Schéma II.20) [32].



Ar1=4-MeOC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, Ar2=Ph, 4-OTBDPSPH

Ar1=Ph ; Ar2=4-MeOC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>

Ar3=Ph ; 4-MeOC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, R=Me, Et, n-Pr

### Schéma II. 20. Synthèse des pyrazoles à partir des dérivés chalcones

Les auteurs proposent deux mécanismes pour expliquer la régiosélectivité obtenue. La première voie passerait par l'addition de l'amine secondaire de l'hydrazine sur le carbone en position  $\beta$  de la cétone vinylique suivie de la formation intramoléculaire de l'imine **20** pour donner la pyrazoline **17**. La deuxième voie proposée passe d'abord par la formation de l'imine **21** suivie de l'addition de type MICHAEL de l'amine secondaire, un réarrangement prototropique fournirait ensuite la pyrazoline **17** désirée (Schéma II. 21).

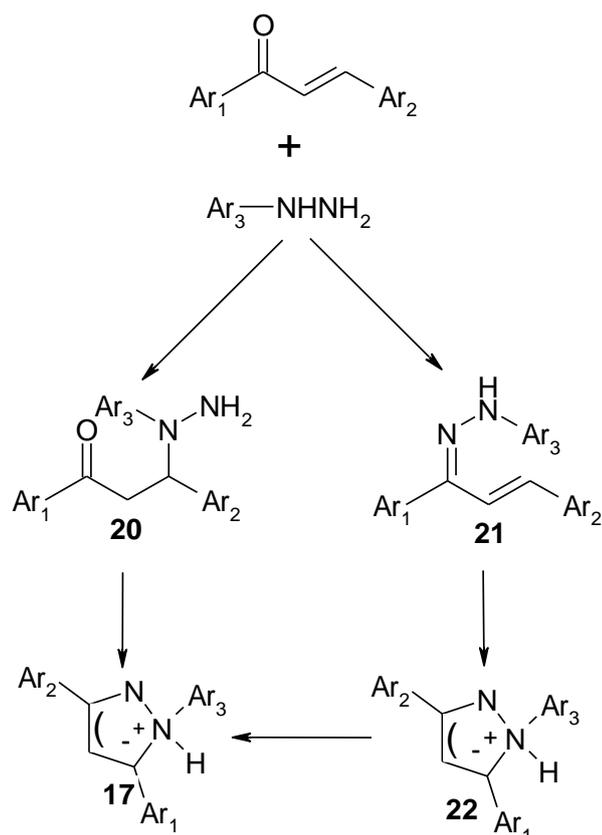
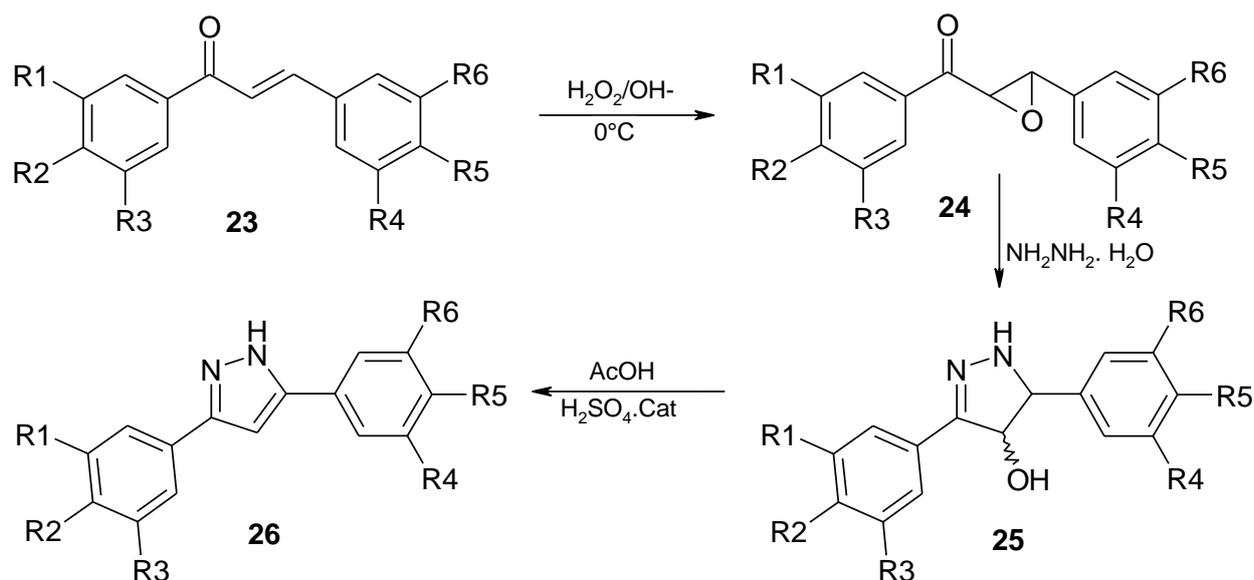


Schéma II. 21. Mécanisme d'obtention des pyrazoles à partir des chalcones

BHAT et collaborateurs [33] ont décrit une méthode de synthèse de 3,5-diaryll-1H-pyrazoles **26** à partir de  $\beta$ -arylchalcone **23** ne nécessitant pas d'étape d'oxydation de l'intermédiaire pyrazoline **25** sont préalablement époxydes puis les époxycétones **24** ainsiobtenues sont mises en réaction avec l'hydrazine pour conduire, après déshydratation, à la formation des pyrales **26** souhaités (Schéma II. 22).



71-83% à partir de l'époxyde

$\text{R}_1=\text{H}, \text{OCH}_3$ ;  $\text{R}_2=\text{H}, \text{OCH}_3$ .  $\text{R}_3=\text{H}, \text{OCH}_3$ ;  $\text{R}_4=\text{H}, \text{OCH}_3$ .  $\text{R}_5=\text{H}, \text{OCH}_3$ , F

Schéma II. 22. Synthèse des pyrazoles à partir des époxydes chalcones

### II. 2. 3. 5. A partir de cétones vinyliques possédant un groupement partant

Les cétones  $\alpha,\beta$ -éthylénique possédant un groupement partant peuvent réagir avec les dérivés d'hydrazines pour former les pyrazolines qui, après l'élimination du groupement partant, fournissent les pyrazoles désirés (Schéma II. 23).

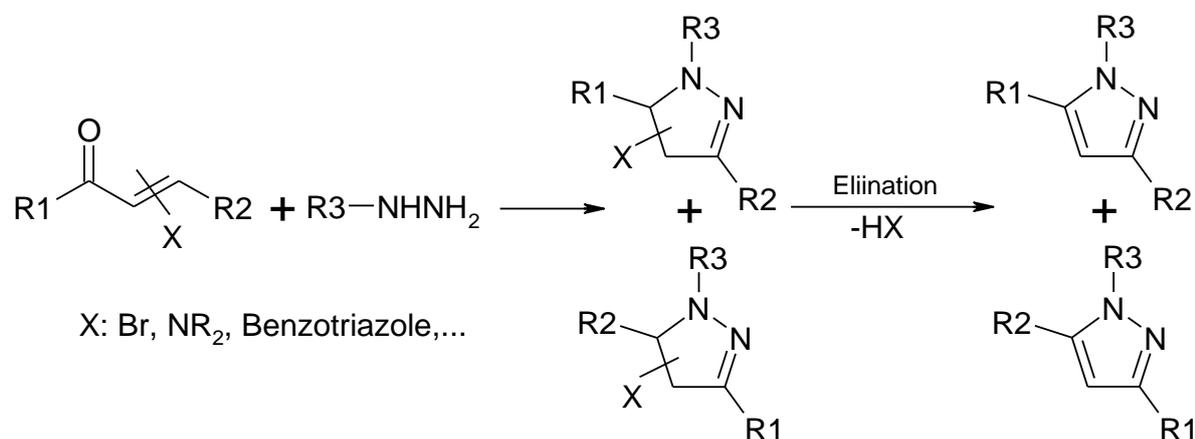


Schéma II. 23. Synthèse des pyrazoles à partir de cétones vinyliques possédant un groupement partant

### II. 2. 3. 6. A partir des énaminodicétone.

La cyclocondensation d'énaminodicétone 27 non symétrique sur divers dérivés de l'hydrazine a été étudiée dans le cas de la tert-butylhydrazine et de la carboxyméthylhydrazine. Les divers pyrazoles 28 et 29 sont obtenus régiospécifiquement et

avec de bons rendement. Il est à noter que, dans le cas de la carboxyméthylhydrazine, la réaction conduit directement aux NH-pyrazoles **29** correspondants (schéma II. 24) [34].

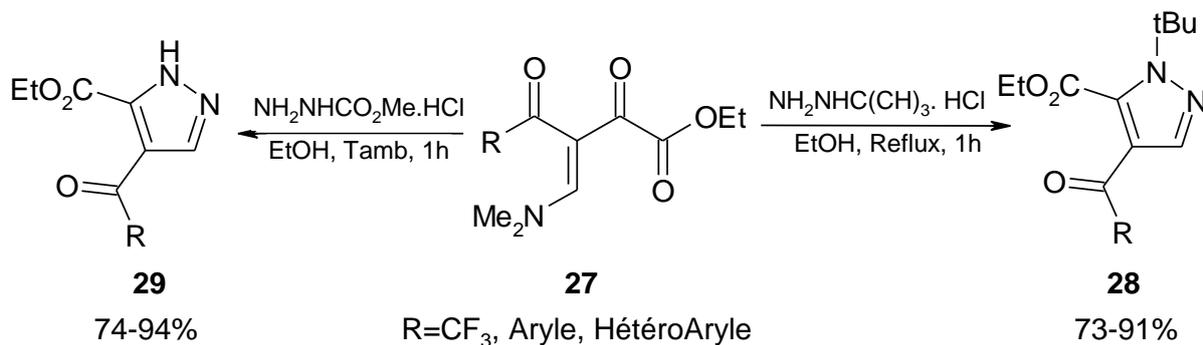


Schéma II. 24. Synthèse des pyrazoles à partir énamino-dictéone

Sur le plan mécanistique, il a été proposé que, dans un premier temps, le dicéto-ne **27** réagisse avec l'hydrazine pour former l'adduit **30**. L'élimination de diméthylamine forme ensuite le composé insaturé **31**, lequel subit une réaction de cyclisation intramoléculaire déshydratante pour conduire au pyrazole **28** correspondants (Schéma II. 25).

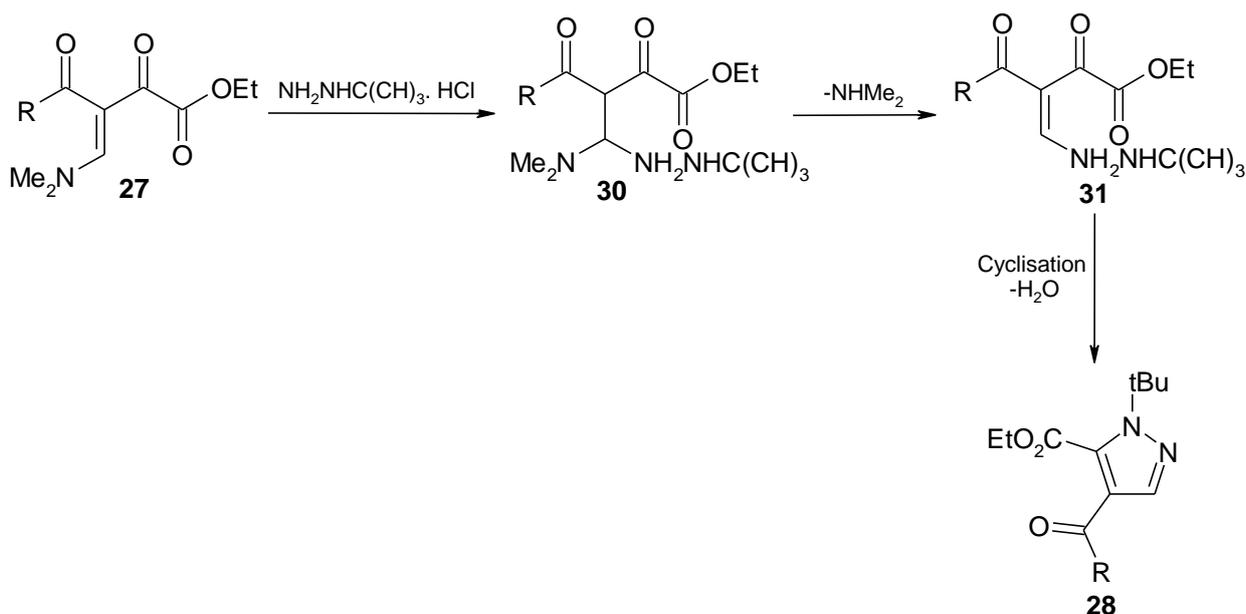
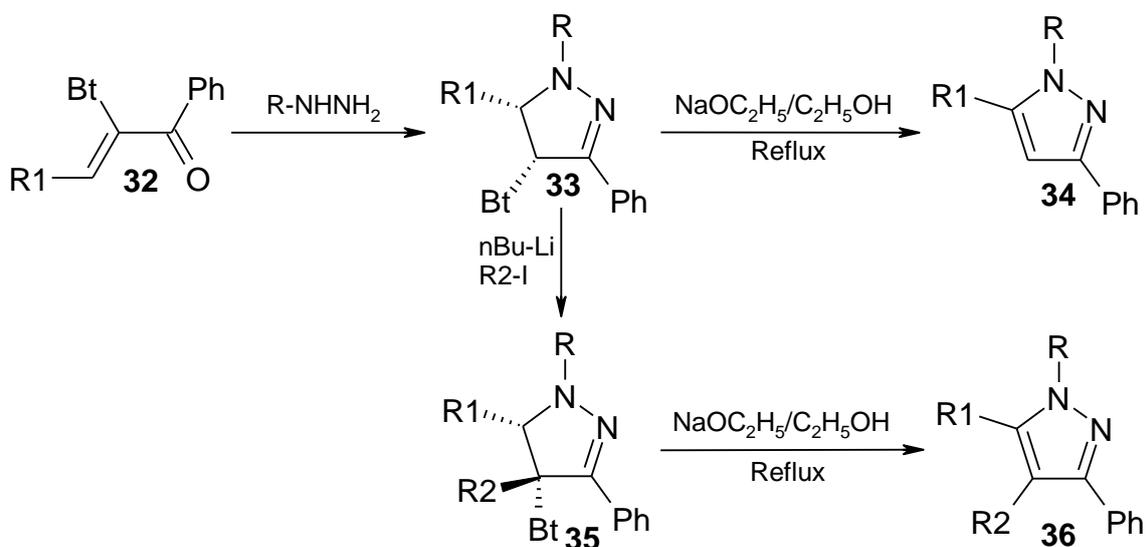


Schéma II. 25. Mécanisme d'obtention des pyrazoles à partir énamino-dictéone

### II. 2. 3. 7. A partir des benzotriazolylénones

5-Alkyl(aryl)pyrazoles **34** grâce à une réaction de condensation régiosélective des  $\alpha$ -benzotriazolylénones **32** sur les méthyl et phénylhydrazines [34]. Les pyrazolines intermédiaire **33** sont ensuite traitées en milieu basique pour donner les pyrazoles attendus avec des rendements de 50 à 94% après élimination de benzotriazole. L'intérêt de l'utilisation du groupement benzotriazole réside dans le fait que le proton en position  $\alpha$  est rendu plus

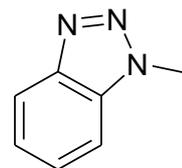
acide et permet donc une fonctionnalisation en position 4 du noyau pyrazoline, permettant ainsi d'accéder à des pyrazoles tétrasubstitués **36** (Schéma II. 26).



R=Me, R1=Ph, 90%; 4-MeC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, 86%; i-Pr, 50% Bt: Benzotriazole

R= Ph, R1=4-MeC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, 81%; 3-pyridyl, 94%; i-pr, 60%

R3=alkyl, allyl, benzyl; 73-99%.



*Schema II. 26. Mécanisme d'obtention des pyrazoles à partir benzotriazolylénones*

### II. 2. 3. 8. A partir des β-aminoétones

ALBEROLA et collaborateurs ont étudié la régiosélectivité de la réaction de diverses β-aminoétones **37** sur différentes monoalkyl, acétyl, méthoxycarbonyl-hydrazines et semicarbazide. Le mécanisme proposé passe par addition de type MICHAEL de l'amine primaire de l'hydrazine, suivie d'une réaction de cyclisation puis d'une déshydratation (voia). Lorsque les groupements R1=R3=tBu les auteurs ont caractérisé l'intermédiaire **38** qui valide le mécanisme proposé. Ces derniers suggèrent également deux mécanismes (voies b ou c) pour la formation de l'autre régioisomère (Schéma II. 27) [35, 36].

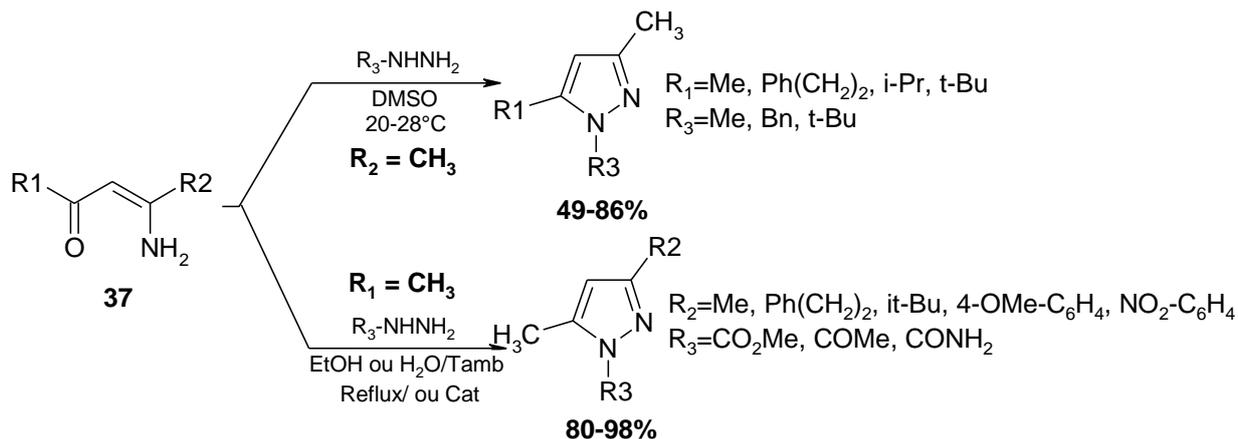


Schéma II. 27. Synthèse des pyrazoles à partir des  $\beta$ -aminoétones

✓ Vois A

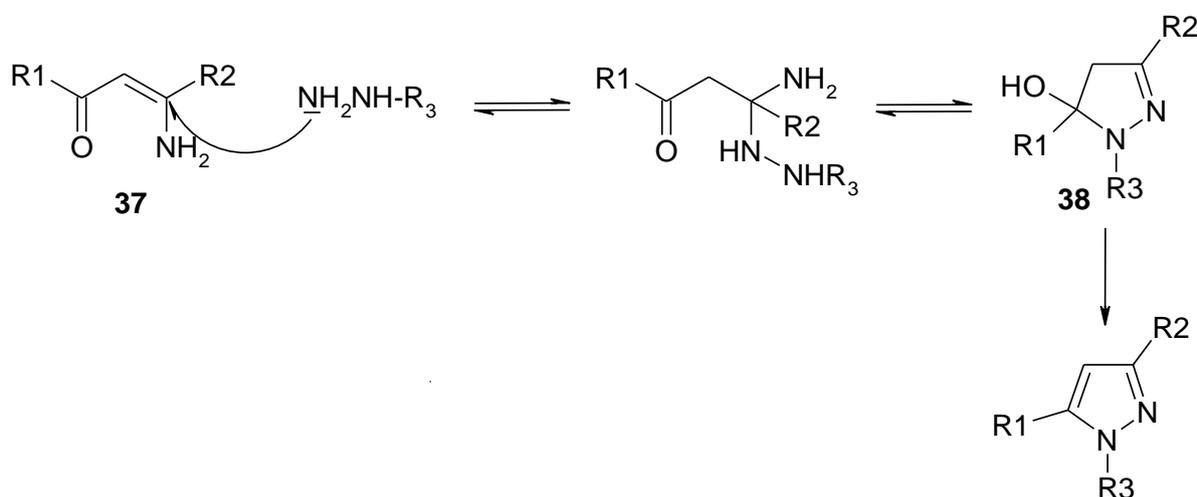


Schéma II. 28. Mécanisme de formation des pyrazoles (Vois a)

✓ Vois b et c

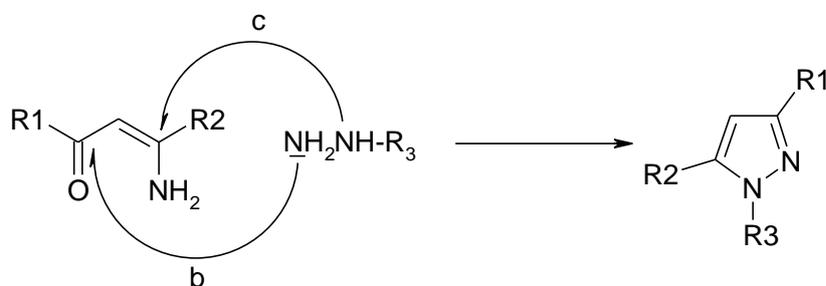


Schéma II. 29. Mécanisme de formation des pyrazoles (Vois b et c)

### II. 2. 3. 9. A partir des chalcones

Les dérivés de chalcones **39** préparés par condensation de diverses acétophénone avec des dérivés de benzaldéhyde, peuvent être de bons précurseurs pour accéder aux pyrazoles (pyrazolines) **40**, lorsqu'ils réagissent avec l'hydrazine ou ces dérivés (thiosemicarbazide). Cette réaction s'effectue dans solvant polaire, généralement l'éthanol ou méthanol et nécessite un chauffage à reflux pendant une durée de 8h au plus (**Schéma II. 30**) [37].

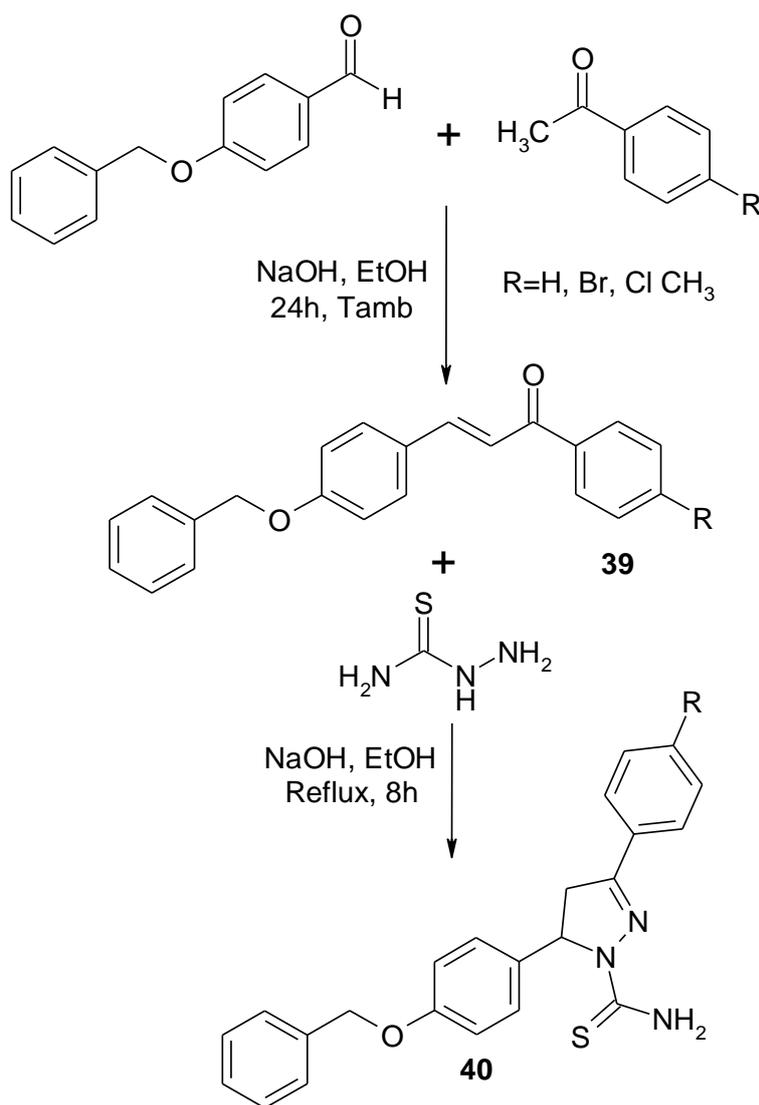


Schéma II. 30. Synthèse des pyrazoles à partir des chalcones

### II. 2. 3. 10. A partir des $\alpha$ -bromoétones

Les  $\alpha$ -bromoétones **43** dérivées de chalcones **41** sont également d'excellents substrats pour la formation de pyrazoles **44** par des réactions de cyclocondensation avec des dérivés de l'hydrazine [38]. Celles-ci sont générées in situ à partir de dibromochalcones **42**, ces dernières étant préparées en deux étapes par condensation de CLAISEN-SCHIMIDT d'une méthylarylcétone **39** sur divers aldéhydes **40** en milieu basique, suivie d'une dibromation des chalcones ainsi obtenues (Schéma II. 31).

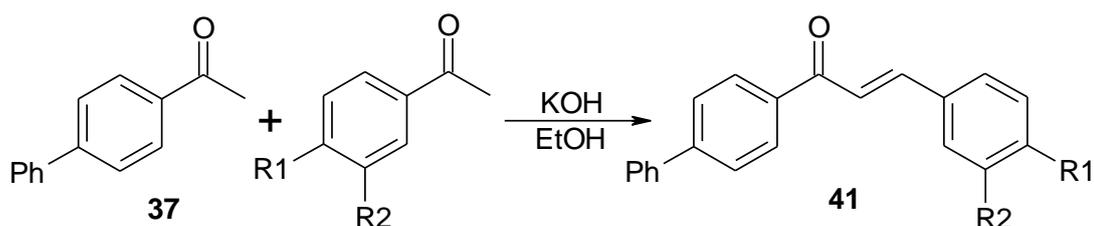


Schéma II. 31. Synthèse des chalcones

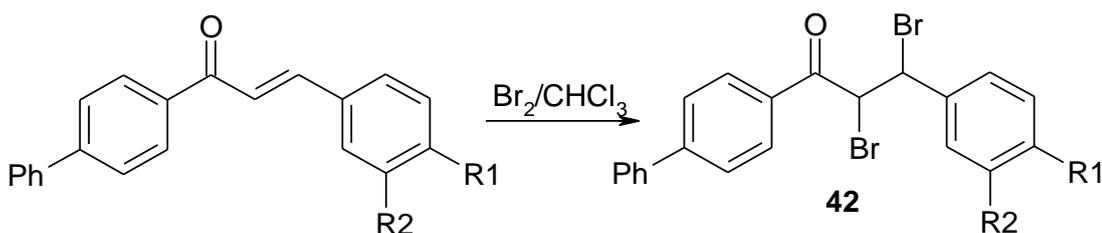


Schéma II. 32. Bromation des chalcones

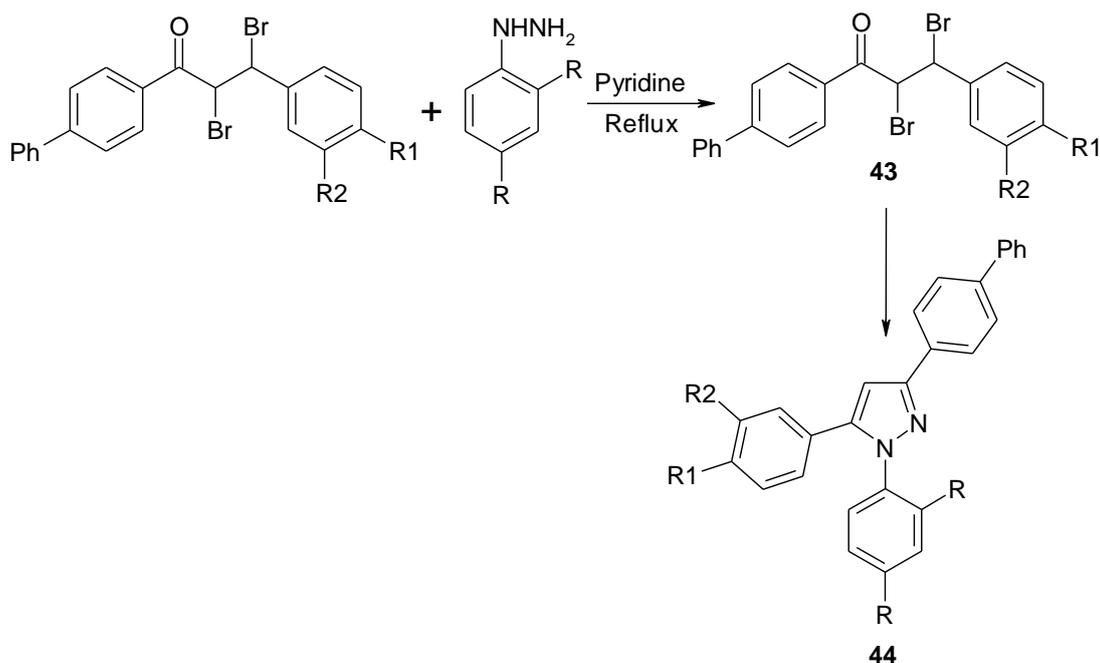


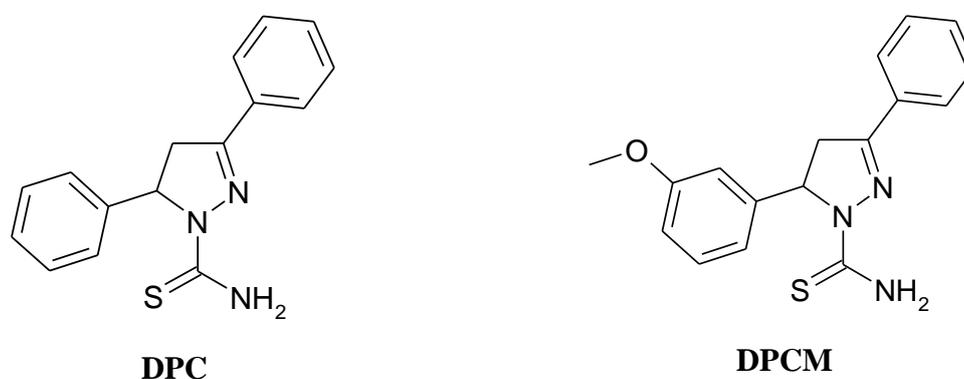
Schéma II. 33. Synthèse des pyrazoles à partir de dibromochalcone

### II. 3. Application des pyrazoles comme inhibiteurs de la corrosion

Au cours de ces dernières années, la chimie des composés diazotiques a évolué de façon intensive. Cet intérêt pour les pyrazoles et en particulier les molécules 3,5-disubstituées provient de leurs propriétés particulières, notamment, leurs propriétés biologiques et pharmaceutiques en tant que d'analgésique, anti-inflammatoire, antipyrétique, antiarythmique, calmant, de relaxant musculaire, psychoanaleptique, anticonvulsivant, et pour leurs activités antidiabétiques et antibactérien. [39,40]. Récemment les hétérocycles pyrazoles et pyrrolidines ont émergé en tant que nouvelle classe d'inhibiteurs de corrosion des métaux en milieu acide. Ces inhibiteurs sont très efficaces même à très faible concentration, ce qui permet de limiter leur impact sur l'environnement [41].

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

L'efficacité inhibitrice de quelques composés organiques hétérocycliques de type pyrazoliques N-carbothioamide a été récemment signalée dans la littérature. Ces composés, à savoir, 3,5-diphényl-4,5-dihydro-1H-pyrazole-1-carbothioamide **DPC** et 5-(3-méthoxyphényl)-3-phényl-4,5-dihydro-1H-pyrazole-1-carbothioamide **DPCM** ont été utilisés dans l'inhibition de la corrosion de l'acier doux en milieu acide chlorhydrique HCl 1M. Les résultats montrent que le pouvoir inhibiteur des pyrazoles augmente avec la concentration et atteint 73.09 et 97.14%, pour **DPC** et **DPCM** respectivement. Le **DPCM** est avéré le plus efficace dans le HCl 1M. En outre, l'étude montre que les pyrazoles agissent par adsorption à la surface de l'acier selon l'isotherme de Langmuir [42].



*Figure. II. 8. Structure moléculaire de l'inhibiteurs DPC et DPCM*

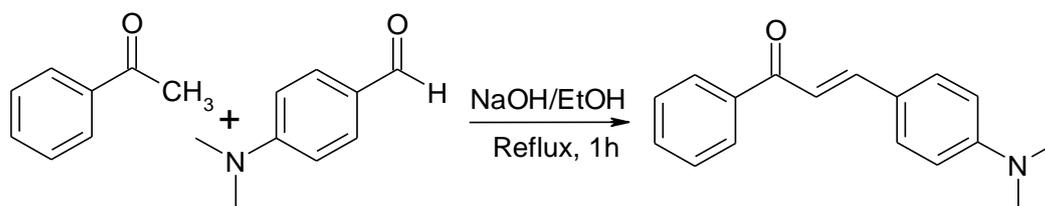
## II. 4. Partie Expérimentale

Les points de fusion sont déterminés à l'aide d'un appareil banc kofler. Les spectres IR des composés synthétisés ont été enregistrés à l'état solide, sous forme de pastilles de KBr, sur un spectrophotomètre Jasco FT/ IR-4200 type A, entre 400 et 4000  $\text{cm}^{-1}$ . Les spectres RMN  $^1\text{H}$  et  $^{13}\text{C}$  sont enregistrés dans le DMSO sur un appareil spectromètre de résonance magnétique nucléaire de type « AVANCE 300MHz de BRUKER ». Les déplacements chimiques ( $\delta$ ) sont exprimés en ppm. Il est signaler, que les réactifs de base utilisés dans ce travail, à savoir l'éthanol (95%), l'hydroxyde de sodium (98%), l'acétophénone (98%), le para-Diméthylaminobenzaldehyde et l'acétone (98%) sont parfaitement pure.

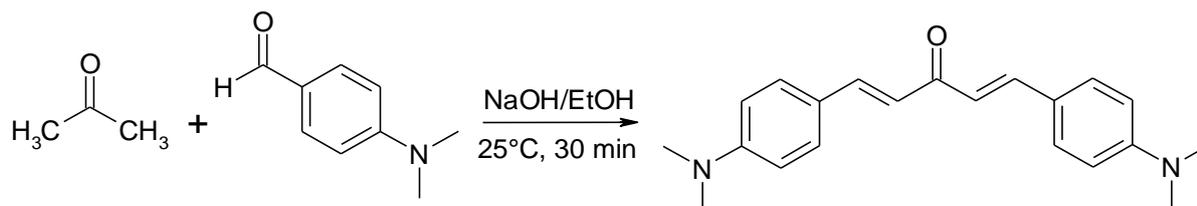
### II. 4. 1. Synthèse des inhibiteurs pyrazoliques

Les pyrazoles utilisés dans ce travail comme inhibiteurs de corrosion dans le HCl 1M ont été préparés au laboratoire de PFE par l'un des méthodes décrites plus haut, est qui consiste à la condensation des dérivés de la chalcone avec le thiosemicarbazide dans l'éthanol comme solvant. D'une façon générale, notre synthèse est subdivisée en deux parties, la première est consacrée à la préparation des dérivés de la chalcone en utilisant la réaction de *Claisen-Schimidt* est qui consiste à faire réagir l'acétophénone sur des dérivés de benzaldéhyde en présence d'un catalyseur basique tel l'hydroxyde de sodium [43-45]. La deuxième partie, les chalcones ainsi obtenus sont ensuite engagés dans réaction avec le thiosemicarbaside en milieu basique dans l'éthanol. La réaction nécessite un chauffage à reflux durant 8h au plus [38]. Le plan général de synthèse est donné dans les schémas suivants :

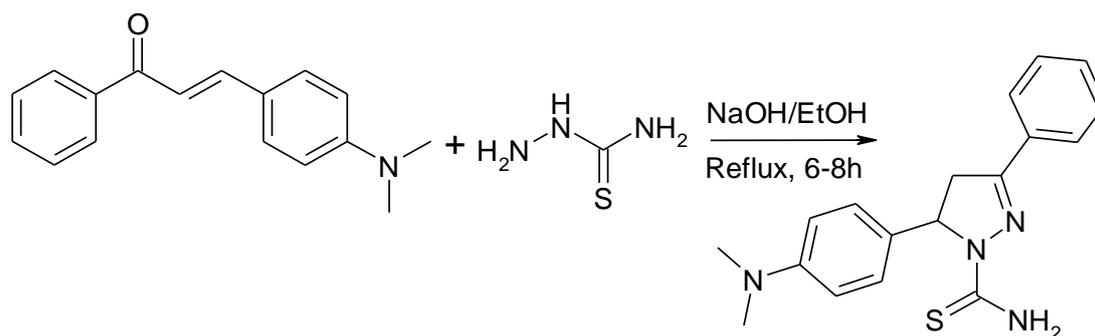
#### ✓ Synthèse de la chalcone via *Claisen-Schimidt*



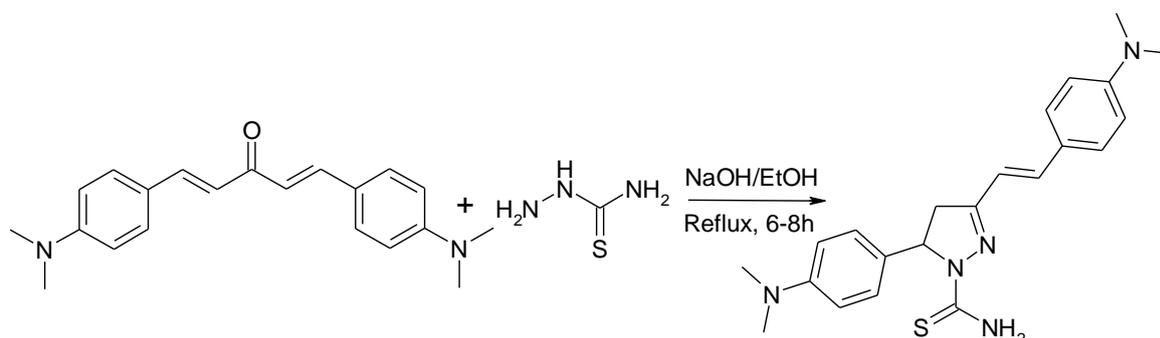
#### ✓ Synthèse de dérivé dibenzylidene acétone via *Claisen-Schimidt*



✓ Synthèse de pyrazole (DAP)



✓ Synthèse de pyrazole (DDP)



## II. 4. 2. Protocoles expérimentales

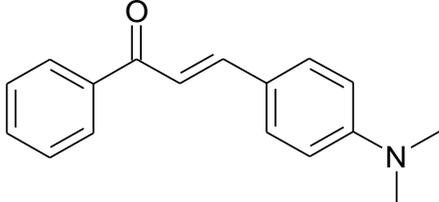
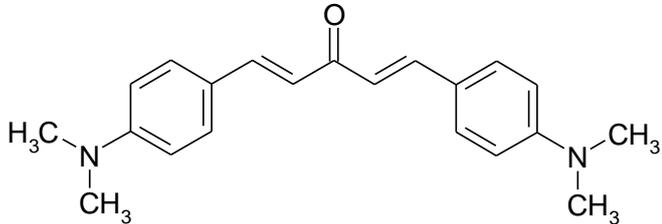
### II. 4. 2. 1. Synthèse du chalcone 4-(diméthylamino)-1-phénylprop-2-en-1-one

Dans un ballon de 250 ml muni d'une agitation, surmonté d'un réfrigérant à reflux on dissout 2,5 g d'hydroxyde de sodium dans un mélange éthanol-eau (25 : 20ml). En ajoute à cette solution 6 g (0,05mol) d'acétophénone fraîchement distillés et 5,3 g de benzaldéhyde pur. En chauffe le mélange est porté à reflux agitant pendant 1h, ensuite le mélange est refroidi dans un bain de glace, la chalcone jaune précipite est lavé avec de l'eau et l'éthanol puis filtré et recristallisé dans l'éthanol.

### II. 4. 2. 2. Synthèse de 1,5-bis(4-(diméthylamino)phényl)penta-1,4-dien-3-one

Dans Erlenmeyer, on place 13,4 g d'hydroxyde de sodium dans un mélange de 100 ml d'eau et 80 ml d'éthanol. Une fois le solide dissout on ajoute goutte-à-goutte un mélange de 12,4 ml de benzaldéhyde fraîchement distillé et 6 ml d'acétone et placer dans l'ampoule de coulée en gardant la température entre 20 et 25°C. Lorsque tous le contenu de l'ampoule ajouté, laisser 1 heure sous agitation vive. Filtrez le solide orange sur un filtre en verre fritté, essorez-le bien. Rincez le solide par de l'eau glacée jusqu'à neutralité des eaux de lavage. Recristallisez le solide dans l'acétate d'éthyle. Filtrez, rincez le solide par quelques millilitres d'acétate d'éthyle glacé et séchez-le.

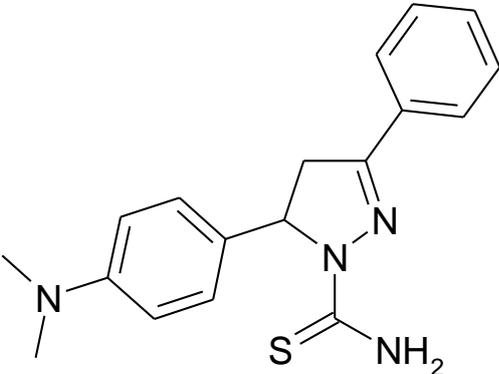
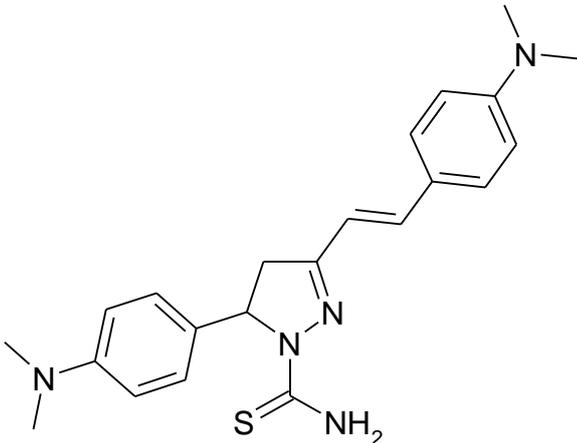
Tableau II. 1. Chalcone et dibenzylideneacétone préparés par réaction de Claisen et Schmidt

Structure	T <sub>f</sub>	Rt
 4-(diméthylamino)-1-phénylprop-2-en-1-one	80°C	29.63%
 1,5-bis(4-(diméthylamino)phényl)penta-1,4-dien-3-one	192°C	43.85%

#### II. 4. 2. 3. Synthèse des pyrazoles DAP et DDP

Le protocole expérimental de synthèse de **DAP** est le même pour la synthèse de **DDP**. Le protocole consiste à faire réagir les chalcones obtenus précédemment avec le thiosemicarbazide dans l'éthanol en présence d'une base comme l'hydroxyde de sodium. Dans un ballon de 250 ml, on introduit 1 g, de NaOH dans 30 ml d'éthanol ensuite 4,16 g (0,02mol) de la chalcone et 1,82 g (0,02 mol) de thiosemicarbazide ont été ajoutés. Le mélange est agité et porté à reflux pendant 8-10 h. À la fin de ce temps, le mélange réactionnel est refroidi dans un bain glace. Les pyrazoles **DAP** et **DDP** de couleur orange et rouge brique respectivement, sont recristallisés dans un mélange eau-éthanol.

Tableau II. 2. Pyrazoles DAP et DDP préparés par condensation de chalcones et dibenzylideneacétone avec le thiosemicarbazide

Structure	T <sub>f</sub>	Rt
 <p>5-(4-(diméthylamino)phényl)-3-phényl-4,5-dihydro-1H-pyrazole-1-carbothioamide</p>	220°C	67.36%
 <p>5-(4-(diméthylamino)phényl)-3-(4-(diméthylamino)styryl)-4,5-dihydro-1H-pyrazole-1-carbothioamide</p>	185°C	77.77%

#### II. 4. 2. 4. Discussion des résultats

Les chalcones employés comme intermédiaires réactionnels ainsi les hétérocycles de pyrazole doivent être pure à fin de les utiliser comme inhibiteurs de corrosion. Pour cela les analyses spectrales confirment la pureté de nos produits par l'absence des parasites dans tous les spectres que ce soit d'IR ou RMN. En effet les spectres IR fait apparaître des bandes d'absorptions à environ 3479.08-3344.21 cm<sup>-1</sup>, attribuées à la fonction amine primaire -NH<sub>2</sub>

de l'entité carbothioamide (SC-NH<sub>2</sub>) lie à l'atome d'azote du cycle pyrazole. Les spectres IR montrent aussi l'absence des bandes observées à 1661-1665 cm<sup>-1</sup> dans les chalcones ce qui indique clairement la formation probable du noyau pyrazolique [46].

Par ailleurs, les spectres RMN <sup>1</sup>H des pyrazoles révèlent la présence d'un singulet, situé à 8.04-8.09 ppm correspondant au groupement (-NH<sub>2</sub>) de l'entité carbothioamide en accord avec la structure proposée plus haut. Les protons des carbones 2 et 3 dans le cycle pyrazole est toutefois observé à 3.95 (H<sub>a</sub>) et 3.85 (H<sub>b</sub>) respectivement, confirme la cyclocondensation des chalcones avec le thiosemicarbazide. Les cycles aromatiques ou benzéniques sont apparaissent sous forme d'un massif complexe situé dans la région entre 7.11-7.89 ppm et qui correspondant aux protons du (Ar-H) en accord avec les résultats de la littérature [47,48].

#### **II. 4. 2. 5. Résultats des synthèses**

##### **4-(diméthylamino)-1-phenylprop-2-en-1-one: Rt = 29,63%, T<sub>f</sub> = 80°C**

IR (KBr (cm<sup>-1</sup>)) : 1573,79 (C=C, oléfine), 1661,51 (C=O, carbonyle), 3027,94 - 3055,77 (C-H, aromatique).

RMN <sup>1</sup>H (DMSO, 300 MHz, δ (ppm)) : 3,04 (s, 6H, N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 6,77-6,80 (dd, 2H, H<sub>a</sub> et H<sub>b</sub>), 7,67-7,70 (m, 9H, H-Ar).

RMN <sup>13</sup>C (DMSO, 300 MHz, δ (ppm)): 40,23 (C<sub>10</sub>, C<sub>10'</sub>), 111,52 (C<sub>6</sub>, C<sub>8</sub>), 124,95 (C<sub>4</sub>), 132,00 (C<sub>7'</sub>), 154,66 (C<sub>7</sub>), 190,34 (C<sub>1</sub>).

##### **3-(4-(diméthylamino)phenyl)-5-phenyl-4,5-dihydro-1H-pyrazole-1-carbothioamide:**

**Rt=67,36%, T<sub>f</sub> = 220°C**

IR (KBr (cm<sup>-1</sup>)): 1599,20 (C=C aromatique), 3053,44 (C-H, aromatique), 3344,21 - 3479,08 (NH<sub>2</sub>).

RMN <sup>1</sup>H (DMSO, 300 MHz, δ (ppm)): 3,04 (s, 6H, N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 6,68-6,80 (m, 2H, H<sub>a</sub> et H<sub>b</sub>), 7,56-8,00 (m, 9H, H-Ar), 9,66 (s, 2H, NH<sub>2</sub>).

RMN <sup>13</sup>C (DMSO, 300 MHz, δ (ppm)): 40,23 (C<sub>11</sub>, C<sub>11'</sub>), 112,13 (C<sub>6'</sub>, C<sub>8'</sub>), 129,06 (C<sub>5'</sub>, C<sub>9'</sub>), 143,95 (C<sub>7'</sub>), 151,98, (C<sub>3</sub>), 177,88 (C<sub>10</sub>).

##### **1,5-bis(4-(diméthylamino)phenyl)penta-1,4-dien-3-one : Rt = 43,85%, T<sub>f</sub> = 192°C**

RMN <sup>1</sup>H (DMSO, 300 MHz, δ (ppm)): 3,04 (s, 12H, 2N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 6,51-7,70 (m, H<sub>a</sub>, H<sub>b</sub> et 12H, H-Ar)

RMN <sup>13</sup>C (DMSO, 300 MHz, δ (ppm)): 40,24 (C<sub>10</sub>, C<sub>11</sub>), 111,51-112,25 (C<sub>6</sub>, C<sub>8</sub>), 121,92-122,46 (C<sub>2</sub>), 124,96 (C<sub>4</sub>), 144,62 (C<sub>3</sub>), 152,23-154,65 (C<sub>7</sub>), 190,32 (C<sub>1</sub>).

**5-(4-(diméthylamino)phényl)-3-(4-(diméthylamino)styril)-4,5-dihydro-1H-pyrazole-1-carbothioamide: Rt = 77,77%, T<sub>f</sub> = 185°C**

RMN <sup>1</sup>H (DMSO, 300 MHz, δ (ppm)): 3,36 (s, 12H, 2N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 6,51-8,00 (m, H<sub>a</sub>, H<sub>b</sub>, H<sub>c</sub>, H<sub>d</sub>, 8H, H-Ar), 9,54 (s, 2H, NH<sub>2</sub>).

RMN <sup>13</sup>C (DMSO, 300 MHz, δ (ppm)): 40,22 (C<sub>13</sub>, C<sub>13'</sub>), 112,13-113,30 (C<sub>8</sub>, C<sub>8'</sub>, C<sub>10</sub>, C<sub>10'</sub>), 121,46-122,64 (C<sub>5</sub>), 129,06-130,54 (C<sub>7</sub>, C<sub>7'</sub>), 142,82-144,63 (C<sub>9</sub>, C<sub>9'</sub>), 151,83-152,24 (C<sub>3</sub>), 177,44 (C<sub>12</sub>).

## **II. 5 Conclusion**

Après avoir les propriétés variées des pyrazoles de point de vue biologique et pharmacologique, et après avoir le potentiel anticorrosion de cette famille d'hétérocycle, nous avons pensé à faire la synthèse et l'étude de quelques pyrazoles vis-à-vis de la corrosion de l'acier doux en milieu HCl 1M en se basant sur des travaux récemment réalisés sur les dérivés de pyrazole, et plus particulièrement sur les pyrazoles 3,5-disubstitué par des nouveaux groupements phényliques. Les composés pyrazoliques à partir aux quelques nous nous sommes intéressés ont été préparés par une simple méthode consiste à la cyclocondensation de quelques dérivés de la chalcones avec un dérivé de l'hydrazine qui est le thiosemicarbazide dans l'éthanol comme solvant et en présence d'une solution d'hydroxyde de sodium. Les chalcones utilisés pour la préparation des pyrazoles sont obtenus par la réaction de *Claisen-Schimidt* en faisant réagir l'acétophénone comme entité nucléophile avec des aldéhydes substitués comportent comme centres électrophiles.

La méthode de synthèse des chalcones et pyrazoles décrite dans ce chapitre est simple pour être appliquée à la préparation des composés organiques de bonne pureté qui peuvent être testés en tant qu'inhibiteurs de corrosion de l'acier doux en milieu HCl 1M dans la suite de ce travail. La facilité des modes opératoires, la disponibilité des réactifs de départ ainsi que les rendements satisfaisants font que des quantités importantes de produits peuvent être préparées pour les tests d'inhibitions de la corrosion de l'acier sous étude.

**REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES**

- [1] A. S. Fouda, K. shalabi, G.Y. Elewaday, H. F. Merayyed, *Int. J. Electrochem. Sci.*, **2014**, 9, 7038-7058.
- [2] Haraguchi, H.; Ishikawa, H.; Mizutani, K.; Tamura, Y.; Kinoshita, T. *Bioorg. Med. Chem.* 1998, 6, 339.
- [3] Hua, Z. S.; Luo, J. G.; Wang, X. B.; Wang, J. S.; Kong, L. *Bioorg. Med. ChemLett.* 2009, 19, 2728.
- [4] Wu, X.; Wilairat, P. et Go, M. *Bioorg. Med. Chem.* 2002, 12, 2299.
- [5] Kumar, S. K.; Hager, E.; Pettit, c.; Gurulingappa, H.; Davidson, N. E. et Khan, S. R.1. *Med. Chem.* 2003, 46, 2813.
- [6] Hsieh, H.; Lee, T.; Wang, J. et Lin, C. *Phm'm. Res.* 1998, 15, 39.
- [7] Boeck, P.; Bandeira Falcao, C.A.; Leal, P.C.; Yunes, RA.; Filho, V.C.; Torres Santos, E.C., Rossi-Bergmal ID, B. *Bioorg. Mecl. Chem.* 2006, 14, 1538.
- [8] Rajendra Prasad, Y; Praveen Kumar, P.; Ravi Kumar, P. et Srinivasa Rao, A E.-I. *Chem.* 2008, 5, 144.
- [9] Vogej, S.; Ohmayer, S.; Brunner, G.; Heilmal ID, J. *Bioorg. Med. Chem.* 2008, 16, 4286.
- [10] (a) Claisen, L.; Claparede, A. *Ber. Dtsch. Chem. Ges* 1881, 14, 2460; (b) Schmidt, J. *G. Ber. Dtsch. Chem. Ges.* 1881, 14, 1459.
- [11] Dhar, D. N.; Lal, J. B. 1. *Org. Chem.* 1958, 23, 1159.
- [12] Konenj, Sashidhara, v.; Jammikuntla, Rosaiah, N. et Abdhel, K. *Synth. Commun* 2009, 39, 2288.
- [13] Toda, F., et Al., *J. Chem. Soc. Perkin Trans. I*, **1990**, 3207.
- [14] Palleros, D. R., *J. Chem. Educ.*, **81**, (2004) 1345.
- [15] Comisar, C. M. and Savage, P. E., *Green Chem.*, **6** (2004), 227-231.
- [16] Eddarir, S.; Cotelle, N.; Bakkour, Y; Ronaldo, C. *Tetrahedron Lett.* 2003, 44, 5359.
- [17] Braun, R. U.; Ansorge, M.; Müller, T. J. J. *Chem. Eur. J.* 2006, 12, 9081.
- [18] Wadsworth, William, S. *Organic Reactions* 1977, 25, 214.
- [19] Wiberg, E.; Wiberg, *N. Inorganic chemistry*, Academic Press, 2001, Page: 719.
- [20] Zhan, Z.; Yu, 1.; Liu, H.; Cui, Y; Yang, R.; Yang, W., Li, 1. *J Org. Chem.* 2006, 71, 8298.
- [21] T. Eicher, S. Hauptmann, *The Chemistry of Heterocycles*, Edition George Thieme Verlag Stuttgart-New York, **1995**, 179.
- [22] L. Knorr, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, **1883**, 16, 2597.

- [23] H. v. Pechmann, *ChemBer*, **1898**, *31*, 2950.
- [24] (a) R. Huisgen, R. Grashley; H. Gotthardt, R. Schmidt, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1962**, *1*, 48. (b) J. S. Clovis, W. Fliege, R. Huisgen, *Chem. Ber*, **1983**, *116*, 3062.
- [15] (a) N.-T. Ha-Duong, S. Dijols, C. Marques-Soares, C. Minoletti, P. M. Dansette, D. Mansuy, *J. Med. Chem.*, **2001**, *44*, 3622. (b) T. de Paulis, K. Hemstapat, Y. Chen, Y. Zang, S. Saleh, D. Alagille, R. M. Baldwin, G. D. Tamagnan, P.J. Conn. *J. Med. Chem.*, **2006**, *49*, 3332.
- [16] C. Lamberth, *Heterocycles*, **2007**, *71*, 1467.
- [17] H. B. Schroter, D. Neumann, A. R. Katritzky, R. J. Swinbourne, *Tetrahedron*, **1966**, *22*, 2895.
- [28] L. Knorr, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, **1883**, *16*, 2597.
- [29] F. Gosselin, P.D. O'Shea, R.A. Webster, R.A. Reamer, R. D. Tillyer, E. J. J. Grabowski, *Synlett*, **2006**, 3267.
- [30] C. Moureu, R. Delange, *Bull. Soc. Chim.Fr.*, **1901**, *25*, 302.
- [31] B. C. Bishop, K. M. J. Brands, A. D. Gibb, D. J. Kennedy, *Synthesis*, **2004**, 43.
- [32] Y. R. Huang, J. A. Katzenellenbogen, *Org. Lett.*, **2000**, *2*, 2833.
- [33] B. A. Bhat, S. C. Puri, M. A. Qurishi, K. L. Dhar, G. N. Qazi, *Synth. Commun.*, **2005**, *35*, 1135.
- [34] F. A. Rosa, P. Machado, P. S. Vargas, H. G. Bonacorso, N. Zanatta, M. A. P. Martins, *Synlett*, **2008**, 1673.
- [35] A. R. Katritzky, M. Wang, S. Zhang and M. V. Voronkov, *J. Org. Chem.*, **2001**, *66*, 6787.
- [36] A. Alberola, A. G. Ortega, M. L. Sadaba, M. C. Sanudo, *J. Chem. Soc., Perkin Trans 1*, **1998**, 4061
- [37] O. I. El-Sabbagh, *European Journal of Medicinal Chemistry*; **44** (2009) 3746-3753. **1999**, *51*, 2675.
- [38] A. A.-H Abdel-Rahman, A. E.-S. Abdel-Megied, M. A. M. Hawata, E. R. Kasem, M. T. Shabaan, *Monatsh. Chem.*, **2007**, *138*, 889.
- [39] H. v. Pechmann, *Chem. Ber.*, **1898**, *31*, 2950.
- [40] Y. Kobayashi, T. Yamashita, K. Takahashi, H. Kuroda, I. Kumadaki, *Chem. Pharm. Bull*, **1984**, *32*, 4402.
- [41] N. Jiang, C.-J. Li, *Chem. Commun.*, **2004**, 394.
- [42] H. B. Ouici, O. Benali, A. Guendouzi, *Research on Chemical Intermediates*, DOI 10.1007/s11164-016-2520-0.

- [43] D. Vuluga, J. Legros, B. Crousse, D. Bonnet-Delpon, *Green Chem.*, **2009**, *11*, 156.
- [44] J.-W. Xie, Z. Wang, W.-J. Yang, L.-C. Kong, D.-C. Xu, *Org. Biomol. Chem.*, **2009**, *7*, 4352.
- [45] A. M. Gonzalez-Nogal, M. Calle, P. Cuadrado, R. Valero, *Tetrahedron*, **2007**, *63*, 224.
- [46] Y. Hari, S. Tsuchida, R. Sone, T. Aoyama, *Synthesis*, **2007**, 3371.
- [47] D. Browne, J. Taylor, A. Plant, J. Harrity, *J. Org. Chem.*, **2009**, *74*, 396.
- [48] H. B. Ouici, O. Benali, A. Guendouzi, *Res Chem Intermed.*, DOI 10.1007/s11164-016-2520-0 (2016).

---

## *TROISIEME CHAPITRE*

*Etude de l'effet inhibiteur de  
DAP et DDP vis-à-vis la corrosion*

---

### **III. 1. Introduction**

L'acier doux est un matériau bien connu et largement utilisé dans diverses industries. Un de ses défauts, c'est qu'il subit la corrosion dans différents environnements d'exploitation, mais dans une plus large mesure dans les solutions acides. Or, les solutions aqueuses acides constituent généralement des milieux agressifs pour les métaux et alliages. Pour pallier ce phénomène indésirable, les inhibiteurs organiques dont le mode d'action résulte généralement de leur adsorption sur la surface du métal sont les plus fréquemment employés. Leurs sélections dépendent du type d'acide, de sa concentration, de la température et du matériau métallique exposé à l'action de la solution acide [1-7].

Le chapitre suivant présente un aperçu sur l'action inhibitrice de quelques composés synthétisés vis-à-vis de la corrosion de l'acier doux en milieu acide chlorhydrique 1M. Les composés parmi lesquels nous nous sommes intéressés sont appartenant à la famille des hétérocycles pyrazoles, plus particulièrement les dérivés pyrazoliques 3,5-disubstitués par des groupements aryles et qui révèlent une action protectrice très intéressante, notamment dans les solutions acides. Les composés pyrazoliques préparés par condensation entre les dérivés de chalcones et le thiosemicarbazide, à savoir, le 5-(4-(diméthylamino)phényl)-3-phényl-4,5-dihydro-1H-pyrazole-1-carbothioamide (**DAP**) et 5-(4-(diméthylamino)phényl)-3-(4-(diméthylamino)styril)-4,5-dihydro-1H-pyrazole-1-carbothioamide (**DDP**) ont été testés comme inhibiteur vis-à-vis de la corrosion de l'acier doux en milieu HCl 1M avec différentes concentrations et sous diverses conditions expérimentales en utilisant la méthode de perte de masse. Cette dernière constitue une première approche pour étudier l'inhibition de la corrosion d'un métal dans une solution agressive tel que HCl 1M. Elle présente l'avantage d'être d'une mise en œuvre simple et de ne pas nécessiter un appareillage important.

Lors de cette étude nous avons choisi comme système électrochimique l'acier doux et une solution acide chlorhydrique 1M. Nous avons étudié l'influence de la concentration et la température sur l'efficacité d'inhibition en milieu HCl. L'effet du temps d'immersion sur le comportement des inhibiteurs a également été étudié. Par ailleurs, nous avons calculé et commenté certaines valeurs thermodynamiques et cinétiques afin de prévoir le mécanisme du processus de corrosion de l'acier dans le milieu considéré. Les isothermes d'adsorption ont été tracées afin de savoir le mode d'adsorption de nos composés à l'interface métal/solution.

### III. 2. Partie expérimentale

#### III. 2. 1. Conditions expérimentales

##### III. 2. 1. 1. Inhibiteurs utilisés

Les composés testés dans cette étude sont le 5-(4-(diméthylamino)phényl)-3-phényl-4,5-dihydro-1H-pyrazole-1-carbothioamide (**DAP**) sous forme de poudre orange et le 5-(4-(diméthylamino)phényl)-3-(4-(diméthylamino)styril)-4,5-dihydro-1H-pyrazole-1-carbothioamide (**DDP**) se présente sous forme de poudre rouge brique. Les masses molaires sont les suivants :  $M = 324,14$  (DAP) et  $393,2$  g/mol (DDP).

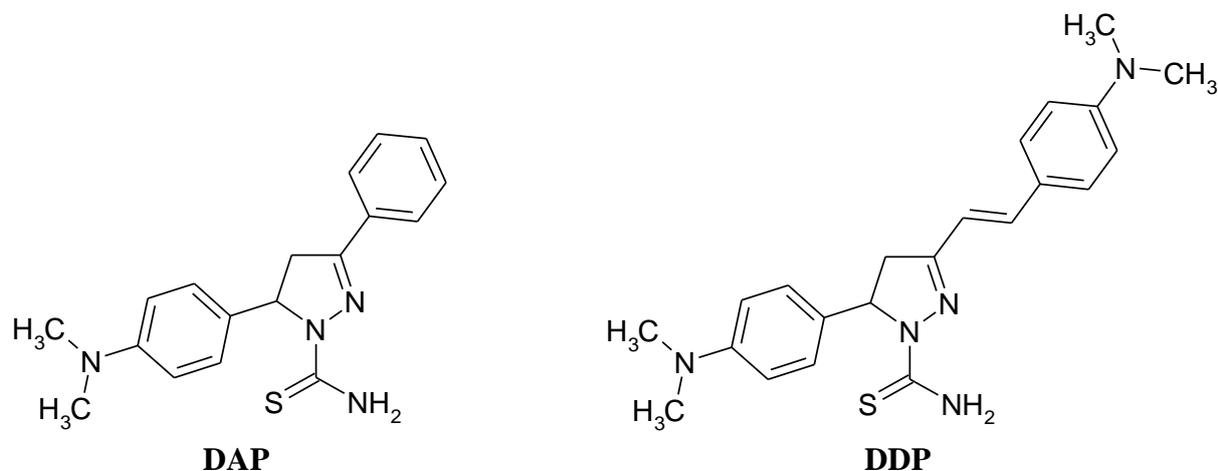


Figure III 1. Structure moléculaire des inhibiteurs

##### III. 2. 1. 2. Matériau utilisé

Dans cette étude, nous avons utilisé des échantillons d'acier doux dont la composition centésimale (%) est comme suite (pourcentage massique) :

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

Le reste du fer utilisé comme électrode de travail.

##### III. 2. 1. 3. Préparation des plaques

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

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

Au cours de notre travail nous avons utilisé comme milieu agressive une solution aqueuse d'acide chlorhydrique 1M, préparée à partir de la solution commerciale d'acide chlorhydrique (37%) en utilisant de l'eau distillée. La gamme des concentrations utilisées pour les inhibiteurs est de  $3.10^{-4}$ M.

### III. 3. Résultats et discussions

#### III. 3. 1. Etude gravimétrique

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

L'étude de l'effet de la concentration sur le pouvoir inhibiteurs des composés testé, consiste à immergé les échantillons d'acier doux de dimension 14,9 x 13,65 x 1,9 mm dans l'HCl 1M, sans et avec addition de différentes concentrations en inhibiteurs. L'efficacité inhibitrice est déterminée après 1 h d'immersion à des températures de 30, 40, 50 et 60°C à l'aide d'un bain thermostaté. La vitesse de corrosion de l'acier dans le milieu considéré est donnée par la relation suivante :

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

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

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

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

Le tableau. III. 1 donne les valeurs de la vitesse de corrosion et l'efficacité inhibitrice pour différentes concentrations de **DAP** et **DDP** en milieu HCl 1M à T= 30°C. Nous constatons que la vitesse de corrosion ( $V_{corr}$ ) diminue tandis que l'efficacité inhibitrice croît lorsque la concentration en inhibiteur augmente, et atteint une valeur maximale de (98.26, 98.50%) pour la même concentration de ( $3.10^{-4}$ M) en **DAP** et **DDP** à une température égale 30°C. Ces résultats montrent clairement que l'introduction d'un nouveau groupement tel que le 4-(diméthylamino)styril à la place du phényle a fait augmenter le pouvoir inhibiteur des pyrazoles en améliorant leurs propriétés inhibitrices. En outre le **DDP** présente une action

inhibitrice importante à faible concentration (92.17%,  $5.10^{-5}$ ) par rapport le **DAP** (88.26%,  $5.10^{-5}$ ) en milieu HCl 1M, chose récemment signalée dans la littérature [8-10].

**Tableau III. 1. Vitesses de corrosion et efficacités inhibitrices pour différentes concentrations de DAP et DDP dans HCl 1M à 30°C**

Inhibiteur	Conc. (Mol/L)	$V_{\text{corr}}$ (mg/cm <sup>2</sup> .h)	P (%)
DAP	Blanc	4,60	----
	$5.10^{-5}$	0,54	<b>88,26</b>
	$10^{-4}$	0,46	<b>90,00</b>
	$1,5.10^{-4}$	0,20	<b>95,65</b>
	$2.10^{-4}$	0,15	<b>96,74</b>
	$3.10^{-4}$	0,08	<b>98,26</b>
DDP	Blanc	4,60	----
	$5.10^{-5}$	0,36	<b>92,17</b>
	$10^{-4}$	0,31	<b>93,27</b>
	$1,5.10^{-4}$	0,24	<b>94,80</b>
	$2.10^{-4}$	0,18	<b>96,10</b>
	$3.10^{-4}$	0,07	<b>98,50</b>

La figure. III. 2, 3 présentes le tracé des vitesses de corrosion de l'acier doux immergé dans le HCl 1 M en fonction de la concentration des pyrazoles. En effet, nous pouvons remarquer que la vitesse diminue avec l'augmentation de la concentration de **DAP** et **DDP**. En revanche, nous remarquons qu'à faible concentration le pouvoir inhibiteur diminue avec l'accroissement de la température de la solution.

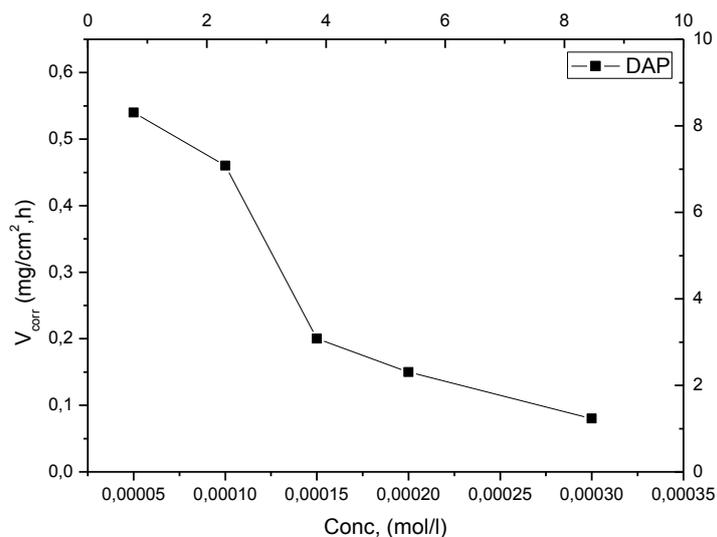


Figure III. 2. Variation de la vitesse de corrosion de l'acier doux dans HCl 1M sans et avec addition de DAP à différentes concentrations à  $T= 30^{\circ}\text{C}$

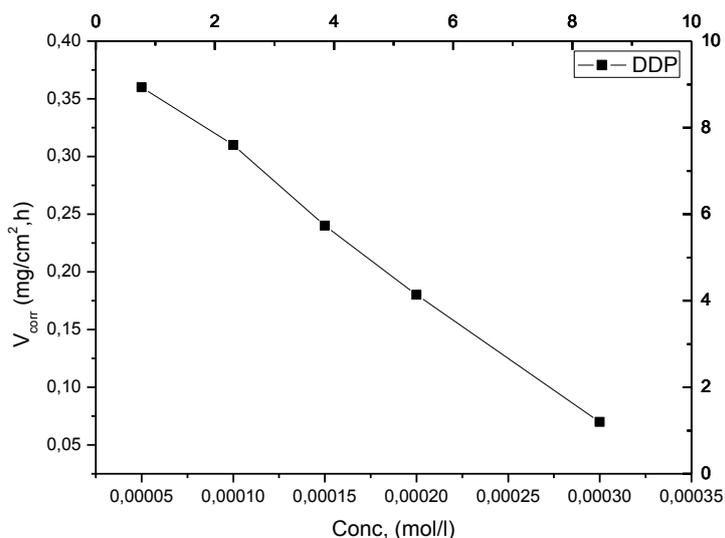


Figure III. 3. Variation de la vitesse de corrosion de l'acier doux dans HCl 1M sans et avec addition de DDP à différentes concentrations à  $T= 30^{\circ}\text{C}$

La figure. III. 4, 5 révèle que l'élévation de la température se traduit par une diminution de l'efficacité protectrice des deux hétérocycles pour atteindre une valeur au voisinage de (94,57% et 94,82%) pour le **DAP** et **DDP** à une température égale à 60°C, respectivement [11]. Les résultats montrent l'influence de la température sur la cinétique des réactions électrochimiques [12, 13].

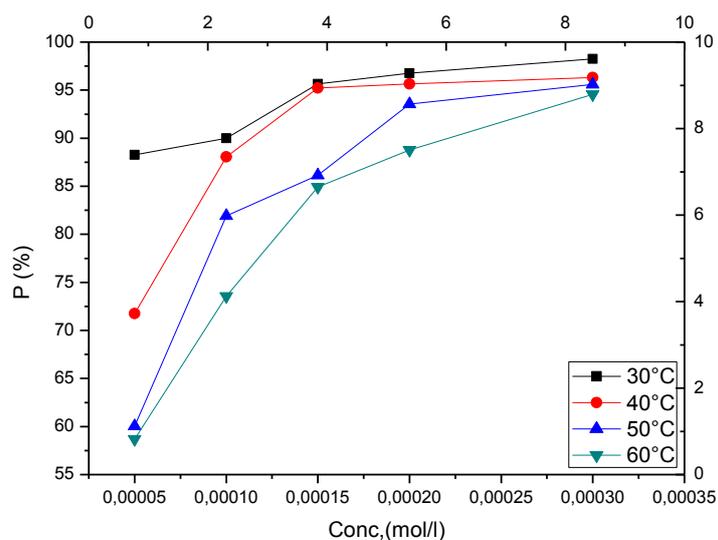


Figure III. 4. Evolution du taux d'inhibition P (%) de DAP à T= 30, 40, 50 et 60°C

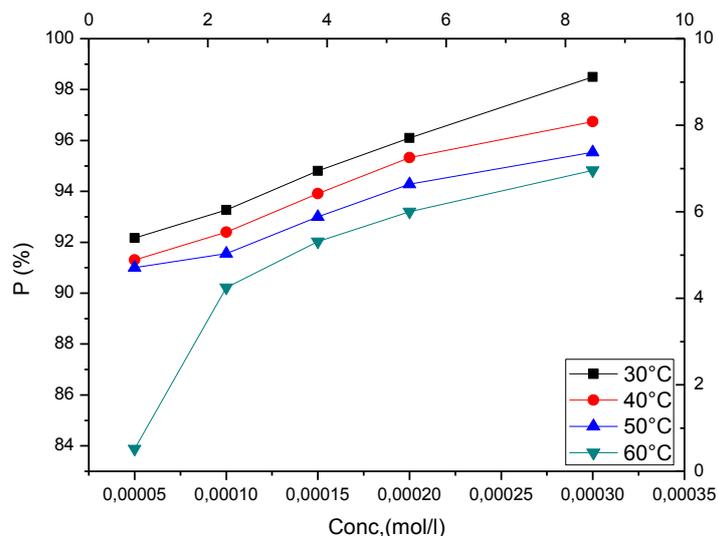


Figure III 5. Evolution du taux d'inhibition P (%) de DDP à T= 30, 40, 50 et 60°C

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

La figure.III. 6 représente la variation de la perte de masse avec le temps d'immersion, pour la concentration de  $3 \cdot 10^{-4}$  M en DAP et DDP. La perte de masse moyenne de l'acier dans HCl 1M augmente rapidement avec le temps d'immersion en absence des inhibiteurs. C'est-à-dire qu'il y a une dissolution continue du métal dans le milieu considéré tandis que, la présence des inhibiteurs dans le milieu corrosive diminuer fortement la perte de masse et ralentit son évolution avec le temps d'immersion [14].

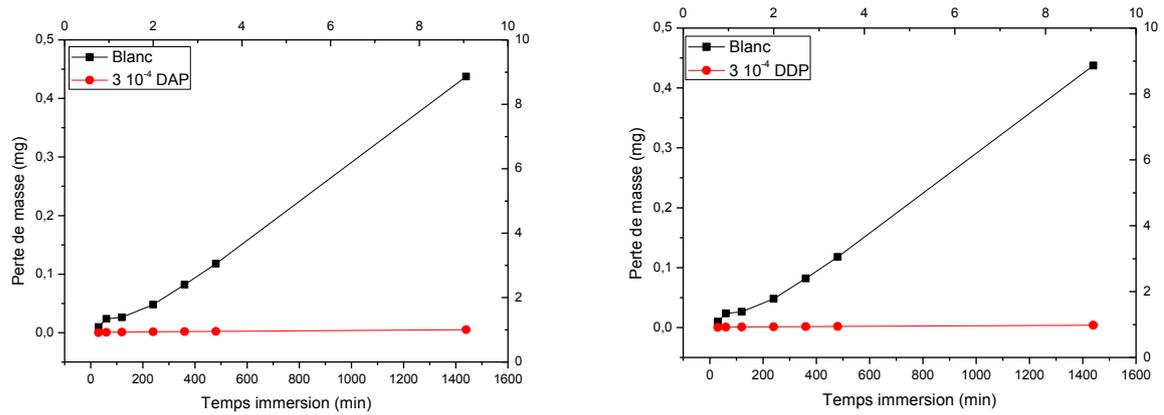


Figure III. 6. Variation de la perte de masse moyenne  $\Delta m$  de l'acier doux en fonction du temps d'immersion en absence et en présence de DAP et DDP dans HCl 1M à  $T=30^{\circ}\text{C}$

La Figure. III. 7. Représente la variation de la vitesse de corrosion en fonction du temps d'immersion en l'absence et la présence de DAP et DDP dans le HCl 1M.

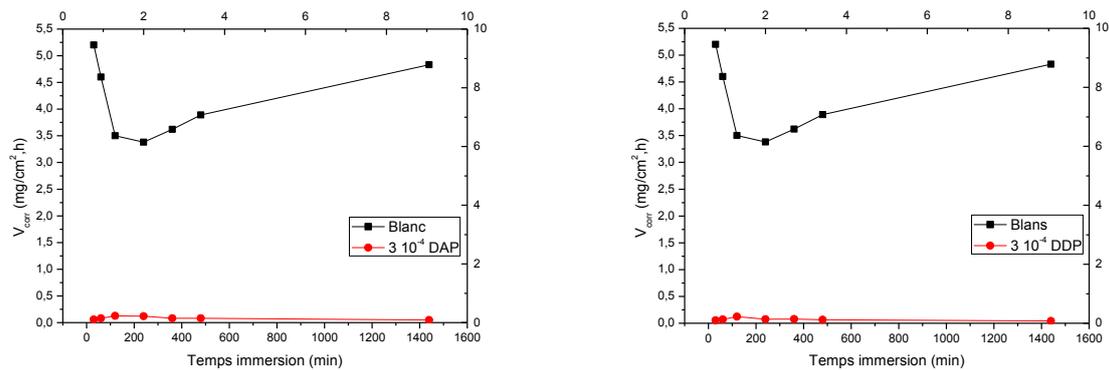


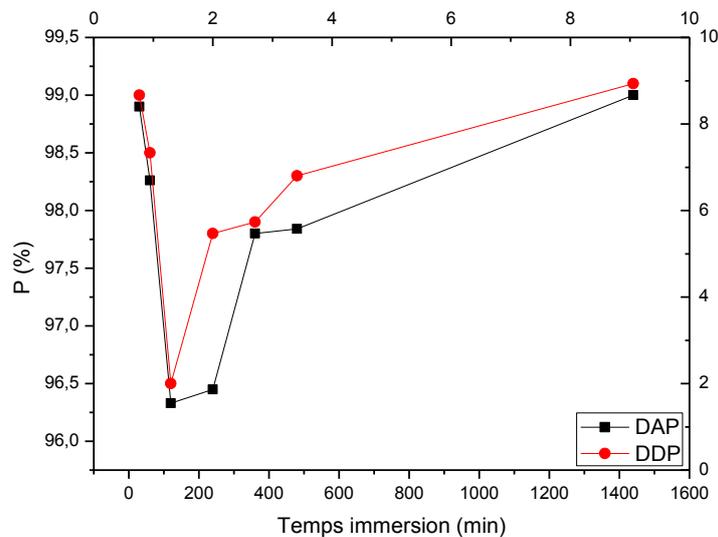
Figure III. 7. Variation de vitesse de corrosion de l'acier doux en fonction du temps d'immersion en absence et en présence de DAP et DDP dans HCl 1M à  $T=30^{\circ}\text{C}$ .

D'après le tableau III. 2, nous pouvons dire, que le temps d'immersion peu affecter le pouvoir inhibiteurs, cela montre que le film protecteur formé par les inhibiteur à l'interface reste stable et adhérent pendant la durée d'immersion [14-16]. A partir de ces constatations, nous pouvons conclure que ces inhibiteurs de corrosion est efficace même à une longue durée pour l'acier doux dans l'acide chlorhydrique 1M [10].

**Tableau III. 2. Taux d'inhibition en fonction du temps d'immersion de l'acier doux dans HCl 1M en présence de DAP ( $3.10^{-4}$ ) et DDP ( $3.10^{-4}$ ) à T= 30°C**

Temps (min)	DAP (%)	DDP (%)
30	<b>98,90</b>	<b>99,00</b>
60	<b>98,26</b>	<b>98,50</b>
120	<b>96,33</b>	<b>96,50</b>
240	<b>96,45</b>	<b>97,80</b>
360	<b>97,80</b>	<b>97,90</b>
480	<b>97,84</b>	<b>98,30</b>
1440	<b>99,00</b>	<b>99,10</b>

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



**Figure III. 8. Variation du pouvoir inhibiteur en fonction du temps d'immersion en l'absence et la présence de DAP et DDP dans HCl 1M à T= 30°C**

### III. 3. 1. 3. Effet de la température sur la corrosion de l'acier doux

La température est l'un des facteurs qui peuvent modifier à la fois le comportement des inhibiteurs et des substrats dans un milieu agressif. Les composés organiques ou les complexes formés peuvent se dissoudre plus facilement quand la température augmente. L'augmentation de la température peut ainsi provoquer un affaiblissement de la résistance à la corrosion de l'acier [17]. Dans l'objectif d'examiner l'influence de ce paramètre sur

l'efficacité inhibitrice de **DAP** et **DDP**, nous avons réalisé des mesures gravimétriques pour des températures égale à 30, 40, 50 et 60°C. Les résultats obtenus après 1h d'immersion sont récapitulés dans le tableau. III. 3 et 4.

**Tableau III. 3. Vitesse de corrosion et efficacités inhibitrices (P%) de l'acier doux dans HCl 1M sans et avec addition de DAP**

<b>Température (K)</b>	<b>Conc. (mol/L)</b>	<b>V<sub>corr</sub> (mg/cm<sup>2</sup>.h<sup>-1</sup>)</b>	<b>P(%)</b>
303	Blanc	4,60	----
	5.10 <sup>-5</sup>	0,54	<b>88,26</b>
	10 <sup>-4</sup>	0,46	<b>90,00</b>
	1,5.10 <sup>-4</sup>	0,20	<b>95,65</b>
	2.10 <sup>-4</sup>	0,15	<b>96,74</b>
	3.10 <sup>-4</sup>	0,08	<b>98,26</b>
313	Blanc	9,20	----
	5.10 <sup>-5</sup>	2,60	<b>71,74</b>
	10 <sup>-4</sup>	1,10	<b>88,04</b>
	1,5.10 <sup>-4</sup>	0,44	<b>95,22</b>
	2.10 <sup>-4</sup>	0,40	<b>95,65</b>
	3.10 <sup>-4</sup>	0,34	<b>96,30</b>
323	Blanc	16,60	----
	5.10 <sup>-5</sup>	6,30	<b>62,05</b>
	10 <sup>-4</sup>	3,00	<b>81,93</b>
	1,5.10 <sup>-4</sup>	2,30	<b>86,14</b>
	2.10 <sup>-4</sup>	1,07	<b>93,55</b>
	3.10 <sup>-4</sup>	0,73	<b>95,60</b>
333	Blanc	27,60	----
	5.10 <sup>-5</sup>	11,40	<b>58,70</b>
	10 <sup>-4</sup>	7,30	<b>73,55</b>
	1,5.10 <sup>-4</sup>	4,16	<b>84,93</b>
	2.10 <sup>-4</sup>	3,10	<b>88,77</b>
	3.10 <sup>-4</sup>	1,50	<b>94,57</b>

**Tableau III. 4. Vitesse de corrosion et efficacités inhibitrices (P%) de l'acier doux dans HCl 1M sans et avec addition de DDP**

<b>Température (K)</b>	<b>Conc. (mol/L)</b>	<b>V<sub>corr</sub> (mg/cm<sup>2</sup>.h<sup>-1</sup>)</b>	<b>P(%)</b>
303	Blanc	4,60	----
	5.10 <sup>-5</sup>	0,36	<b>92,17</b>
	10 <sup>-4</sup>	0,31	<b>93,27</b>
	1,5.10 <sup>-4</sup>	0,24	<b>94,80</b>
	2.10 <sup>-4</sup>	0,18	<b>96,10</b>
	3.10 <sup>-4</sup>	0,07	<b>98,50</b>
313	Blanc	9,20	----
	5.10 <sup>-5</sup>	0,80	<b>91,30</b>
	10 <sup>-4</sup>	0,70	<b>92,40</b>
	1,5.10 <sup>-4</sup>	0,56	<b>93,91</b>
	2.10 <sup>-4</sup>	0,43	<b>95,33</b>
	3.10 <sup>-4</sup>	0,30	<b>96,74</b>
323	Blanc	16,60	----
	5.10 <sup>-5</sup>	1,50	<b>91,00</b>
	10 <sup>-4</sup>	1,40	<b>91,56</b>
	1,5.10 <sup>-4</sup>	1,17	<b>93,00</b>
	2.10 <sup>-4</sup>	0,90	<b>94,28</b>
	3.10 <sup>-4</sup>	0,74	<b>95,54</b>
333	Blanc	27,60	----
	5.10 <sup>-5</sup>	4,45	<b>83,88</b>
	10 <sup>-4</sup>	2,70	<b>90,22</b>
	1,5.10 <sup>-4</sup>	2,20	<b>92,03</b>
	2.10 <sup>-4</sup>	1,88	<b>93,20</b>
	3.10 <sup>-4</sup>	1,43	<b>94,89</b>

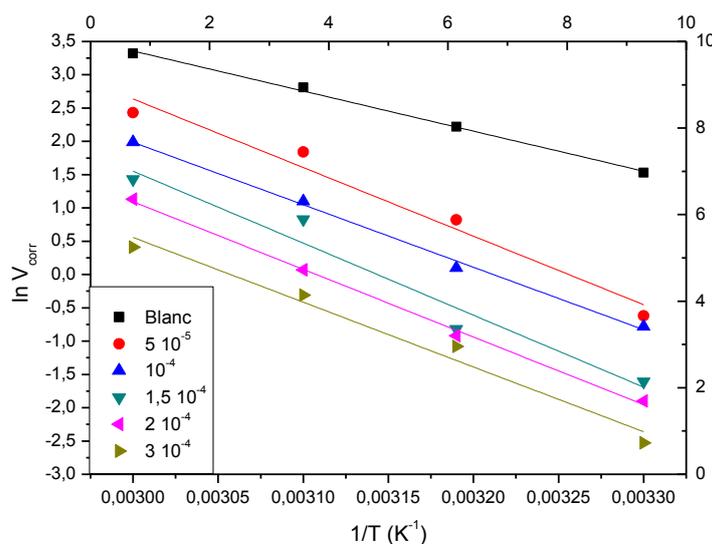
Le tableau. III. 3 et 4 révèle que l'action protectrice des hétérocycles des pyrazole est faiblement diminuée avec la température. Cette diminution est plus marquée pour la température 50 et 60°C dans le cas de **DAP** (62.05 et 58.70% à  $5.10^{-5}M$ ), qui est moins efficace par rapport le **DDP** (91.00 et 83.88% à  $5.10^{-5}M$ ) qui donne une efficacité importante même à des températures élevées.

La relation qui lie la vitesse de corrosion et la température est donnée par l'équation d'Arrhenius [18-20]. Cette dernière illustre l'influence de la température sur la vitesse de corrosion.

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

- $V_{corr}$ : La vitesse de corrosion
- $A$ : Le facteur pré-exponentiel d'Arrhenius,
- $E_a$ : L'énergie d'activation apparente
- $R$ : La constante des gaz parfait
- $T$ : La température absolue [21-24].

Les énergies d'activation apparentes ( $E_a$ ) et le facteur pré-exponentiel ( $A$ ) à des concentrations différentes de **DAP** et **DDP** sont déterminées par régression linéaire entre  $\ln V_{corr}$  et  $1/T$  (Figure. III. 9 et 10) [21-24].



**Figure III. 9. Diagramme d'Arrhenius de la vitesse moyenne de corrosion de l'acier doux dans HCl 1M en absence et en présence de DAP**

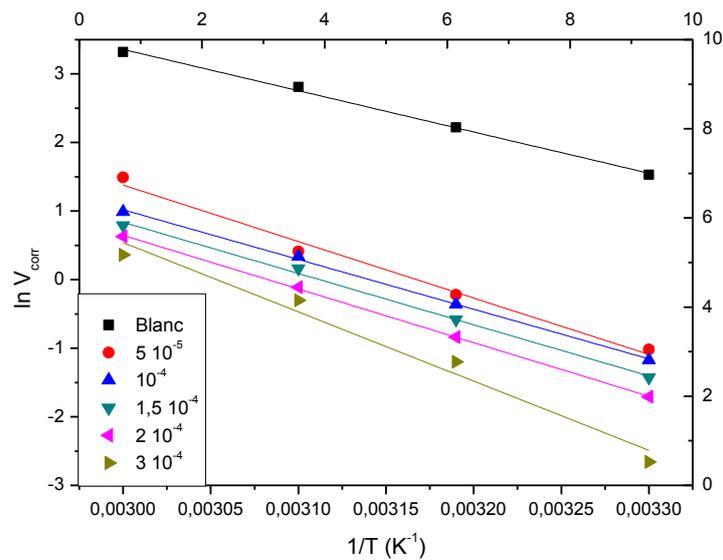


Figure III. 10. Diagramme d'Arrhenius de la vitesse moyenne de corrosion de l'acier doux dans HCl 1M en absence et en présence de DDP

Les valeurs d'énergies d'activations en absence et en présence d'inhibiteurs sont reportées dans le tableau. III. 5.

Tableau III. 5. Les valeurs des paramètres d'activation pour l'acier doux dans le HCl 1M en l'absence et en présence de DAP et DDP

	Concentration (mol/L)	Facteur Pré-exponentiel	Coefficient de régression (r)	Ea (kJ/mol)
DAP	Blanc	$2,01.10^9$	0,99	50,09
	$5.10^{-5}$	$3,68.10^{14}$	0,98	85,70
	$10^{-4}$	$1,22.10^{13}$	0,99	78,07
	$1,5.10^{-4}$	$5,81.10^{14}$	0,98	89,98
	$2.10^{-4}$	$5,24.10^{13}$	0,99	84,57
	$3.10^{-4}$	$8,29.10^{12}$	0,99	80,94
DDP	Blanc	$2,01.10^9$	0,99	50,09
	$5.10^{-5}$	$2,13.10^{11}$	0,99	68,52
	$10^{-4}$	$7,79.10^9$	0,99	60,34
	$1,5.10^{-4}$	$1,26.10^{10}$	0,99	62,19
	$2.10^{-4}$	$3,02.10^{10}$	0,99	65,13
	$3.10^{-4}$	$2,45.10^{13}$	0,99	84,01

Les valeurs des énergies d'activation  $E_a$  en présence des inhibiteurs sont supérieures qu'en absence de ces derniers. Ce comportement est dû aux interactions électrostatiques ou la physisorption des molécules inhibitrices à la surface du métal [25-27]. En outre, nous remarquons aussi que les valeurs de  $E_a$  aux concentrations élevées en inhibiteurs sont supérieures, ce qui montre la forte adsorption de **DAP** et **DDP** à la surface métallique et par conséquent le film superficiel formé des inhibiteurs plus adhérent et donc plus efficace [28-31].

### **III. 3. 2. Isothermes d'adsorption**

Il est noté que le mécanisme d'inhibition de la corrosion par les composés organiques est expliqué par leur adsorption de ces dernières à la surface du métal. Cependant, l'adsorption se distingue en trois types: la physisorption, l'adsorption chimique ou une adsorption mixte c'est-à-dire qu'on a une physisorption ayant tendance à une chimisorption ou l'inverse. Le phénomène d'adsorption peut être étudié au moyen [32] :

- Des isothermes d'adsorption.
- Des méthodes d'analyse de surface spécifique telle que le MEB ou XPS.

La variation de la quantité adsorbée en fonction de la concentration des inhibiteurs est donnée par l'isotherme d'adsorption de Langmuir. Le choix de cet isotherme est basé sur des travaux réalisées sur la même famille des inhibiteurs, et sur la simplicité du modèle de Langmuir qui suppose la formation d'une monocouche à la surface de l'électrode. [33-35]

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

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

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

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

La figure III. 11,12 montre que la variation du rapport  $\frac{C}{\theta}$  en fonction de la concentration en inhibiteur est linéaire à  $T=30$  et  $40^\circ\text{C}$  avec des valeurs de pente proche au égale 1 indiquant que l'adsorption du **DAP** et **DDP** sur la surface de l'acier en milieu HCl 1M

est parfaitement suit l'isotherme d'adsorption de Langmuir. Cela montre clairement la formation d'une monochaque et l'absence des interactions entre les molécules elles même.

[35]

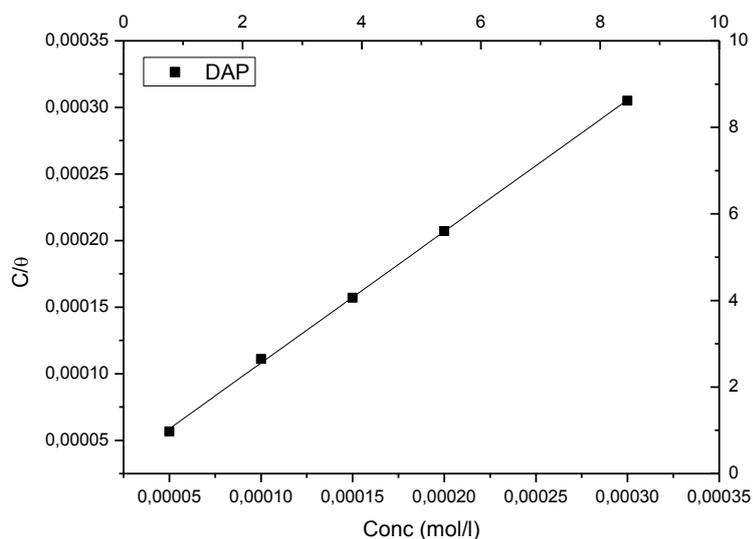


Figure III. 11. Modèle de l'isotherme d'adsorption de Langmuir de l'acier doux dans HCl  
1M à différentes concentrations en DAP à T= 30°C

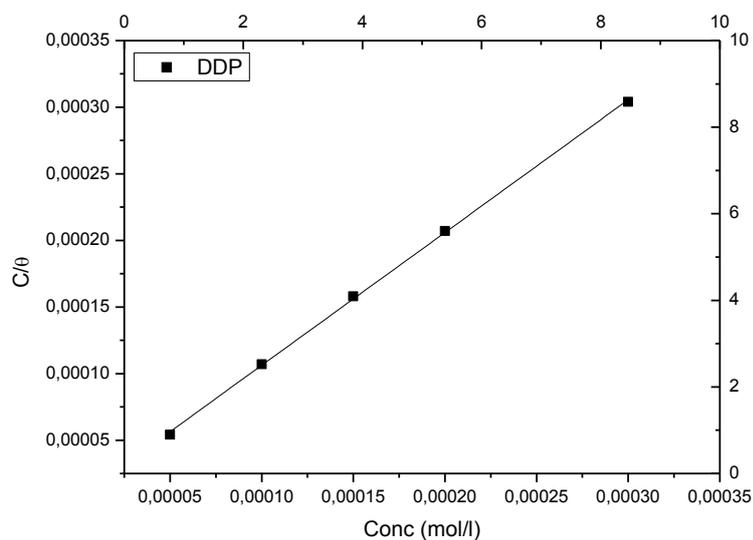


Figure III. 12. Modèle de l'isotherme d'adsorption de Langmuir de l'acier doux dans HCl  
1M à différentes concentrations en DDP à T= 30°C

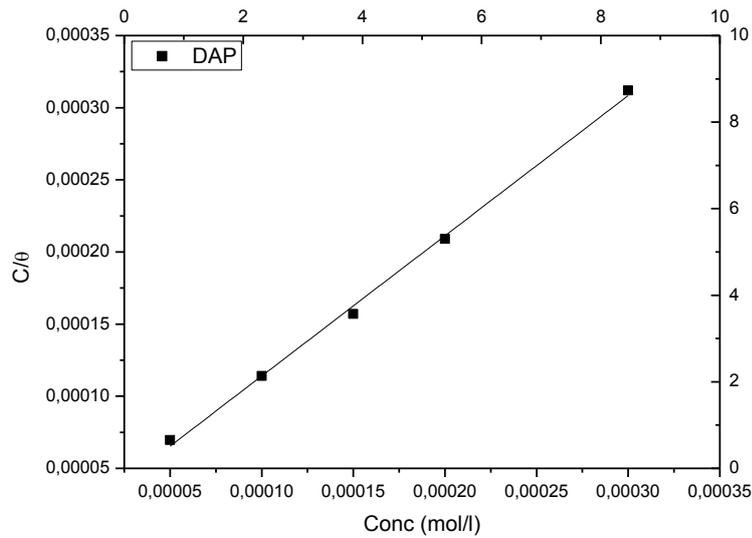


Figure III. 13. Modèle de l'isotherme d'adsorption de Langmuir de l'acier doux dans HCl  
1M à différentes concentrations en DAP à T= 40°C

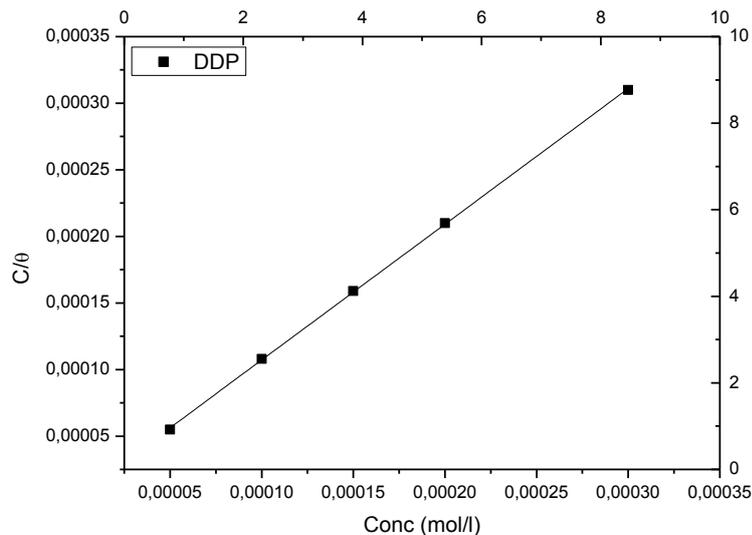


Figure III. 14. Modèle de l'isotherme d'adsorption de Langmuir de l'acier doux dans HCl  
1M à différentes concentrations en DDP à T= 40°C

Le coefficient de corrélation a été utilisé pour choisir l'isotherme convenable (Tableau. III. 6). On constate que les coefficients de corrélation linéaires sont proches de 1 et toutes les valeurs des pentes sont voisines de 1. Les valeurs de K ont été calculées pour accéder aux valeurs de l'énergie libre standard d'adsorption ( $\Delta G_{ads}$ ) en utilisant l'équation suivante :

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

La valeur 55,5 est la concentration de l'eau en solution ( $\text{mol.l}^{-1}$ ) [36]. Les valeurs de ( $\Delta G^{\circ}_{ads}$ ) calculée sont regroupées dans le tableau. III. 6.

**Tableau III. 6. Valeurs des paramètres d'adsorption de l'acier doux dans HCl 1M à T= 30, 40°C**

Inhibiteur	T (Kelvin)	K	R	$\Delta G_{ads}(\text{kJ/mol})$
DAP	303	$10,66. 10^4$	0,99	<b>-39,31</b>
	313	$5,94. 10^4$	0,97	<b>-39,09</b>
DDP	303	$15,23. 10^4$	0,99	<b>-40,21</b>
	313	$18,78. 10^4$	1,02	<b>-42,08</b>

Les valeurs négatives de ( $\Delta G_{ads}$ ) indiquent la forte adsorption des inhibiteurs sur la surface de l'acier ainsi que la spontanéité du processus d'adsorption [37,38]. On outre, les valeurs de l'enthalpie libre d'adsorptions obtenues sont autour de -39kJ/mol et -40kJ/ mol à 30°C et 40°C pour **DAP** et **DDP**, respectivement. Tels résultats, montre que **DAP** et **DDP** est fortement chimisorptionné sur la surface de l'acier en misant en évidence l'échange d'électrons entre les hétéroatomes (azote et le soufre) et le fer [39]. L'adsorption physique peut être avoir lieu si on examine également les énergies d'activations qui sont supérieures en présence des inhibiteurs. Ceci indique que l'action de **DAP** et **DDP** est due à des interactions électrostatiques entre les molécules chargées de pyrazoles et le métal (adsorption physique). Ce résultat a été constaté par le fait que le pouvoir inhibiteur des composés diminue sensiblement en augmentant la température [40-43].

La figure III.15 et le schéma III.1 et 2 montre le processus d'adsorption physique résulte de la présence des pyrazoles sous la forme protoné dans le milieu chlorhydrique [10].

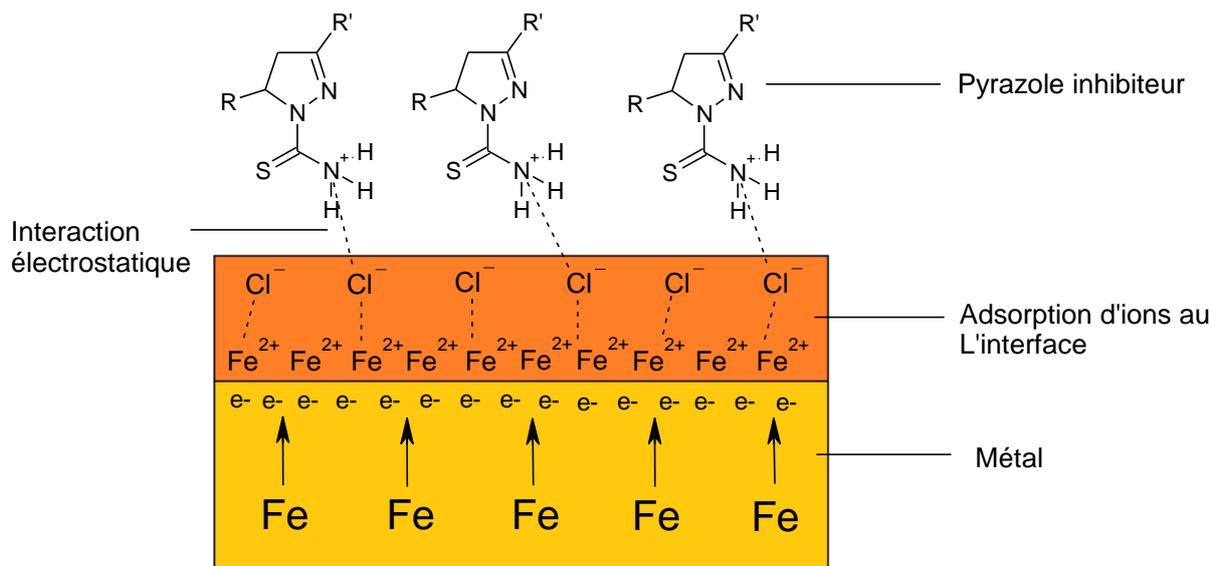


Figure III. 15. Procédé de physisorption du pyrazole sur les surfaces d'acier doux par effet synergique des ions chlorures  $Cl^-$

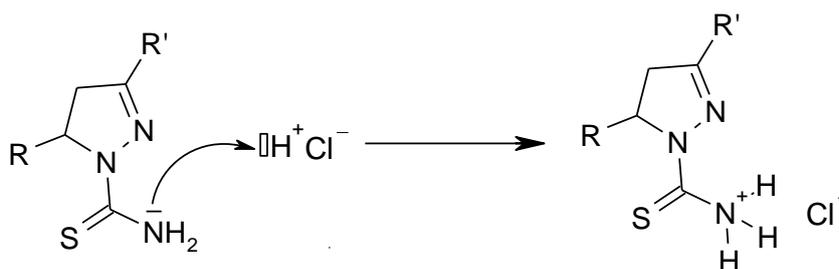


Schéma III. 1. Forme cationique des dérivés pyrazolique dans HCl 1M (protonation)

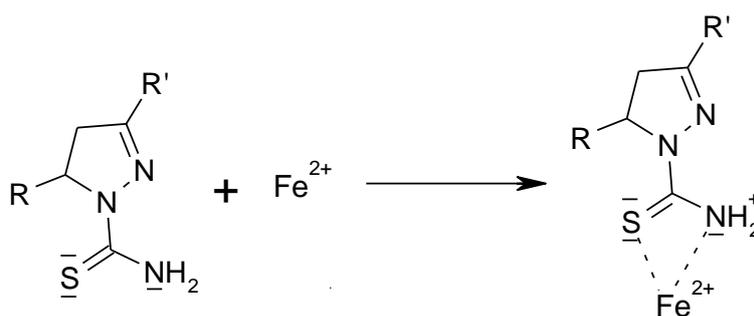


Schéma III. 2. Représentation schématique du comportement d'adsorption des pyrazoles étudiés sur l'acier doux

### **III. 4. Conclusion**

L'étude de l'effet inhibiteur des dérivés pyrazoles à savoir, 5-(4-(diméthylamino)phényl)-3-phényl-4,5-dihydro-1H-pyrazole-1-carbothioamide (**DAP**) et 5-(4-(diméthylamino)phényl)-3-(4-(diméthylamino)styril)-4,5-dihydro-1H-pyrazole-1-carbothioamide (**DDP**) à montrer la forte adsorption des composés à l'interface et confirmer la performance de ces hétérocycles vis-à-vis la corrosion d'un acier doux en milieu HCl 1M. En effet, nous avons constaté que :

- Le **DAP** et **DDP** inhibe la corrosion de l'acier doux dans HCl 1M, même à très faibles concentrations. la vitesse de corrosion diminuée tandis que le pouvoir inhibiteur augmente avec la concentration des hétérocycles.
- Le **DDP** est plus efficace à celle du **DAP** dans le HCl. Ceci est dû à l'introduction d'un groupement (styril) électro-donneur dans la structure du **DDP**, augmente ainsi l'adsorption de ce dernier sur l'acier sous étude.
- L'étude de l'effet de la température sur l'inhibition montre que cette dernière peut affecter le **DDP**, alors que l'action inhibitrice de **DAP** est considérablement diminuer dans les températures élevées.
- Les paramètres thermodynamiques calculés montrent un double aspect d'adsorption (chimisorption et physisorption) des hétérocycles sur la surface métallique. En effet, les valeurs d'énergies d'activation apparente plus élevées dans la présence des inhibiteurs qu'en leurs absences, vérifie le caractère physisorptive des inhibiteurs.
- L'adsorption de **DAP** et **DDP** sont parfaitement obéit à l'isotherme d'adsorption de Langmuir.
- Les molécules sont adsorbées à la surface mettant en jeu les électrons des doublets libres non liant des hétéroatomes et les case vacantes « d » de fer pour former des liaisons de coordination donneur-accepteur, en diminuant ainsi la vitesse de corrosion.

### REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] Note d'information. Centre belge d'études de la corrosion (Cebelcor, 1986).
- [2] R. Gasparac, E. Stupnisek, *corrosion.*, **55** (1999) 1031.
- [3] N. K. Patel, J. Fronco, S. Patel, *J. Indian Chem. Soc.*, **54** (1997) 815.
- [4] S. Yoshida, H. Ishida, *Appl. Surf. Sci.*, **20** (1985) 497.
- [5] G. Reihard, U. Rammelt, Proc 7<sup>th</sup> Eur. Symp. Corr. Inh. p. 873-883 *Ferrara.*, (1990).
- [6] A. Frignani, M. Tasinari, Proc 7<sup>th</sup> Eur. Symp. Corr. Inh. p. 895 *Ferrara.*, (1990).
- [7] A. Frignani, M. Tasinari, G. Trabanelli, 1<sup>st</sup> International Symposium on E.I.S., Bombannes, CS, 12, (1989).
- [8] S. Kertit, B. Hammouti, *Appl. Surf. Sci.*, **93** (1996) 59–66.
- [9] T. P. Zhao, G.N. Mu, *Corros. Sci.*, **41** (1999) 1937–1944.
- [10] H. B. Ouici, O. Benali, A. Guendouzi, *Res Chem Intermed.*, DOI 10.1007/s11164-016-2520-0 (2016).
- [11] X. Li, S. Deng, H. Fu, *Corrosion Science.*, **52** (2010) 3413–3420.
- [12] D. Landolt, *Corrosion et Chimie de Surface des Métaux*, 1st Edn, AldenPress, Oxford, **495** (1993).
- [13] R. Solmaza, E. Altunba, G. Kardas, *Materials Chemistry and Physics.*, **125** (2011) 796–801.
- [14] N. O. Obi-Egbedi, I. B. Obot, A. O. Eseola, *Arabian Journal of Chemistry.*, (2010) doi:10.1016/j.arabjc.2010.10.025
- [15] D. F. Shriver, P.W. Atkins, C. H. Langford, *Inorganic Chemistry.*, second ed., Oxford University Press, Oxford, 1994. pp. 238.
- [16] I. Ahamad, R. Prasad, M.A. Quraishi, *Corros. Sci.*, **52** (2010) 1472.
- [17] J. Crousier, C. Antonione, Y. Massiani, J.P. Crousier, *Mat. Chem.*, **7** (1982) 587.
- [18] A. E. Stoyanova, E. I. Sokotova, S. N. Raicheva, *Corros. Sci.*, **39** (1997) 1595.
- [19] A. S. Fouda, S. S. El Kaabi, A. K. Mohamed, *Anti-Corrosion.*, **8** (1989) 9.
- [20] E. Stupnisek-Usac, Z. Ademovic, Proceedings of the 8th European Symposium on Corrosion Inhibitors, Ann. Univ. Ferrara (Italy), N. S. Sez suppl. 3, 1995, vol. 1, p. 257.
- [21] B. Sanyal, K. Srivastava, *Br. Corros. J.*, **2** (1974) 103.
- [22] I. Ahamad, R. Prasad, M.A. Quraishi, *Corros. Sci.*, **52** (2010) 1472.
- [23] O. Benali, O. Mokhtar, *Arab. J. Chem.*, **4** (2011) 443.
- [24] N.P. Zhuk, Course on Corrosion and Metal Protection, Metallurgy, Moscow, (1976).

- [25] D. Ben Hmamou, R. Salghi , A. Zarrouk, H. Zarrok , O. Benali, M. Errami, B. Hammouti, *Res ChemIntermed.*, DOI 10.1007/s11164-012-0840-2.
- [26] D. Hmamou, R. Salghi, A. Zarrouk, B. Hammouti, O. Benali, H. Zarrok, S. Salim Al-Deyab, *Res ChemIntermed.*, DOI 10.1007/s11164-012-0892-3.
- [27] O. Benali, C. Selles, R. Salghi., *ResChemIntermed.*, DOI 10.1007/s11164-012-0960-8.
- [28] H. B. Ouici, O. Benali, Y. Harek, L. Larabi, B. Hammouti, A. Guendouzi, *Res ChemIntermed.*, DOI 10.1007/s11164-012-0821-5.
- [29] S. Martinez, I. Stern, *Appl. Surf. Sci.*, **83** (2002) 199.
- [30] M. A. Migahed, H. M. Mohamed, A. M. Al-Sabagh, *Mater. Che Phys.*, **80** (2003) 169.
- [31] S. Mai-tinez, L. Stem, *Appl. Surf. Sci.*, **199** (2002) 83.
- [32] E. Khamis, *Corrosion.*, **6** (1990) 46.
- [33] E.A. Noor, A.H. Al-Moubaraki, *Mater. Chem. Phys.*, **110** (2008) 145–154.
- [34] F. Bentiss, C. Jama, B. Mernari, H. El Attari, L. El Kadi, M. Lebrini, M. Traisnel, M. Lagrenee, *Corros. Sci.*, **51** (2009) 1628–1635.
- [35] M.B. Valcarce, M. Vazquez, *Mater. Chem. Phys.*, **115** (2009) 313–321.
- [36] J. Flis, T. Zakroczymski, *J. Electrochem. Soc.*, **143** (1996) 2458 .
- [37] E. Kamis, F. Bellusci, R. M. Latanision, E. S. H. El-Ashry, *Corrosion.*, **47** (1991) 677.
- [38] F. Donahue, K. Nobe, *J. Electrochem. Soc.*, **112** (1965) 886.
- [39] W. Durnie, R.D. Marco, A. Jefferson, B. Kinsella, *J. Electrochem. Soc.*, **146** (1999) 1751.
- [40] O. Benali, L. Larabi, M. Traisnel , L. Gengenbre, Y. Harek, *Appl. Surf. Sci.*, **253** (2007) 6130.
- [41] M. Dahmani, A. Et-Touhami, S.S. Al-Deyab , B. Hammouti, A. Bouyanzer, *Int. J. Electrochem. Sci.*, **5** (2010) 1060.
- [42] A.H. Mehaute, G. Grepny, *Solid State Ionics.*, **17** (1989) 910.
- [43] G. Reinhard, U. Rammet, 6th European Symposium on Corrosion Inhibitors, Ann. Univ. Ferrara, Italy., **831** (1985).

---

*CONCLUSION*  
*GENERALE*

---

## CONCLUSION

Le contenu de ce travail subdivise en trois chapitres suivants :

Le premier chapitre présente une étude bibliographique sur la corrosion et les différentes méthodes de protection contre le phénomène de corrosion, et en particulier dans le milieu acide.

Le deuxième chapitre porte sur la synthèse et la caractérisation de nouveaux composés dérivés de chalcone utilisés pour la préparation des pyrazoles **DAP** et **DDP** qui portent les noms systématiques suivants :

✓ **(DAP)** : 5-(4-(diméthylamino)phényl)-3-phényl-4,5-dihydro-1H-pyrazole-1-carbothioamide.

✓ **(DDP)** : 5-(4-(diméthylamino)phényl)-3-(4-(diméthylamino)styril)-4,5-dihydro-1H-pyrazole-1-carbothioamide.

Lors de cette synthèse, nous avons mise en évidence la réaction de *Claisen-Schmidt* ou la condensation aldolique pour préparer les chalcones. Ces derniers sont utilisés pour accéder aux pyrazoles via une cyclocondensation intermoléculaire entre un dérivé de l'hydrazine qui est dans notre cas le thiosemicarbazide et les chalcones préalablement synthétisés. En effet ce procédé permettant l'obtention des produits de bonne pureté avec des rendements similaires avoir élevés à ceux trouvés dans la littérature.

La méthode de perte de masse constitue une première approche pour l'étude de l'action inhibitrice des hétérocycles sur la corrosion de l'acier doux dans le HCl 1M. Pour ce faire, l'influence de la concentration, le temps d'immersion ainsi que la température sur le pouvoir inhibiteur a été étudiée par les mesures de perte de poids. Les résultats obtenus par cette méthode sont donnés dans le troisième chapitre.

L'effet de la concentration montre que l'efficacité maximale correspondante à la concentration de ( $3.10^{-4}M$ ), avec des taux égale à (98,26% et 98,50%) pour le **DAP** et **DDP** respectivement, au delà de cette concentration le pouvoir inhibiteur des hétérocycles reste stable est constant. On autre, l'augmentation de l'efficacité s'accompagne d'une diminution de la vitesse de corrosion dans l'intervalle de concentration utilisées.

L'étude de l'influence de temps d'immersion à une concentration de ( $3.10^{-4}M$ ) peut donner des informations sur la stabilité de la couche inhibitrice formée sur la surface métallique. Dans toutes les cas le pouvoir inhibiteur des composés peu changer est reste stable jusqu'à 24 heures pour atteindre une valeur au voisinage de 99% et 99,10% pour **DAP** **DDP**, respectivement. Cette stabilité de taux d'inhibitions est probablement due à la forte

adsorption des molécules à la surface métallique, au contraire des autres molécules de la même famille peuvent désorber à une longue période d'immersion. Ces constatations montrent que le film formé par ce type des hétérocycles dans l'acide chlorhydrique 1M est stable et adhérent.

L'influence de la température a été menée à 30, 40, 50 et 60°C. Les données obtenues illustrent que l'augmentation de la température se traduit par une diminution de l'activité inhibitrice pour le **DAP**, notamment dans les faibles concentrations (88,26 % à 30°C, 71,74% à 40°C, 62,05% à 50°C, 58,70 % à 60°C) pour la concentration  $5 \cdot 10^{-5}M$ . Dans le cas de **DDP** nous observons que l'élévation de la température de la solution électrolytique peu affecter le pouvoir inhibiteur de **DDP** dans toutes les concentrations utilisées.

Les isothermes d'adsorptions de la variation de la quantité absorbée  $C/\theta$  en fonction de la concentration  $C$  en inhibiteurs à 30°C et 40°C se présentent sous forme de droite linéaire avec des valeurs de pente proche ou égale à l'unité (1) montrent que l'adsorption des inhibiteurs obéit à l'isotherme d'adsorption de Langmuir. Ce modèle suppose que l'adsorption est mono-moléculaire (monocouche) et que les interactions entre molécules inhibitrices absorbées sont négligeables. Cette étude a également permis de mettre en évidence une forte chimisorption des pyrazoles à la surface avec une physisorption entre les molécules chargées positivement et le métal chargé négativement.

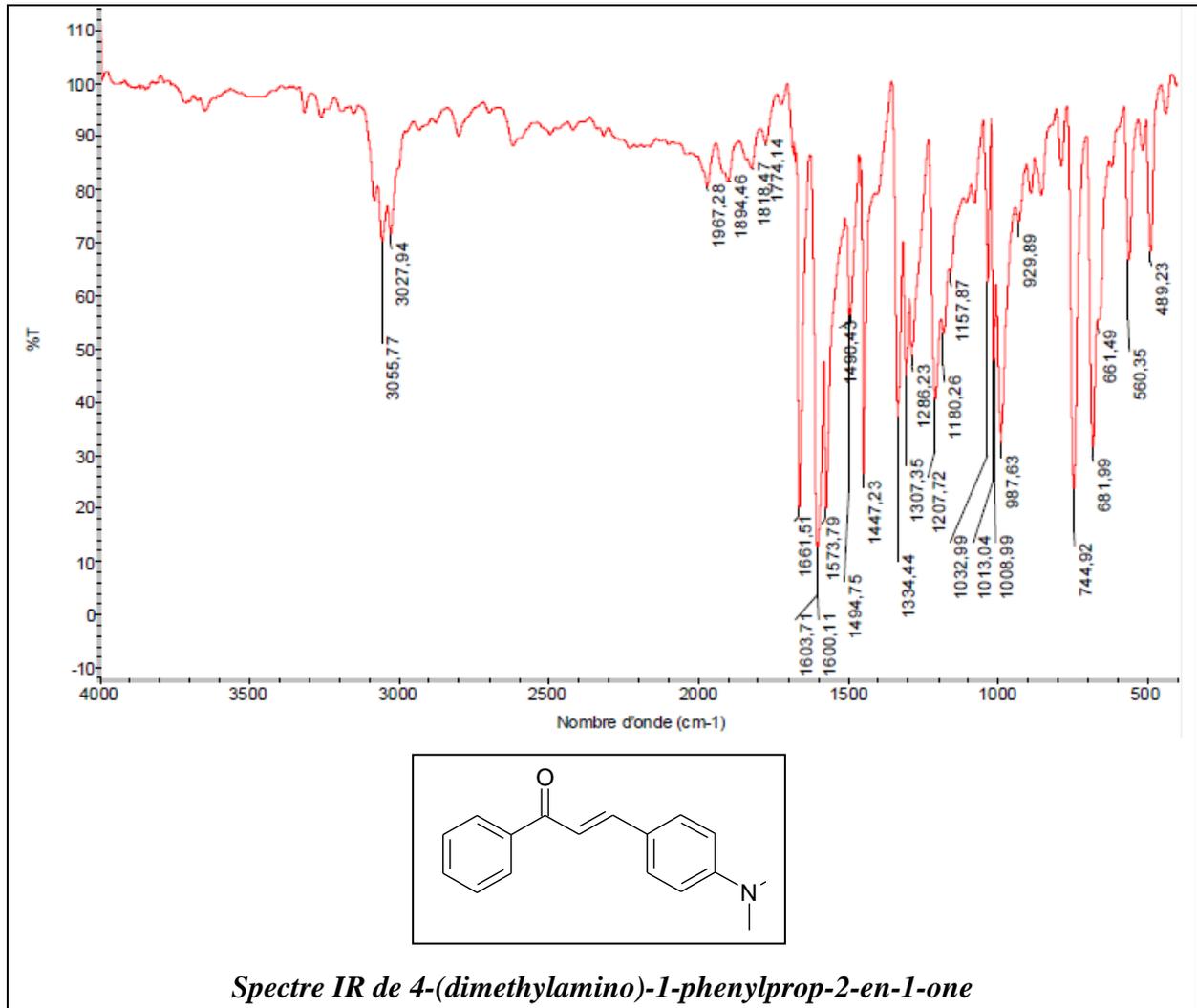
Sommaires toutes, l'étude réalisée a mis en relief les performances considérables des composés testés en tant qu'inhibiteurs de corrosion. Cependant il est intéressant que ce travail soit poursuivi en fait appelle à :

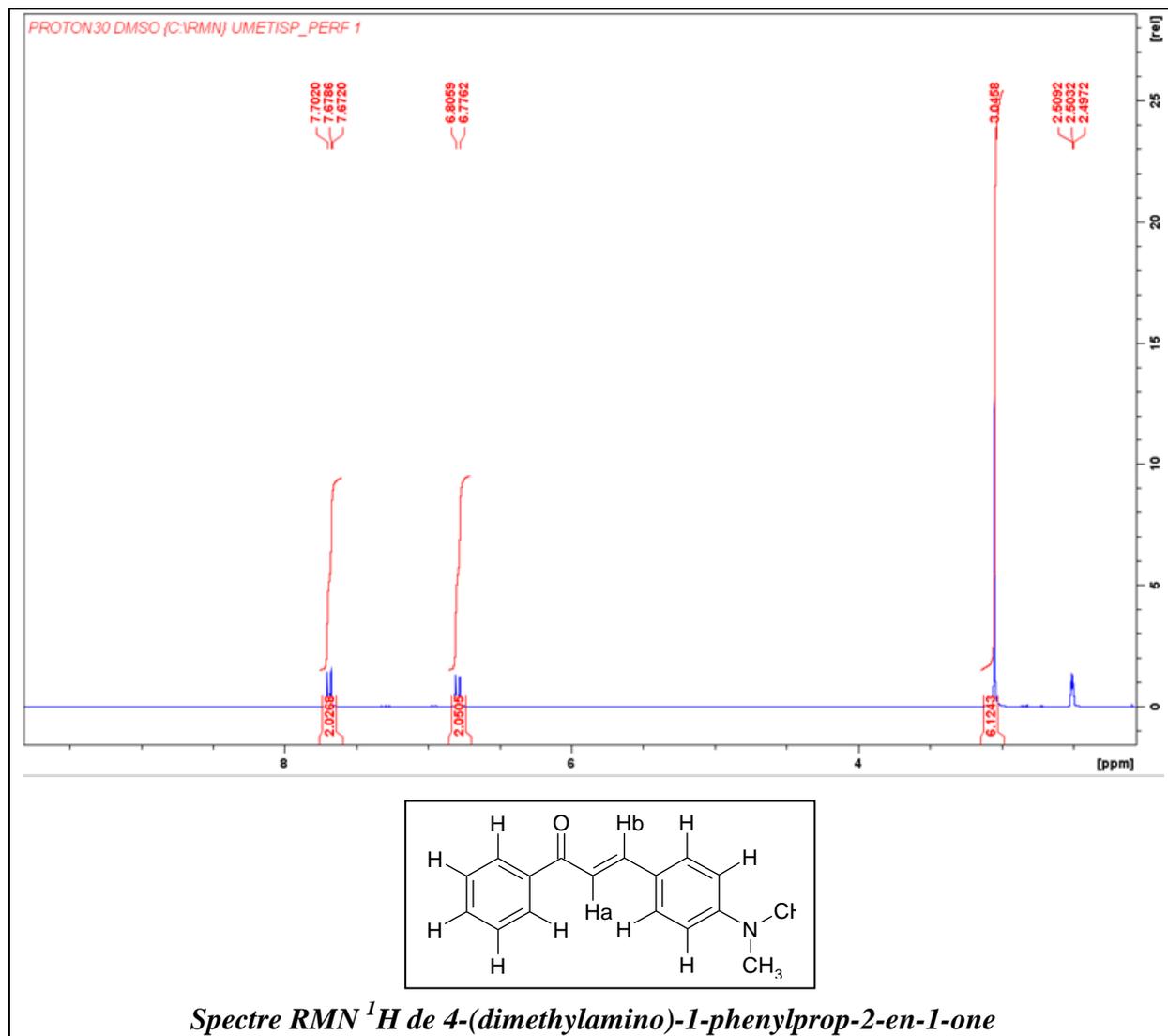
- ✓ Synthèse de nouveaux composés hétérocycliques substitués par des groupements potentiellement active.
- ✓ L'étude des mécanismes de processus de l'inhibition de la corrosion en fait appelle aux méthodes électrochimiques telles que les courbes de polarisation et les impédances électrochimiques.
- ✓ L'utilisation de ces composés dans l'inhibition de la corrosion de d'autres alliages dans différents milieux agressifs.

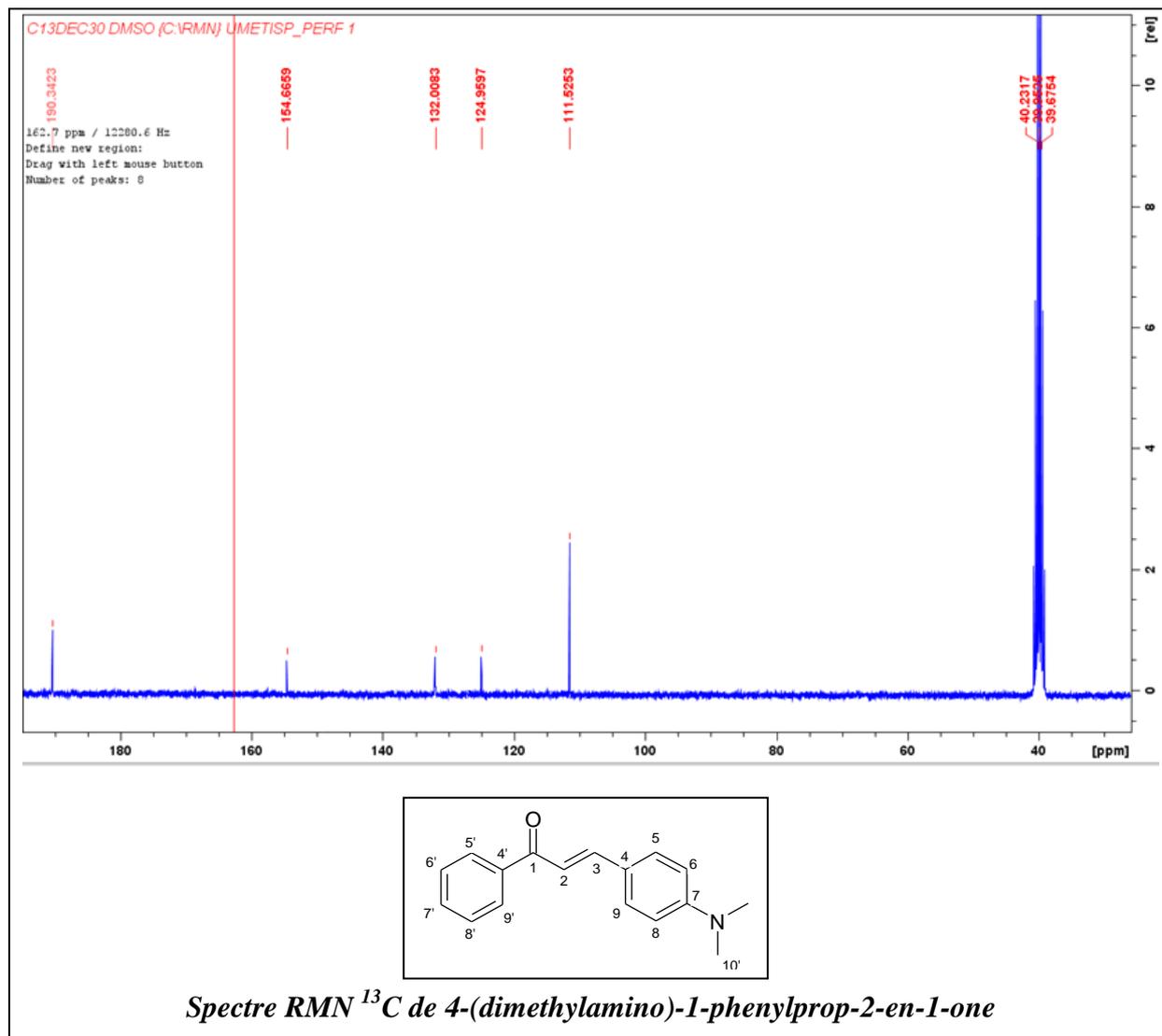
---

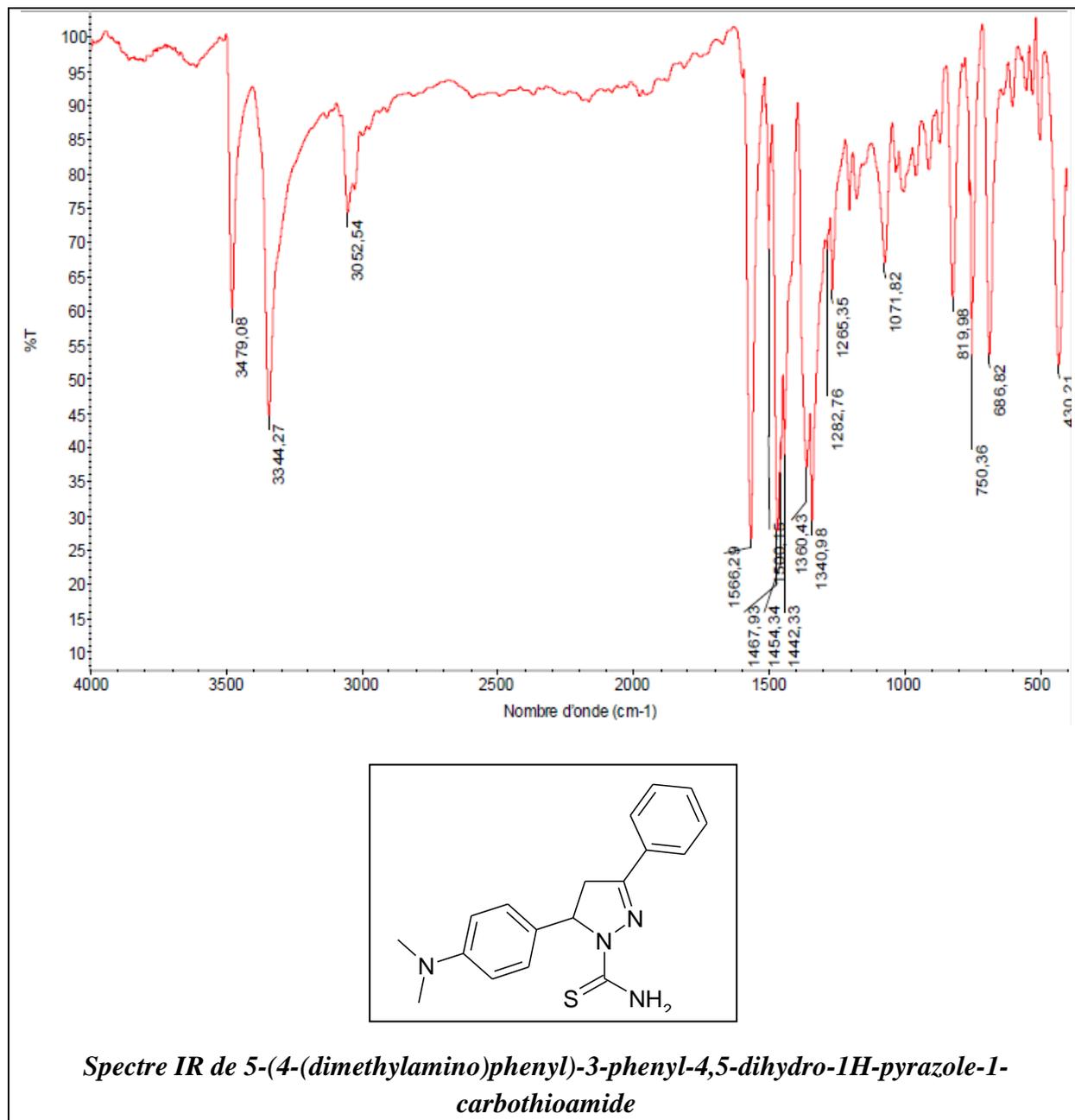
*ANNEXE*

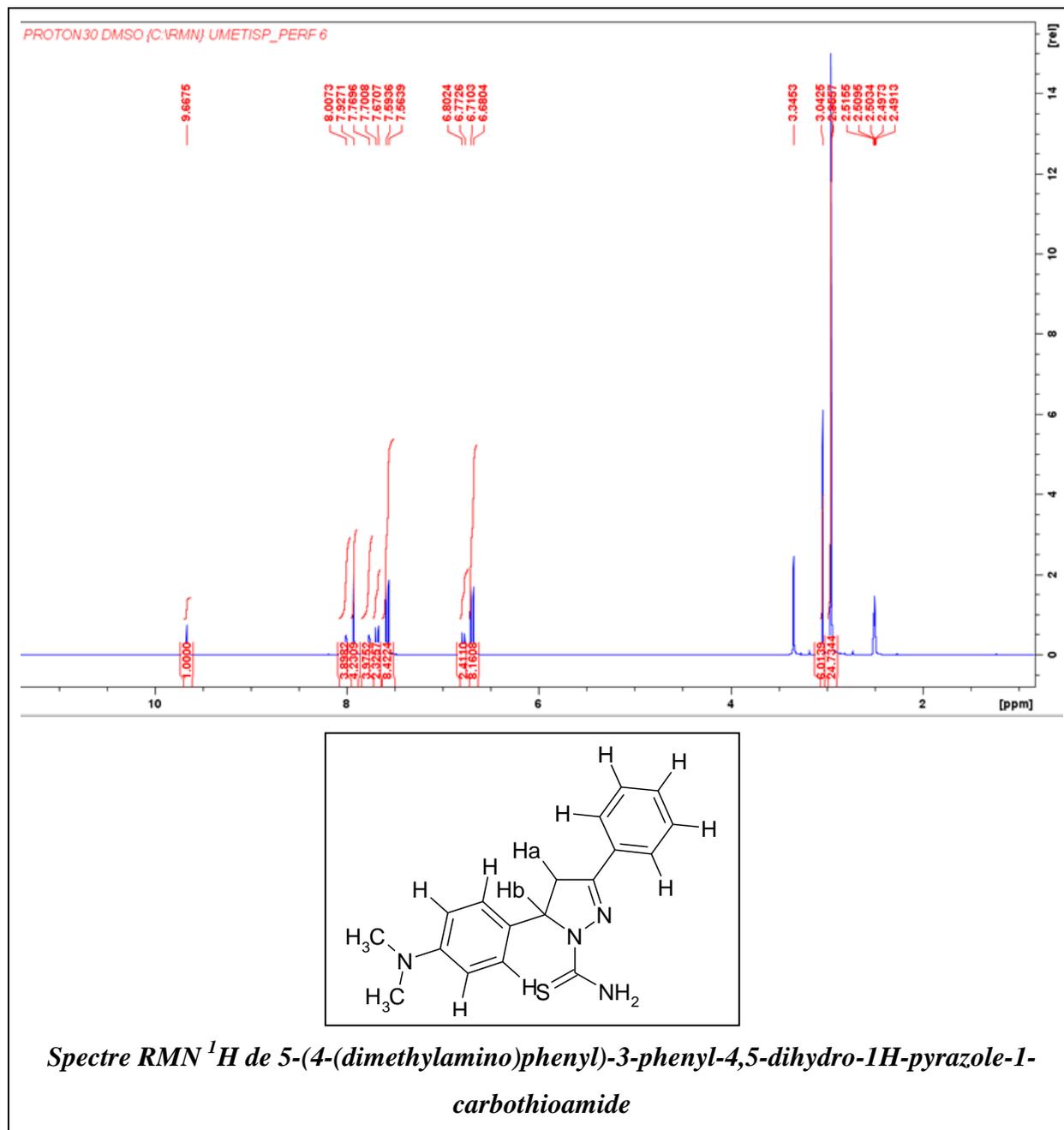
---

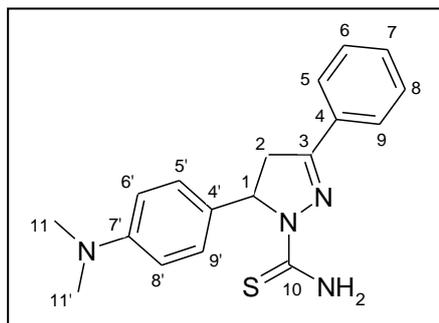
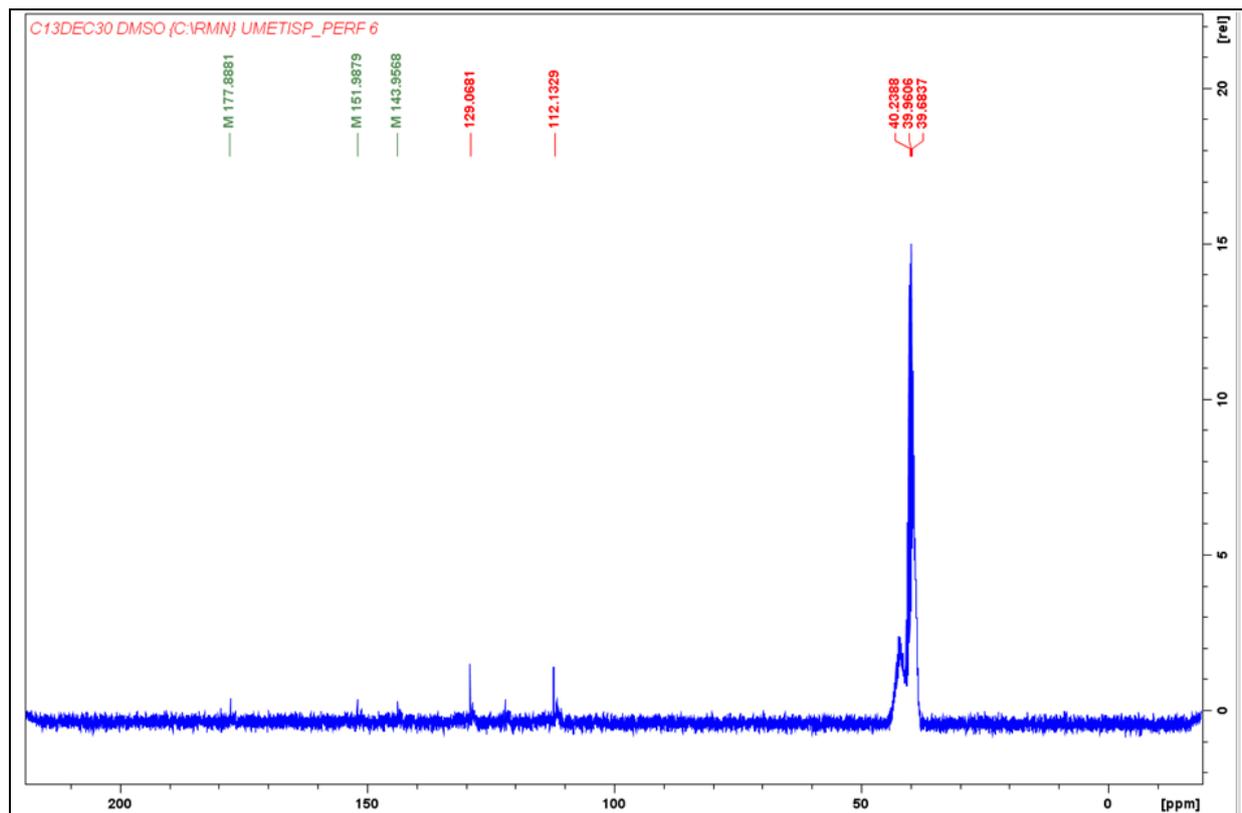




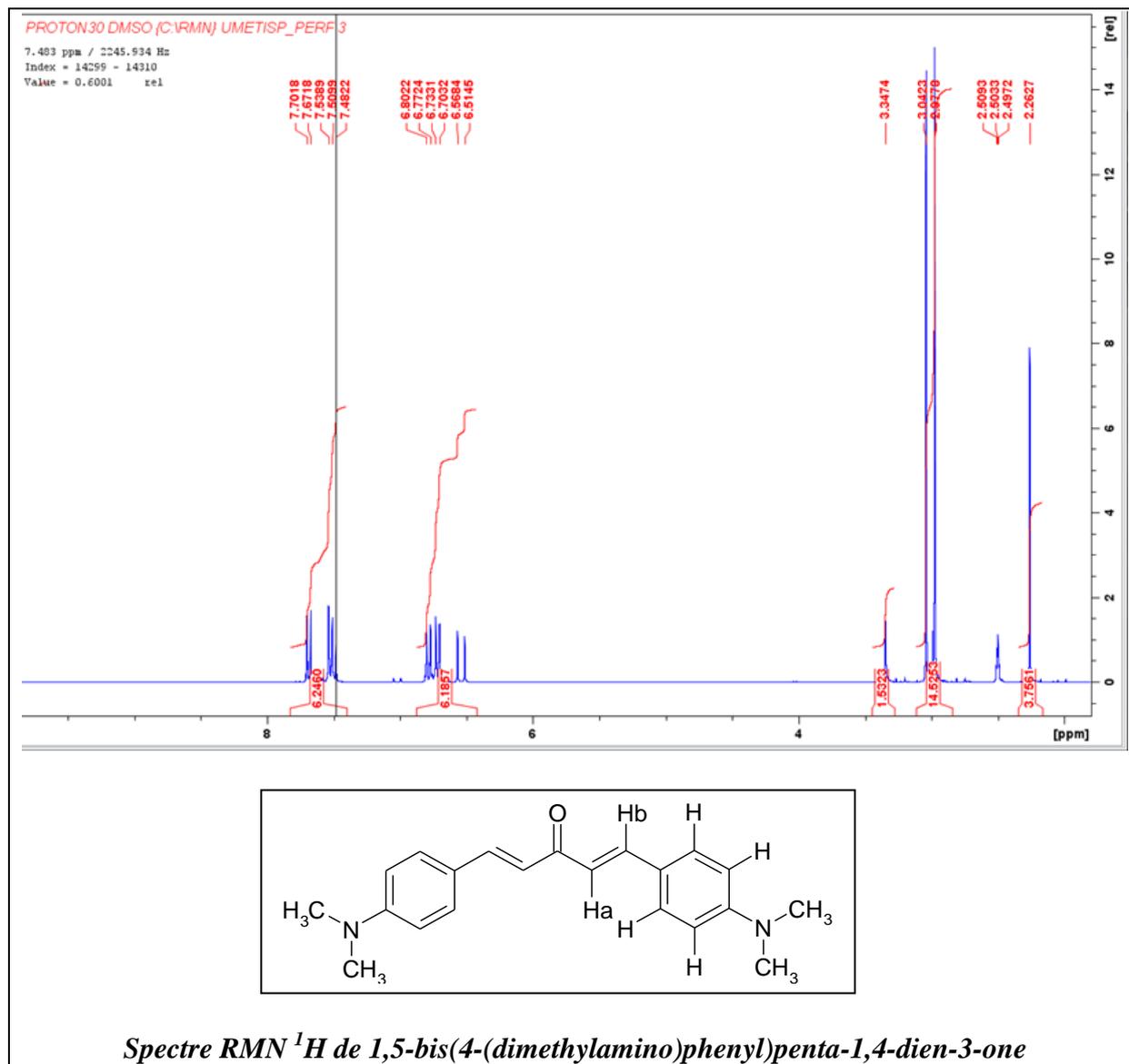


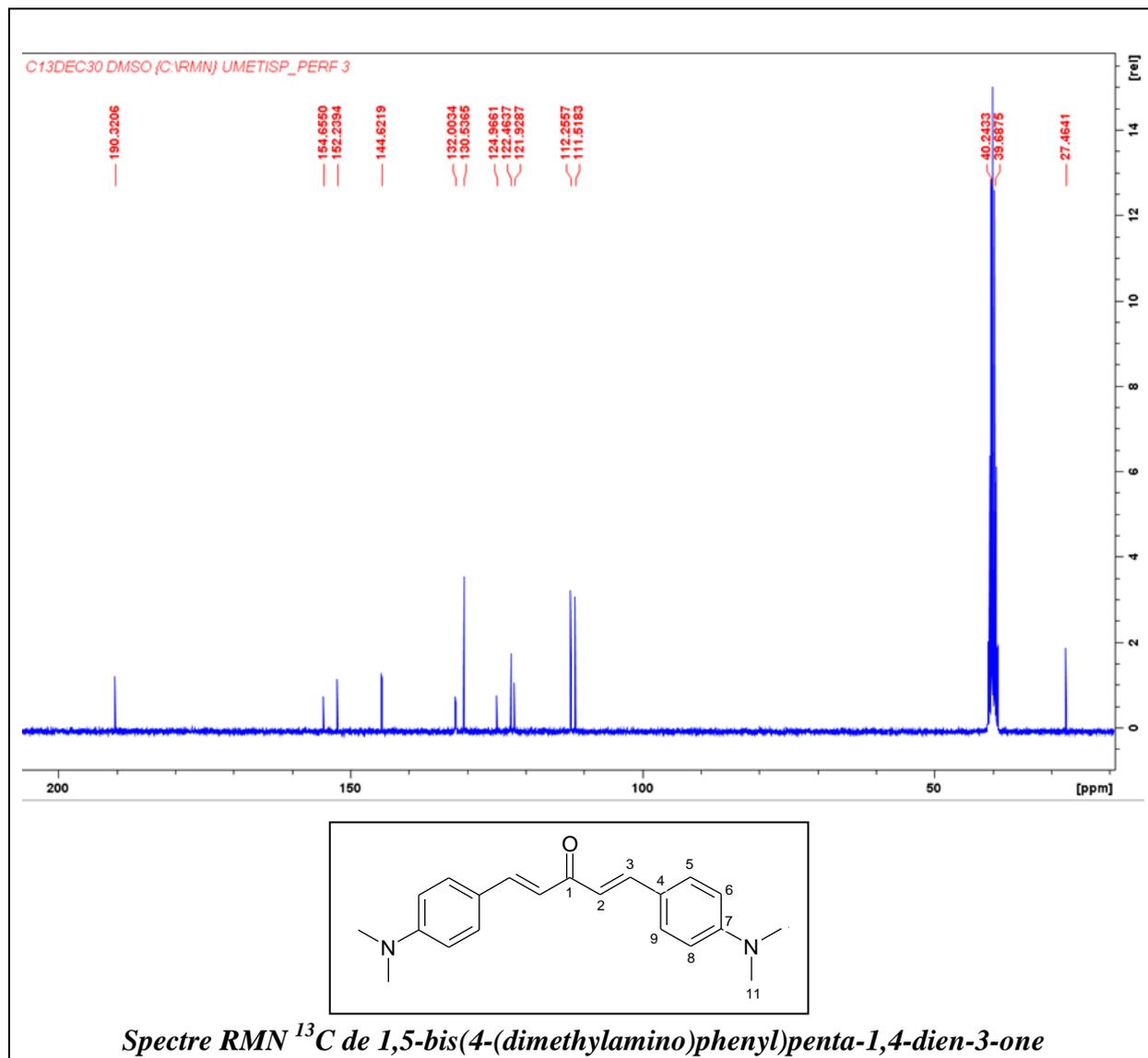


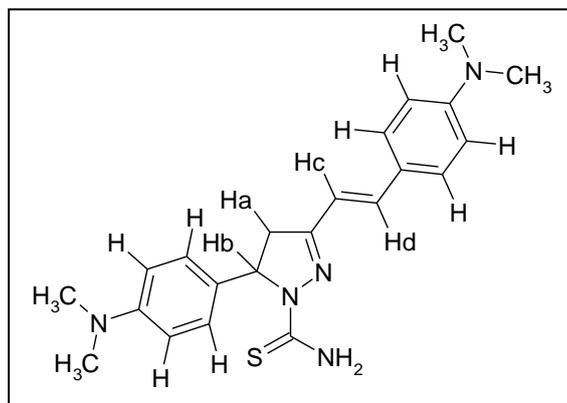
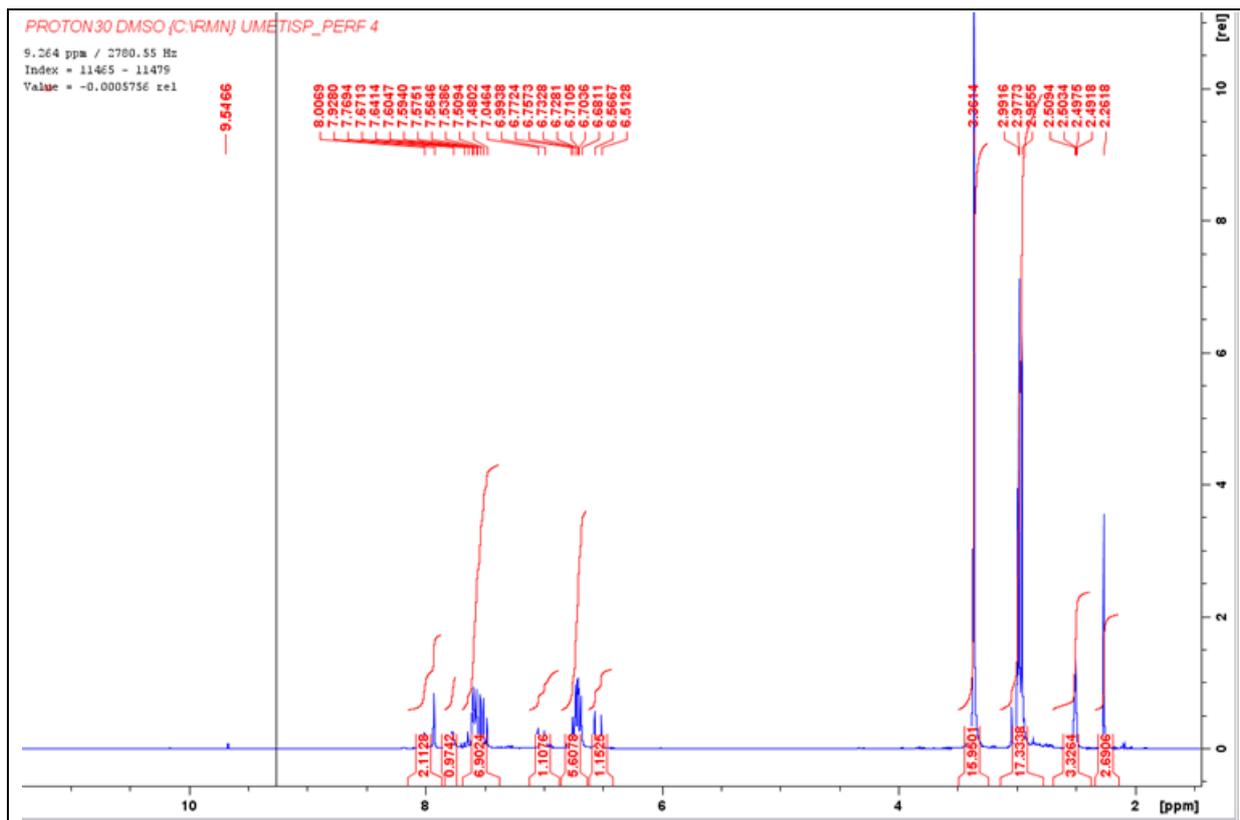




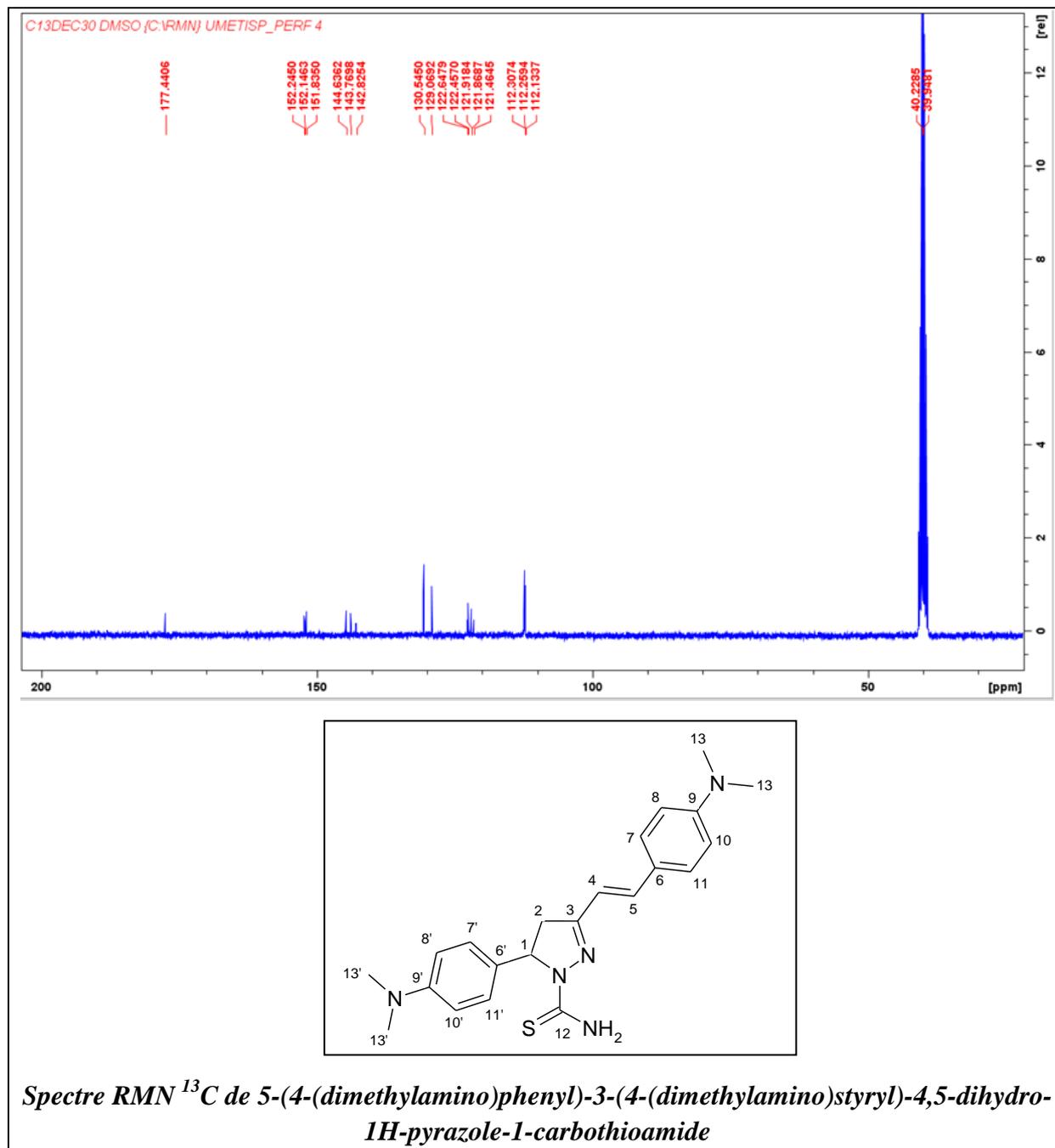
Spectre RMN  $^{13}\text{C}$  de 5-(4-(diméthylamino)phényl)-3-phényl-4,5-dihydro-1H-pyrazole-1-carbothioamide







Spectre RMN <sup>1</sup>H de 5-(4-(diméthylamino)phényl)-3-(4-(diméthylamino)styril)-4,5-dihydro-1H-pyrazole-1-carbothioamide



## **ABSTRACT:**

Pyrazole heterocyclic compounds were synthesized by cyclocondensation reaction of some chalcone derivatives with thiosemicarbazide in the presence of sodium hydroxide and ethanol as solvent. The chalcone derivatives were prepared by *Claisen-Schmidt* reaction between acetophenone and benzaldehyde. The structure of synthesized organic compounds namely, 5-(4-(dimethylamino)phenyl)-3-phenyl-4,5-dihydro-1H-pyrazole-1-carbothioamide (**DAP**) and 5-(4-(dimethylamino)phenyl)-3-(4-(dimethylamino)styryl)-4,5-dihydro-1H-pyrazole-1-carbothioamide (**DDP**) was confirmed by infrared IR,  $^1\text{H}$  NMR and  $^{13}\text{C}$  NMR spectra. The inhibitory activity of these compounds showed their tendency towards adsorption at the interface. The prepared compounds were evaluated as corrosion inhibitors for mild steel in 1M HCl solution using weight loss method. These measurements indicate that the inhibition efficiency of compounds increased with concentration inhibitor, whereas the latter decreased with temperature. The adsorption of the inhibitors on the steel surface obeyed Langmuir adsorption isotherm and the calculated  $\Delta G_{\text{ads}}$  values of the synthesized inhibitors suggested that the adsorption of these compounds involves two types of interaction, chemisorption and physisorption. The results of the corrosion inhibition using different heterocyclic compounds showed that the **DDP** is more effective than the **DAP** at high temperatures in hydrochloric acid medium.

**Keywords:** Pyrazole , mild steel, Inhibitor, Adsorption.

## **RESUME:**

Hétérocycles de pyrazoles ont été synthétisés par réaction de cyclocondensation de quelques dérivés de la chalcone et le thiosemicarbazide en présence de l'hydroxyde de sodium et l'éthanol comme solvant. Les dérivés de chalcone ont été préparés par la réaction de *Claisen-Schmidt* entre l'acétophénone et les dérivés de benzaldéhyde. La structure des composés organiques synthétisés à savoir le 5-(4-(diméthylamino)phényl)-3-phényl-4,5-dihydro-1H-pyrazole-1-carbothioamide (**DAP**) et le 5-(4-(diméthylamino)phényl)-3-(4-(diméthylamino)styryl)-4,5-dihydro-1H-pyrazole-1-carbothioamide (**DDP**) a été confirmée par les spectres IR, RMN  $^1\text{H}$  et RMN  $^{13}\text{C}$ . L'activité inhibitrice des composés a montré leur tendance à l'adsorption à interface. Les composés préparés ont été évalués comme inhibiteurs de corrosion pour l'acier **doux** dans une solution de HCl 1 M en utilisant la méthode de perte de masse. Ces mesures indiquent que l'efficacité d'inhibition des composés augmente avec la concentration de l'inhibiteur, tandis que celle-ci diminue avec la température. L'adsorption des inhibiteurs sur la surface de l'acier obéit à l'isotherme d'adsorption de Langmuir et les valeurs calculées de  $\Delta G_{\text{ads}}$  des inhibiteurs a suggérées que l'adsorption de ces composés implique deux types d'interaction, chimisorption et physisorption. Les résultats de l'inhibition de la corrosion en utilisant différents composés organiques ont montré que la **DDP** est plus efficace que le **DAP** à des températures élevées dans le milieu HCl 1M.

**Mots clés:** Pyrazole, Acier doux, Inhibiteur, Adsorption.