

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE  
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE  
SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE DE SAÏDA - Dr MOULAY TAHAR-



Faculté des Sciences

Département de Chimie

## MEMOIRE

Présenté par :

**Semai asma  
Benmeddah Fadhila**

*En vue de l'obtention du*

**Diplôme de Master en Chimie**

Spécialité : Chimie organique

### Thème

Etude expérimentale et théorique de l'inhibition de la corrosion  
par des dérivés des chalcones

Soutenu le 25/06/2018 devant le jury composé de :

Président	<i>Guendouzi. A</i>	<i>MCA</i>	<i>Université de Saida</i>
Encadreur	<i>Ouici. H. B</i>	<i>MCA</i>	<i>Université de Saida</i>
Examineur	<i>Kebir. T</i>	<i>MCB</i>	<i>Université de Saida</i>
Examineur	<i>Ghali. N</i>	<i>MCA</i>	<i>Université de Saida</i>

Année universitaire 2017/2018



# REMERCIEMENTS

Nous commençons par remercier ALLAH d'avoir eu la bonté de nous entourer de personnes formidables qui ont, chacune à leur façon, et ce, à différentes étapes de notre cheminement, contribué, d'une manière ou d'une autre, à la réalisation de cette mémoire.

Ce travail a été réalisé au laboratoire de département de chimie, Faculté des sciences de l'université Dr Moulay Tahar université de Saida

Nos Remerciements monsieur **Dr H. B. OUCI** maître de conférences classe A à pour son soutien, ses encouragements ainsi que pour la confiance qu'elle nous a accordée en réalisant ce travail.

Mes remerciements vont aussi à monsieur **Dr Guendouzi. A** maître de conférences classe A à l'université Dr Moulay Tahar de Saida pour l'honneur qu'elle nous a fait en présidant notre jury et pour son aide précieuse au cours de notre parcours.

Mes remerciements vont aussi à **Mr Ghali. N**, maître conférences A à l'université Dr Moulay Tahar de Saida d'avoir accepté d'examiner ce travail.

Mes remerciements vont aussi à **Mr Kebir Tahar**, maître conférences B à l'université de Moulay Tahar de Saida d'avoir accepté d'examiner ce travail.

# *Dédicace*

*Je dédie ce modeste travail à très chers parents pour leurs sacrifices.*

*Je souhaite que dieu les gardes et les protèges.*

*A toute ma famille : mes chères sœurs Amoura, Khiera, Naïma, Asma, Nabila, et mes frère Mohamed, Abdelali*

*A Mon fiances Abdelmoumen et leur famille*

*A tous mes cousins et leurs familles.*

*Un grand merci à tous les profs qui ont aidé*

*A mes amis : Asma, Badra, mira, Mouna, Masouda, Sabah, Naziha, Sara Fatima Ben, Chahar, Chaïma, Fatima, Oumhani*

*A toute ma promotion 2017-2018*

*A toutes personnes qui me  
Connaisse de loin ou de près.*

*DILA.M*

# *Dédicace*

*Je dédie ce modeste travail à ma chère mère et mon  
Très cher père pour leurs sacrifices.*

*Je souhaite que dieu les gardes et les protèges.*

*A toute ma famille : ma chère sœur Bahhiya, et mes frères  
Abdelmadjid, Hocine, Abdelnaser, et d'ahou.*

*A tous mes cousins et surtout grand mère et grand  
père et mes tantes : Hdjira, Djawida ,Dlala et leur  
famille ainsi mes oncles :Mohamed ,Bachir,Bahous ,aboud ,  
abdelkader et leur familles .*

*Un grand merci à tous les profs qui ont aidé*

*A mes amis : Mabrouka ,Aicha.S ,Amel,Hanane ,Rim*

*zahira,maymouna,fadila,mira,Kawther badra,  
Aicha.B,bouchra, souad ,johayna ,ilham ,hmayda,Otmen  
oussama,Sami.*

*A toute ma promotion 2017-2018*

*A toutes personnes qui me  
Connaisse de loin ou de près.*

*ASOULAFIA*

## SOMMAIRE

REMERCIEMENTS .....	I
DEDICACE .....	II
LISTE DES ABREVIATIONS.....	III
LISTE DES FIGURES .....	IV
LISTE DES SCHEMAS .....	V
LISTE DES TABLEAUX.....	VI
INTRODUCTION .....	1
<i>Chapitre I. Synthèse Bibliographique sur la corrosion et les méthodes de protections</i> .....	3
<b>I. 1. La corrosion</b> .....	4
<b>I. 2. Facteurs de corrosion</b> .....	4
<b>I. 2. 1. Facteurs du milieu corrosif</b> .....	4
<b>I. 2. 2. Facteurs métallurgiques</b> .....	4
<b>I. 2. 3. Facteurs les conditions d'emploi</b> .....	4
<b>I. 2. 4. Facteurs dépendant du temps</b> .....	4
<b>I. 2. 5. Effet de la température</b> .....	4
<b>I. 2. 6. Effet de l'acidité</b> .....	4
<b>I. 2. 7. Régime hydrodynamique</b> .....	4
<b>I. 2. 8. La salinité</b> .....	4
<b>I. 3. Formes de corrosion</b> .....	5
<b>I. 3. 1. Corrosion généralisée ou uniforme</b> .....	5
<b>I. 3. 2. Corrosion localisée</b> .....	5
<b>I. 3. 3. Corrosion par piqure</b> .....	5
<b>I. 3. 4. Corrosion galvanique (bimétallique)</b> .....	6
<b>I. 3. 5. Corrosion sous contrainte</b> .....	6
<b>I. 3. 6. Corrosion intergranulaire</b> .....	7
<b>I. 4. Lutte contre la corrosion</b> .....	8
<b>I. 4. 1. Applications de revêtements</b> .....	8
<b>I. 4. 2. Emploi d'alliage passivable</b> .....	8
<b>I. 4. 3. Par l'utilisation d'inhibiteurs</b> .....	8
<b>I. 5. Comportement des inhibiteurs en milieu acide</b> .....	9
<b>I. 5. 1. Type d'adsorption</b> .....	10

I. 5. 2. Structure moléculaire des inhibiteurs.....	11
I. 5. 3. Influence de la densité électronique.....	12
I. 5. 4. Influence de la concentration .....	12
I. 6. Heterocycles utilisés comme inhibiteurs de corrosion en milieu acide.....	14
I. 7. Les méthodes d'évaluation de la corrosion .....	22
I. 7. 1. La gravimétrie .....	22
I. 7. 2. Méthodes électrochimiques.....	23
I. 7. 3. Techniques d'analyses de surface .....	23
I. 8. Conclusion.....	24
<b>REFERENCES.....</b>	<b>25</b>
Chapitre II : Chalcones : Synthèse et Applications .....	29
II.1. Introduction.....	29
II. 2. Description.....	30
II. 3. Méthodes de synthèses des chalcones .....	30
II. 3. 1. Réaction Claisen et Schmidt .....	31
II. 3. 2. Réaction de Heck.....	35
II. 3. 3. Réaction de Suzuki.....	36
II. 3. 4. Réaction de Sonogashira .....	36
II. 3. 5. Réaction de Wittig-Horner.....	36
II. 3. 6. Formation de composés $\alpha,\beta$ -insaturés en utilisant le mésylate comme groupement partant.....	37
II. 3. 7. Formation de composé $\alpha,\beta$ -insaturés en utilisant le APTS comme catalyseur .....	38
II. 3. 8. Formation de cétones $\alpha,\beta$ -insaturés en utilisant le $P_2O_5$ comme catalyseur .....	38
II. 4. Les propriétés biologiques.....	39
II. 4. 1. Activité antioxydant.....	39
II. 5. Autres activités biologiques.....	41
II. 6. Exemples de chalcones biologiquement actives : .....	42
II. 7. Conclusion .....	45
<b>REFERENCES.....</b>	<b>46</b>
Chapitre III : Synthèse et application des chalcones dans l'inhibition de la corrosion.....	48
III. 1. Synthèse des dérivés de la chalcone et dibenzylidène.....	48
III. 1. 1. Plan générale de la synthèse des chalcones .....	48
III. 1. 2. Synthèse des dérivés de dibenzylidèneacétone.....	49
III. 1. 3. Protocoles expérimentales .....	50

<b>III. 2. Application des chalcones et dibenzylidene acétone dans l'inhibition de la corrosion ...</b>	<b>53</b>
<b>III. 2. 1. Etude de l'efficacité inhibitrice des chalcones .....</b>	<b>53</b>
<b>III. 2. 2. Résultats et discussions .....</b>	<b>54</b>
<b>III. 2. 3. Isothermes d'adsorption .....</b>	<b>58</b>
<b>III. 3. Interprétation théorique de l'inhibition .....</b>	<b>62</b>
<b>III. 4. Conclusion.....</b>	<b>65</b>
<b>REFERENCES.....</b>	<b>66</b>
<b>CONCLUSION GENERALE.....</b>	<b>68</b>
<b>ANNEX.....</b>	<b>70</b>

## *LISTE DES ABREVIATIONS*

Abréviation	Signification
<b>MEB</b>	la microscopie électronique à balayage
<b>XPS</b>	la spectroscopie des photoélectrons-X
<b>HOMO</b>	l'orbitale moléculaire la plus haute en énergie occupée
<b>LUMO</b>	l'orbitale moléculaire la plus bas en énergie non occupée
<b>QSAR</b>	relation de structure
$V_{ads}$	vitesse d'adsorption
$\theta$	Taux de recouvrement
$C_{inh}$	la concentration en inhibiteur
$K_{ads}$	constante d'adsorption
$K_{des}$	constante désorption
$V_{des}$	vitesse de désorption
$V_{corr}$	vitesse de corrosion
$m$	perte de masse
$P$	l'efficacité inhibitrice
<b>APTS</b>	l'acide para-toluènesulfonique.
<b>CHS</b>	Le 1,3-diphénylprop-2-ène-1-one (Chalcone simple).
<b>DMC</b>	Le 3-(4-(diméthylamino)phényl)-1-phenylpro-2-en-1-one (4-iméthylaminochalcone).
<b>DBA</b>	Le 1,5-diphénylpent-1,4-diene-3-one (dibenzylideneacétone)
<b>4-DBA.</b>	1,5-bis(4-(diméthylamino)phényl)penta-1,4-dien-3-one (4-diméthylaminodibenzylidène)
<b>IR</b>	Infrarouge
<b>RMN</b>	Résonance magnétique nucléaire
$T_f$	Température de fusion
$R_t$	Rendement
$G_{ads}$	l'énergie libre standard d'adsorption



## *Liste des figures*

<b>FIGURE</b>	<b>TITRE</b>	<b>PAGE</b>
	<i><b>Chapitre I:</b></i> Synthèse bibliographique sur le phénomène de corrosion et les méthodes de protections	
<b>Fig. I.1</b>	Corrosion Généralisée	5
<b>Fig. I.2</b>	Corrosion par piqure	6
<b>Fig. I.3</b>	Corrosion Galvanisée	6
<b>Fig. I.4</b>	Corrosion sous contrainte	7
<b>Fig. I.5</b>	Corrosion Inter granulaire	7
<b>Fig. I.6</b>	Métal au contact d'un milieu agressif : (a) sans inhibiteur de corrosion, (b) avec inhibiteur de corrosion	9
<b>Fig. I.7</b>	Représentation schématique des modes d'adsorption de molécules organiques inhibitrices sur une surface métallique.	12
	<i><b>Chapitre II:</b></i> Chalcone :synthèse et applications	
<b>Fig. II.1</b>	Structure des dérivés de Chalcone	29
<b>Fig. II.2</b>	Chalcone substitué	30
<b>Fig. II.3</b>	Différentes chalcones antioxydante isolées à partir de Glycyrrhizainflata.	43
<b>Fig. II.4</b>	Structures de chalcones synthétiques biologiquement actives	43
	<i><b>Chapitre III:</b></i> synthèse et application des chalcon dans l'inhibition de la corrosion	
<b>Fig.III.1</b>	Vitesse de corrosion de l'acier doux dans HCl 1 M sans et avec addition de CHS, 4-DMC, DBA et 4-DBA à T= 30 °C.	56
<b>Fig.III.2</b>	Evolution du taux d'inhibition P (%) de CHS, 4-DMC, DBA et 4-DBA	57

	à T= 30 °C.	
<b>Fig.III.3</b>	<i>Modèle de l'isotherme d'adsorption de Langmuir de l'acier doux dans HClIM à différentes concentrations en CHS à T= 30°C et 40°C</i>	59
<b>Fig.III.4</b>	<i>Modèle de l'isotherme d'adsorption de Langmuir de l'acier doux dans HClIM à différentes concentrations en DMC à T= 30°C et 40°C</i>	60
<b>Fig.III.5</b>	<i>Modèle de l'isotherme d'adsorption de Langmuir de l'acier doux dans HClIM à différentes concentrations en DBA à T= 30°C et 40°C</i>	60
<b>Fig.III.6</b>	<i>Modèle de l'isotherme d'adsorption de Langmuir de l'acier doux dans HClIM à différentes concentrations en 4-DBA à T= 30°C et 40°C</i>	61
<b>Fig.III.7</b>	Répartition de la densité HOMO et LUMO des inhibiteurs CHS, DMC, DBA et 4-DBA	64

## *LISTE DES SCHEMA*

<b>SCHEMA</b>	<b>TITRE</b>	<b>PAGE</b>
	<i><u>Chapitre II</u>: Chalcone :synthèse et applications</i>	
<b>Schéma. II.1.</b>	Réaction de synthèse des chalcones selon la condensation de Claisen-Schmidt.	31
<b>Schéma. II.2.</b>	Réaction de synthèse des chalcones à partir d'éthers phénoliques et le chlorure de cinnamoyle.	32
<b>Schéma. II.3.</b>	Réaction de synthèse 2',4'-dihydroxychalcone à partir du résorcinol et le chlorure de cinnamoyle.	32
<b>Schéma. II.4.</b>	Réaction de formation de la 2',4',6'-trihydroxychalcone à partir du phloroglucinol et le chlorure de cinnamoyle.	33
<b>Schéma. II.5.</b>	Synthèse de chalcone catalysée par l'iode	33
<b>Schéma. II.6.</b>	Formation de chalcone catalysée par une base (KOH)	33
<b>Schéma. II.7.</b>	Equilibre chimique entre chalcone et flavanone	34
<b>Schéma. II.8.</b>	Schéma II.8. Mécanisme réactionnel formation de chalcone	34
<b>Schéma. II.9.</b>	Synthèse de chalcone par couplage de Heck.	35
<b>Schéma. II.10.</b>	Formation d'une chalcone par réaction de Suzuki	35

<b>Schéma. II.11.</b>	Formation d'une chalcone via une réaction de Sonogashira <sup>36</sup>	36
<b>Schéma. II.12.</b>	Formation d'une chalcone par réaction de Wittig	36
<b>Schéma. II.13.</b>	Formation des cétones $\alpha, \beta$ -insaturés via une méthylation d'alcool propargylique	37
<b>Schéma. II.14.</b>	Formation des cétones $\alpha, \beta$ -insaturés en utilisant le APTS comme catalyseur	37
<b>Schéma. II.15.</b>	Formation des cétones $\alpha, \beta$ -insaturés en utilisant le $P_2O_5$ comme catalyseur	38
<b>Schéma. II.16.</b>	Substitution nucléophile directe avec le chlorure ferrique comme catalyseur	38
<b>Schéma. II.17.</b>	Substitution conjuguée avec l'indole comme nucléophile et le chlorure ferrique comme catalyseur	39
<b>Schéma. II.18.</b>	Comparaison de l'activité antioxydant des dihydrochalcones (phlorétine et phloridzine) et de quelques phénols.	41
	<b><i>Chapitre III:</i></b> synthèse et application des chalcone dans l'inhibition de la corrosion	
<b>Schéma. III. 1.</b>	Plan générale de synthèse des chalcones.	48
<b>Schéma. III. 2.</b>	Mécanisme de formation de Chalcone	49
<b>Schéma. III. 3.</b>	Plan générales de synthèse de dibenzylidèneacétone.	49
<b>Schéma. III. 4.</b>	Mécanisme de formation de dibenzylidèneacétone	50

## *Liste des tableaux*

<b>TABLEAU</b>	<b>TITRE</b>	<b>PAGE</b>
<b>Tableau. III.1.</b>	Résultats de synthèse des chalcones.	51
<b>Tableau. III.2.</b>	Résultats de synthèse des dibenzylidèneacétone.	52
<b>Tableau. III.3.</b>	Vitesses de corrosion et efficacités inhibitrices pour différentes concentrations des inhibiteurs dans HCl 1M à 30°C.	55 56
<b>Tableau. III.4.</b>	Vitesses de corrosion et efficacités inhibitrices pour différentes concentrations des inhibiteurs dans HCl 1M à 40°C.	57 58
<b>Tableau. III.5.</b>	Valeurs des paramètres d'adsorption de l'acier doux dans HCl 1M à T= 30, 40°C.	62
<b>Tableau. III.6.</b>	Les paramètres chimiques quantiques calculés pour CHS, DMC, DBA et 4-DBA.	63

# **Introduction générale**

## **Introduction générale**

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

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

En matière de protection, Il existe de très nombreux composés organiques d'être utilisés comme inhibiteurs de corrosion. A partir d'une molécule « mère » possèdent une certaine efficacité, il est toujours possible de synthétiser des composés de plus en complexes dans le but soit d'améliorer l'efficacité inhibitrice, qui peut être ajouté en faible quantité au milieu pour diminuer la vitesse de corrosion des matériaux. il peut être destiné soit à une protection permanent de la pièce (L'installation requiert alors une attention scrupuleuse), soit à une protection temporaire, Notamment lorsque la pièce est particulièrement sensible à la corrosion ou lorsqu'elle est exposée à un milieu très agressif. Les inhibiteurs étudiés dans le cadre de ce travail rentrent dans cette dernière catégorie.

Les inhibiteurs 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 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/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.

Les nouvelles directives européennes concernant les rejets industriels étant de plus en plus sévères en termes d'écologie, la mise au point d'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 molécules organiques non toxiques et stables à hautes températures (200-300 °C).et résistante à l'oxydation. L'inhibition de la corrosion au moyen de ces composés organiques résulte de leur adsorption à la surface du métal. Ces phénomènes d'adsorption peuvent être décrits par deux principaux types d'interaction, à savoir l'adsorption physique et la chimisorption. Ces deux types d'adsorption sont influencés par la nature et la charge du métal, la structure chimique du produit organique et le type d'électrolyte.

Dans son ensemble, ce travail subdivise en trois chapitres ;

**Chapitre I :** Synthèse bibliographique sur le phénomène de corrosion et les méthodes de protections.

**Chapitre II :** La synthèse et la caractérisation de nouveaux composés écologiques et biodégradables de la famille des cétones phénylique (aryliques) , -insaturés, plus particulièrement, les chalcones et dibenzylidènes (chalone, la dibenzylidéneacéton) et leurs utilisation comme inhibiteur de la corrosion de l'acier doux dans une solution électrolytique HCl 1 M.

**Chapitre III :** L'exploitation de l'actions inhibitrice des composées synthétisés s'effectuer en employant la perte de masse ou encore gravimétrie comme première approche pour étudier l'inhibition de la corrosion par cette famille de composés.

## *Chapitre I*

Synthèse bibliographique sur  
le phénomène de corrosion  
et les méthodes de protections

## **I. 1. LA CORROSION**

La corrosion (du latin *corredore*, qui signifie ronger, attaquer) traduit la réactivité de la plupart des matériaux industriels vis-à-vis de l'environnement au contact desquels ils sont placés au cours de leur emploi. On estime que la corrosion détruit un quart de la production annuelle mondiale d'acier, ce qui représente environ 150 million de tonnes par an ou encore 5 tonnes par seconde [1-3]. Or la corrosion ne se limite pas à l'acier, mais affecte tous les métaux ainsi que les polymères et céramiques. Elle résulte d'interaction chimiques et /ou physiques entre le matériau et son environnement. Voici quelques exemples de phénomènes de corrosion :

- Transformation de l'acier en rouille,
- Corrosion à chaud d'un superalliage dans une turbine à gaz,
- Dégradation du PVC par le rayonnement ultraviolet,

La corrosion métallique est le phénomène suivant lequel les métaux et alliages ont tendance, sous l'action de réactifs chimiques ou d'agents atmosphériques, à retourner vers leur état original d'oxyde, de sulfure, de carbonate ou de tout autre sel plus stable dans le milieu ambiant [4,5]. 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.

## **I. 2. FACTEURS DE CORROSION**

Les phénomènes de la corrosion dépendent d'un grand nombre de facteurs et ils peuvent être classés en quatre groupes principaux.

### **I. 2. 1 Facteurs du milieu corrosif**

Concentration du réactif, teneur en oxygène, pH du milieu, température et pression.

### **I. 2. 2 Facteurs métallurgiques**

Composition de l'alliage, traitement thermique et mécanique et procédés d'élaboration.

### **I. 2. 3 Facteurs les conditions d'emploi**

L'état de surface, forme de pièces et type d'inhibiteur.

#### **I. 2. 4 Facteurs dépendant du temps**

Vieillessement, mécaniques et modification des revêtements protecteurs.

#### **I. 2. 5 Effet de la température**

Généralement, l'augmentation de la température accélère les phénomènes de corrosion, car elle diminue les domaines de stabilité des métaux et accélère la cinétique de réaction et de transport. L'importance de son influence diffère cependant en fonction du milieu corrosif dans lequel se trouve le matériau [6].

#### **I. 2. 6 Effet de l'acidité**

La susceptibilité du matériau à la corrosion est fonction du pH de l'électrolyte. Une forte concentration en protons dans la solution augmente l'agressivité du milieu, ce qui modifie à la fois les équilibres des réactions chimiques et électrochimiques. La vitesse de corrosion augmente avec la diminution du pH du milieu corrosive [7].

#### **I. 2. 7 Régime hydrodynamique**

Le transport des réactifs vers l'interface et des produits de réaction vers l'électrolyte susceptible à modifier la cinétique des réactions électrochimiques en changeant la concentration des espèces et donc le potentiel d'équilibre à l'interface métal/solution. Les conditions hydrodynamiques fixent les vitesses de réactions en contrôlant le transport de matière par l'établissement d'une couche limite de diffusion des espèces, appelée couche de **NERNST**, ce qui explique l'importance de l'agitation de l'électrolyte lors des essais de corrosion au laboratoire [8].

#### **I. 2. 8 La salinité**

Les chlorures ( $\text{Cl}^-$ ) sont des ions agressifs, souvent à l'origine de corrosion localisés, leur présence en solution s'accompagne d'effets complémentaires, d'une part, leur concentration locale induit une acidification du milieu et d'autre part, la salinité a une influence sur la conductivité du milieu aqueux [9].

### **I. 3. FORMES DE CORROSION**

Il existe plusieurs formes de la corrosion, les plus importantes sont les suivantes :

#### **I. 3. 1 Corrosion généralisée ou uniforme**

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).



*Fig. I.1 Corrosion Généralisée*

#### **I. 3. 2 Corrosion localisée**

Cette forme de corrosion représente un phénomène particulièrement dangereux puisque les produits de la corrosion ne sont pas nécessairement visibles et de plus, la perte de poids n'est pas toujours appréciable.

#### **I. 3. 3 Corrosion par pique**

Dans certaines conditions d'environnement, les métaux et alliages protégés par un film passif peuvent subir une attaque par pique, lorsqu'il se produit une rupture localisée du film. Ces piques 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.



*Fig. I.2 Corrosion par piqure*

### **I. 3. 4 Corrosion galvanique (bimétallique)**

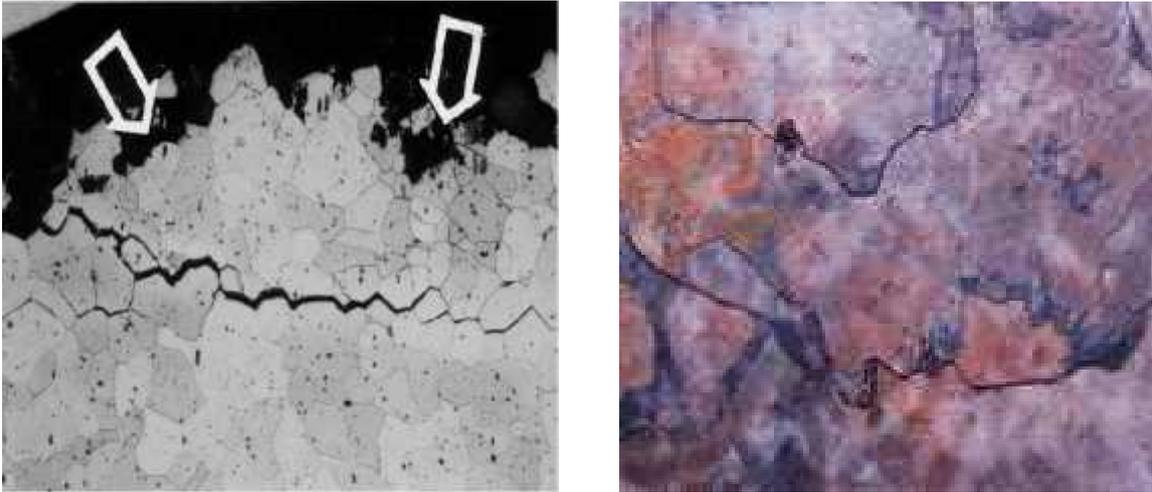
Ce type de corrosion résulte du couplage électrique de deux métaux différents et immergés dans la même solution. Le moins noble (l'anode) se corrode et le plus noble (la cathode) est protégé. Elle résulte de la formation d'une pile électrochimique.



*Fig. I.3 Corrosion Galvanisée*

### **I. 3. 5 Corrosion sous contrainte**

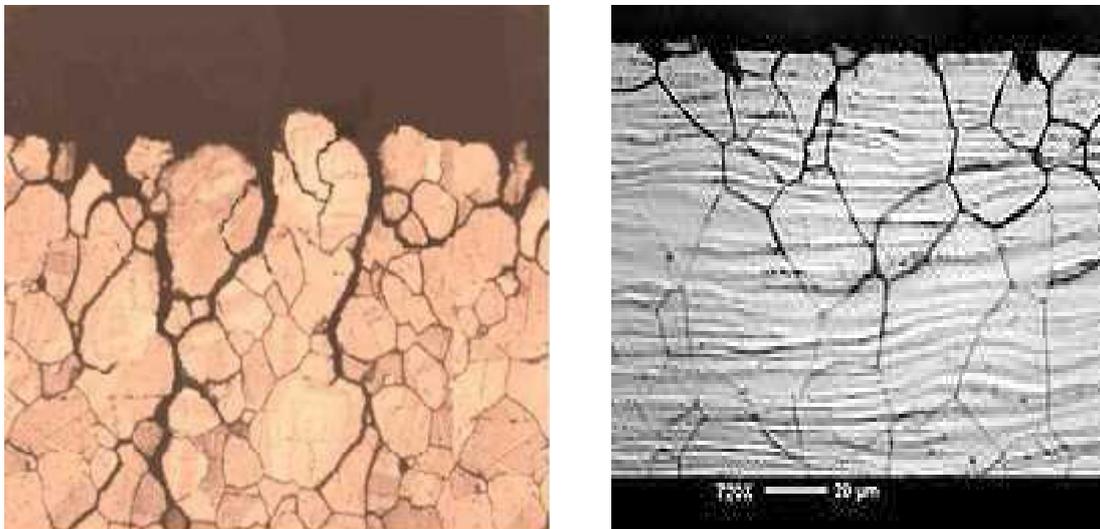
La corrosion sous contrainte résulte de l'action conjuguée d'une contrainte mécanique (résiduelle ou appliquée), et d'un milieu agressif vis-à-vis du matériau, chacun de ces facteurs pris séparément n'étant pas susceptible à lui seul d'endommager la structure.



*Fig. I.4 Corrosion sous contrainte*

### I. 3. 6 Corrosion intergranulaire

Dans certaines conditions, les joints de grains sont le siège d'une corrosion localisée très importante alors que le reste du matériau n'est pas attaqué. L'alliage se désagrège et perd toutes ses propriétés mécaniques. Ce type de corrosion peut être dû soit à la présence d'impuretés dans le joint, soit à l'enrichissement (ou l'appauvrissement) local en l'un des constituants.



*Fig. I.5 Corrosion Inter granulaire*

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

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

#### **I. 4. LUTTE CONTRE LA CORROSION**

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:

##### **I. 4. 1 Applications de revêtements**

Pour que les réactions anodiques et cathodiques ne se produisent pas, on isole le métal du milieu corrosif à l'aide de revêtements, qui peuvent être classés en trois familles soit:

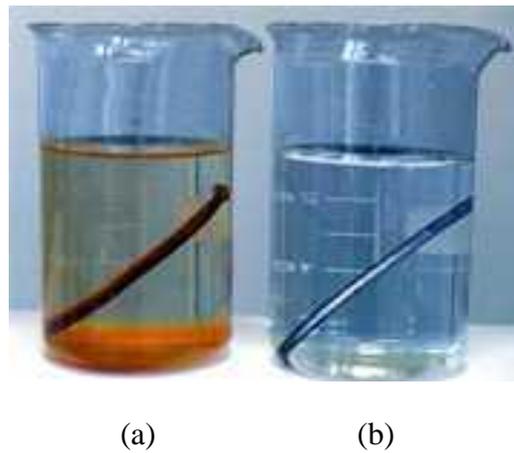
- Revêtements métalliques qui peuvent être anodiques ou cathodiques.
- Revêtements non métalliques (peintures, matière plastique...).
- Des oxydes protecteurs.

##### **I. 4. 2 Emploi d'alliage passivable**

Cette méthode consiste à choisir un alliage qui forme une couche de passivation stable dans les conditions d'utilisation. Cette couche protège donc le métal contre la corrosion. Les principaux alliages passivables sont les aciers inoxydables contenant du chrome et de l'aluminium.

##### **I. 4. 3 Par l'utilisation d'inhibiteurs**

Un inhibiteur de corrosion est un composé chimique qui, ajouté à faible concentration au milieu corrosif ralentit ou stoppe le processus de corrosion d'un métal placé au contact de ce milieu [10,11].



**Fig. I.6 Métal au contact d'un milieu agressif : (a) sans inhibiteur de corrosion, (b) avec inhibiteur 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 [12,13].

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.
- Être stable en présence des autres constituants du milieu, en particulier vis-à-vis des oxydants.
- Être stable aux températures d'utilisations.
- Être efficace à faible concentration.
- Être compatible avec les normes de non-toxicité.
- Être peu onéreux [10].

On peut classer les inhibiteurs de plusieurs façons :

- Par domaine d'application (milieu acide, milieu neutre et peintures...).
- Par réaction partielle (cathodique, anodique ou mixte).
- Par mécanisme réactionnel (adsorption, passivation, précipitation...) [14].

## **I. 5. COMPORTEMENT DES INHIBITEURS 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 [15], 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. 5. 1. Type d'adsorption**

L'adsorption des composés organiques peut être décrite par deux principaux types d'interaction à savoir l'adsorption physique et la chimisorption. Ces deux types d'adsorption sont influencés par la nature et la charge du métal, la structure chimique du produit organique et le type d'électrolyte [16].

#### **I. 5. 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 ( $E_0$ ) [17].

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 [18] 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, il adsorbe 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  $H_2SO_4$  [19].

### **I. 5. 1. 2 Chimisorption**

La 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 . Le transfert est, par ailleurs, favorisé par la présence d'hétéroatomes avec des paires libres d'électrons.

### **I. 5. 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 [20-39]. 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.

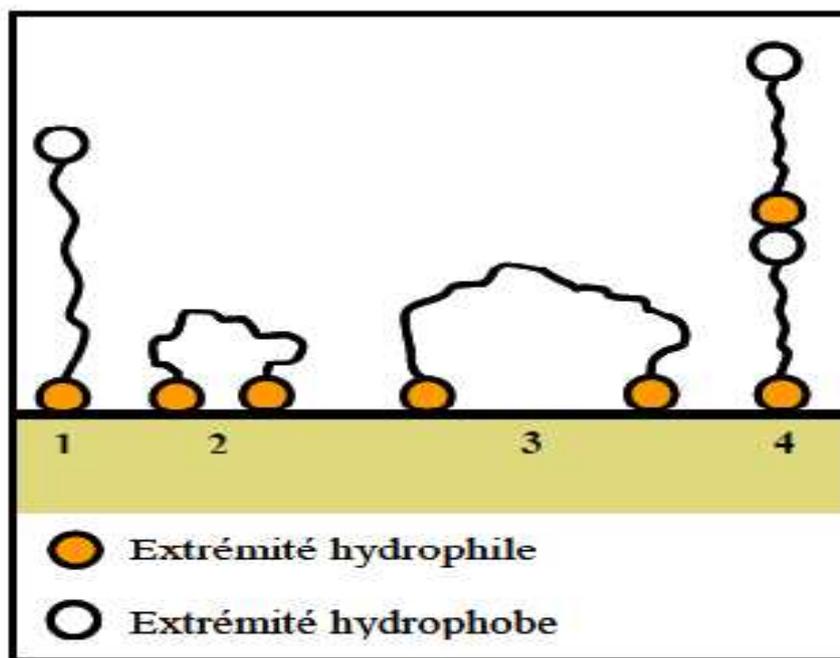
Les molécules organiques utilisées comme inhibiteurs, contiennent une partie non polaire, hydrophobe et relativement volumineuse, constituée principalement d'atomes de carbone et d'hydrogène, et une partie polaire, hydrophile, constituée d'un ou plusieurs groupes fonctionnels, tels que  $-NH_2$  (amine),  $-SH$  (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.7**).

Notons que les chélates peuvent être formés à la surface du métal lorsque le composé organique contient plus d'un groupement fonctionnel, pouvant chacun former des liaisons avec les atomes du métal (**chélation ou pontage: cf. Figure. I.7**) [40].

Parmi les autres paramètres structuraux pouvant influencer l'efficacité des inhibiteurs, on peut citer:

- L'aire moléculaire de l'inhibiteur projetée sur la surface métallique [41].
- L'influence exercée par le poids moléculaire [42].
- L'importance de la configuration moléculaire [43].
- L'influence des différents descripteurs de la molécule, à savoir l'énergie HOMO, l'énergie LUMO et le moment dipolaire  $\mu$  déterminés par la mécanique quantique.



**Figure. I.7: Représentation schématique des modes d'adsorption de molécules organiques inhibitrices sur une surface métallique.**

### I. 5. 3 Influence de la densité électronique

L'inhibition 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 [44,45]. Elle augmente donc dans l'ordre suivant:  $O < N < S < Se < P$ .

#### I. 5. 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. 5. 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 [46]. 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.

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

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

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

$$\theta = \frac{bC_{inh}}{1 + bC_{inh}} \quad (5)$$

Le réarrangement de cette équation donne :

$$\frac{C}{\theta} = \frac{1}{b} + C \quad (6)$$

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

#### I. 5. 4. 2 Isotherme de Temkin

L'énergie libre d'adsorption de l'adsorbat est une fonction linéaire du taux de recouvrement  $\theta$ , 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:

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

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

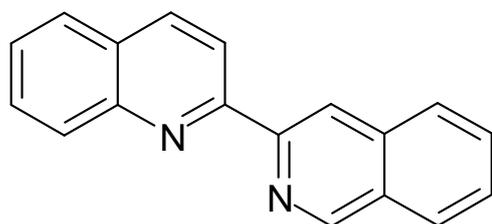
#### I. 6. HETEROCYCLES UTILISES COMME INHIBITEURS DE CORROSION EN MILIEU ACIDE

Les inhibiteurs jouent un rôle très important dans le contrôle de la corrosion de l'acier en milieu acide. L'utilisation principale des inhibiteurs dans les solutions acides se situe dans les procédés industriels de nettoyage [47-50]. Les inhibiteurs en milieu acide exigent un groupe polaire par lequel la molécule peut s'attacher à la surface métallique. La taille, l'orientation et la forme de la molécule sont des paramètres déterminants dans l'inhibition de la corrosion [51,52].

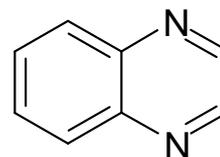
Des composés contenant les hétéroatomes N et S se sont révélés être de bons inhibiteurs de corrosion [53]. Machu a recommandé l'utilisation des composés contenant du soufre pour inhiber la corrosion en milieu sulfurique et de composés contenant de l'azote en milieu chlorhydrique [43]. Hackerman a montré que l'augmentation de la densité électronique sur les atomes d'azote conduit à une meilleure efficacité inhibitrice [54]. Les composés contenant les hétéroatomes d'azote ont révélé une meilleure efficacité inhibitrice en milieux acides [55, 56]. L'utilisation des composés contenant des atomes de soufre dans l'inhibition de la corrosion en milieu sulfurique a montré une meilleure efficacité inhibitrice [57,58]. Selon Every et Riggs [59], un composé contenant de l'azote et du soufre serait meilleur qu'un composé contenant seulement l'azote ou du soufre.

Dans le but d'établir une corrélation entre la structure moléculaire et l'efficacité inhibitrice, l'influence de quelques composés hétérocycliques contenant plusieurs atomes d'azote sur la corrosion de l'acier en milieu acide chlorhydrique a été étudié par Zucchi et coll. [60]. Parmi les substances étudiées, nous citons la 2-bis-quinoline (1), la quinoxaline (2), la

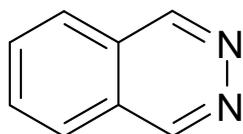
phtalazine (3) et la 2-mercaptopyrimidine (4). Ces substances ont montré des bonnes efficacités inhibitrices (80-90 %) dans un domaine de température de 25 à 60 °C.



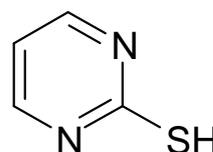
1



2

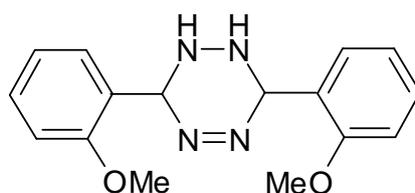


3

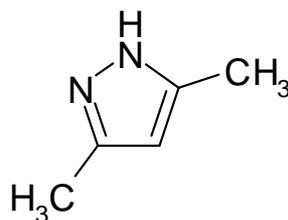


4

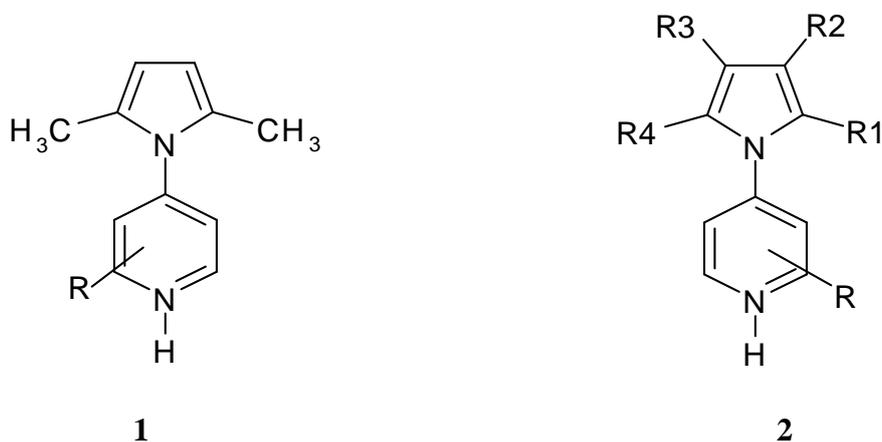
Elkadi et coll. [61] ont étudié l'influence du 3,6-bis(2-methoxyphenyl)-1,2-dihydro-1,2,4,5-tétrazine sur la corrosion de l'acier en milieu acide par la perte de poids, les courbes de polarisation et la spectroscopie d'impédance électrochimique. Une meilleure efficacité inhibitrice a été trouvée en milieu chlorhydrique molaire. Les courbes de polarisation montrent qu'il agit comme inhibiteur mixte dans HCl 1M et en tant qu'inhibiteur cathodique dans H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,5M. Ils ont constaté que l'efficacité inhibitrice augmente avec l'augmentation du coefficient d'adsorption et l'efficacité est indépendante de la température.



Touhami et coll. [62] ont étudié quelques composés pyrazoliques comme inhibiteurs de corrosion pour le fer en milieu chlorhydrique molaire. Le 3,5-diméthyl-pyrazole s'est avéré le meilleur inhibiteur et son efficacité inhibitrice atteint une valeur de l'ordre de 83% à 10<sup>-3</sup> M.

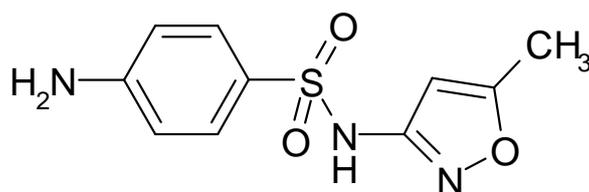


Stupnisek et coll. ont étudié l'effet des divers pyrroles substitués (**1**, **2**) sur la corrosion de fer en milieu acide en utilisant des méthodes électrochimiques [63]. Une corrélation entre la structure moléculaire et l'efficacité inhibitrice a montré que l'efficacité des pyrroles est influencée par le type et la position de groupes fonctionnels. Ainsi, le N-aryl-pyrrole contenant du fluor en position ortho s'est avéré le meilleur inhibiteur.

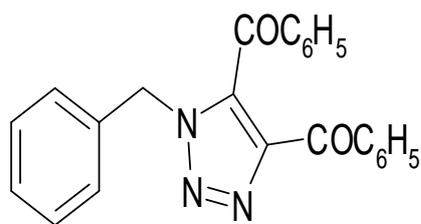


**R = Alkyl ou Halogène**

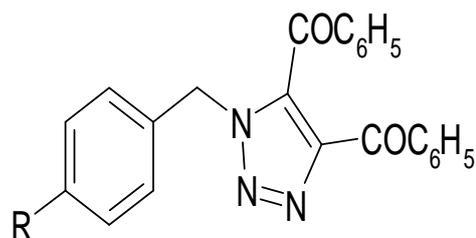
L'effet du sulphaméthoxazole sur l'inhibition de la corrosion de l'acier en milieu chlorhydrique 1 M a été étudié en utilisant les courbes de polarisation et la spectroscopie d'impédance électrochimique. Ce composé a montré des meilleures efficacités inhibitrices [64].



L'effet du 1-benzyl-1-H-4,5-dibenzoyl-1, 2,3-triazole (**1**) sur l'inhibition de la corrosion de l'acier en milieu chlorhydrique 1% a été étudié par Abdennabi et coll. [65]. Une efficacité inhibitrice de l'ordre de 95% a été obtenue pour l'inhibiteur étudié. Les mêmes auteurs ont également étudié l'effet de substitution de la position para du groupement benzyle dans le composé (**2**). L'efficacité inhibitrice obtenue évolue selon l'ordre suivant : H > Br > CH<sub>3</sub> > NO<sub>2</sub>.



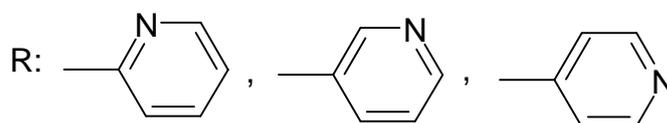
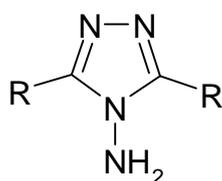
1



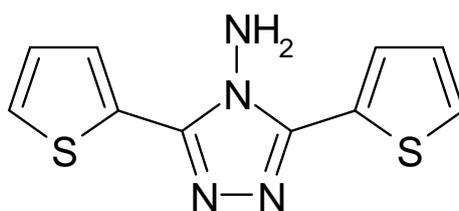
2

**R: Br, CH<sub>3</sub>, NO<sub>2</sub>**

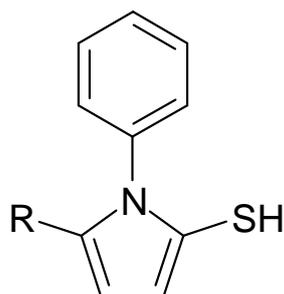
L'influence du 2,5-bis(n-pyridyl)-4-amino-1,3,4-triazoles (n = 1, 2, 3) sur la corrosion de l'acier en milieu chlorhydrique molaire a été étudié par Mernari et coll. [66]. Le 2,5-bis(3-pyridyl)-4-amino-1,3,4-triazole s'est avéré le meilleur inhibiteur.



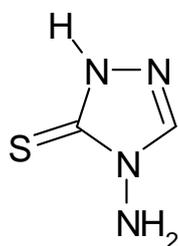
L'effet du 3,5-bis(2-thienyl)-4-amino-1,2,4-triazole sur la corrosion de l'acier dans les solutions HCl 1M et H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,5 M a été étudié par Bentiss et coll. [67] en utilisant la perte de poids et la spectroscopie d'impédance électrochimique. Ce composé est fortement adsorbé sur la surface métallique et considéré comme une substance non toxique.



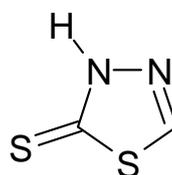
L'influence de quelques triazoles substitués sur la corrosion de l'acier en milieu HCl 1M et H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,5 M a été étudiée par Quraishi et coll. [68]. Les valeurs de l'énergie d'activation et de l'énergie libre d'adsorption ont été calculées pour étudier le mécanisme de l'inhibition de corrosion.



L'effet du 4-amino-3-thio-1, 2,4-triazoline (1) et du 2-amino-5-thio-1, 3,4-thiadiazole (2) sur l'inhibition de la corrosion de l'acier en milieu  $\text{H}_2\text{SO}_4$  3 M a été étudié par Osman et coll. [69]. La présence d'un atome supplémentaire de soufre dans le composé (2) augmente notablement son efficacité inhibitrice.

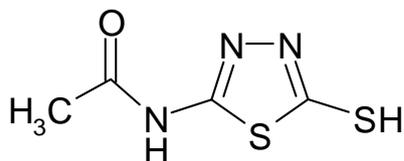


1

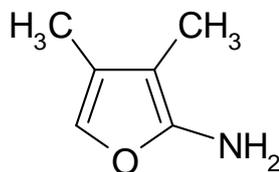


2

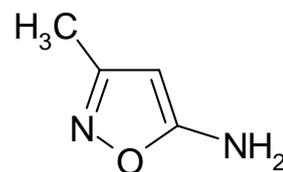
L'efficacité inhibitrice de quelques composés organiques hétérocycliques à savoir le 2-acétylamino-5-mercapto-1, 3,4-thiadiazole (1), le 3, 4-diméthyl-5-aminoiso-oxazole (2), le 3-méthyl-5-aminoiso-oxazole (3), le 2-acétylamino-5-sulphamoyl-1,3,4-oxadiazole (4), le 4-méthyl-5-oxazole-carboxamide (5) et le 4-méthyl-5-imidazole-carbaldehyde (6), a été étudiée sur le fer en milieu chlorhydrique à  $20^\circ\text{C}$  et en milieu sulfurique de  $20$  à  $60^\circ\text{C}$  [70]. Parmi ces composés, le 4-méthyl-5-imidazole-carbaldehyde a révélé une meilleure efficacité inhibitrice en milieu chlorhydrique 5N.



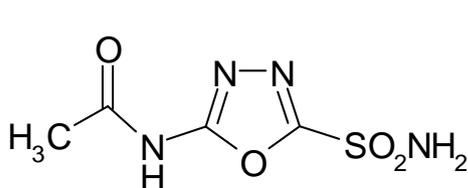
1



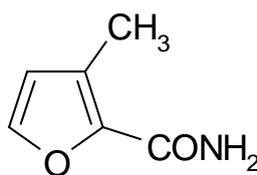
2



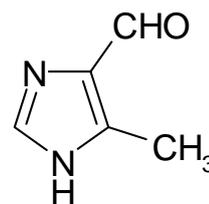
3



4

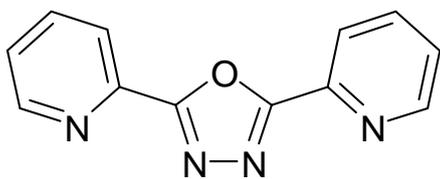


5

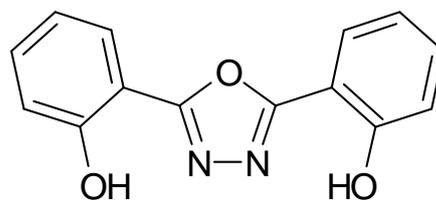


6

L'effet du 2, 5-bis (2-pyridyl)-1, 3,4-oxadiazole (**1**) et du 2,5-bis (2-hydroxyphenyl)-1, 3,4-oxadiazole (**2**) sur l'inhibition de la corrosion de l'acier en milieu acide (HCl 1M, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,5M) a été étudié par Bentiss et coll. [59]. Ces oxadiazoles sont efficaces dans les deux milieux, mais la meilleure efficacité a été trouvée en milieu HCl. Le composé (**2**) s'est avéré le plus efficace, ceci est dû à l'introduction du groupement (-OH) dans le cycle aromatique à la position ortho.

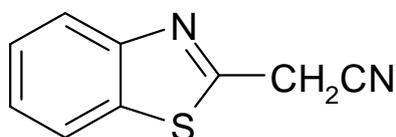


1

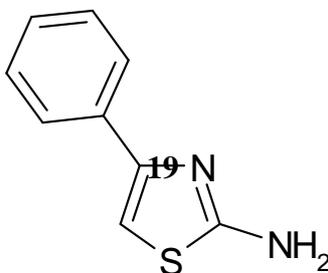


2

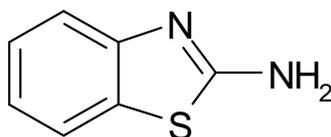
L'effet du 2-cyanométhyl-benzothiazole sur l'inhibition de la corrosion de l'acier en milieu chlorhydrique molaire dans un domaine de température de 25 à 60 °C a été étudié par El-Rehim et coll. [71]. Ils ont constaté que l'efficacité inhibitrice augmente avec l'augmentation de la concentration et diminue avec la température. Les paramètres thermodynamiques ont été calculés dans le but de comprendre le mécanisme d'inhibition.



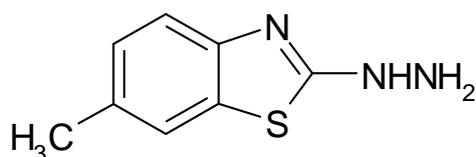
Le 2-amino-4-phenyl-thiazole et quelques imines ont été étudiés comme inhibiteurs de corrosion de l'acier en milieu chlorhydrique et sulfurique par gravimétrie et courbe de polarisation. Ces composés ont révélé une meilleure efficacité inhibitrice en milieu chlorhydrique qu'en milieu sulfurique [72,73].



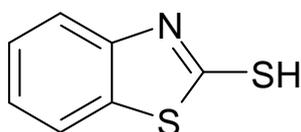
L'influence du 2-amino-benzothiazole et de quelques dérivés substitués a été étudiée sur l'inhibition de la corrosion de l'acier en milieu sulfurique dans un domaine de température de 35 à 60 °C [74]. L'efficacité inhibitrice diminue avec l'augmentation de la température.



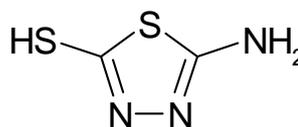
Ajmal et coll. [75] ont étudié le pouvoir inhibiteur du 2-hydrazino-6-méthylbenzothiazole sur la corrosion de l'acier en milieux HCl 1M et H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,5M par les courbes de polarisation et la spectroscopie d'impédance électrochimique. Ce composé a montré des efficacités inhibitrices supérieures à 90% en milieu HCl 1M. Les résultats obtenus indiquent que ce composé est un inhibiteur de type mixte en milieu H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,5M et il agit comme inhibiteur cathodique en milieu HCl 1M.



Chaudhary et coll. [76] ont étudié l'effet du 2-mercapto-benzothiazole (1) et du 2-amino-5-mercapto-1,3,4-thiadiazole (2) sur la corrosion de l'acier inoxydable 304 en milieu sulfurique 10 M, 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.



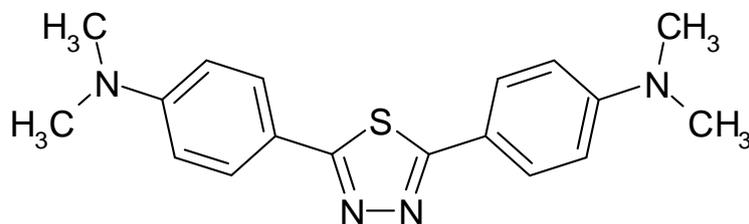
1



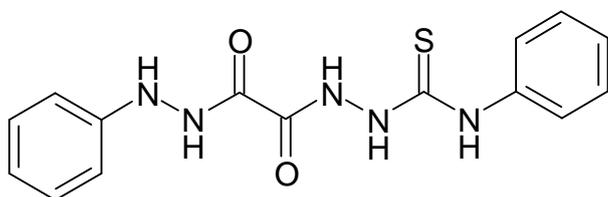
2

Bentiss et coll. [77] 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

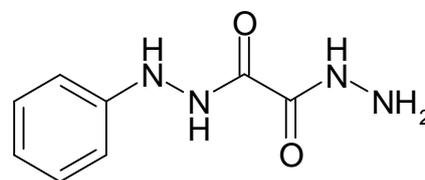
courbes de polarisation et la spectroscopie d'impédance électrochimique. Les courbes de polarisation ont prouvé que le 2,5-bis (4-diméthylaminophenyl)-1,3,4-thiadiazole est un inhibiteur mixte. La diminution de l'énergie libre d'adsorption a montrée que l'inhibiteur est chimisorbé sur la surface métallique.



L'étude est consacré à la synthèse et à l'étude de l'effet de l'inhibition du N-phénylhydrazide N'-phénylthiosemicarbazide oxalique (**PHPTO**) et du N-phényldihydrazide oxalique (**PDHO**) via à vis de la corrosion d'un acier doux dans HCl 1M et du cuivre dans HNO<sub>3</sub> 1M [78-80]. 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 [81,82].

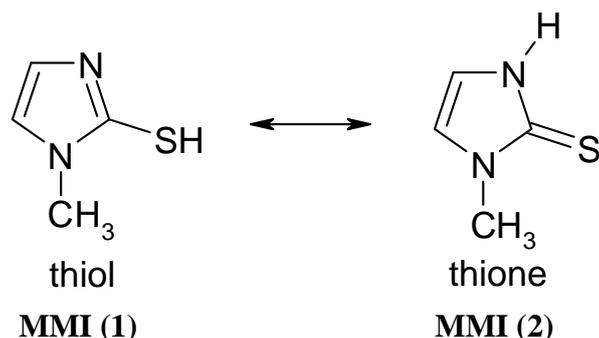


**PHPTO**

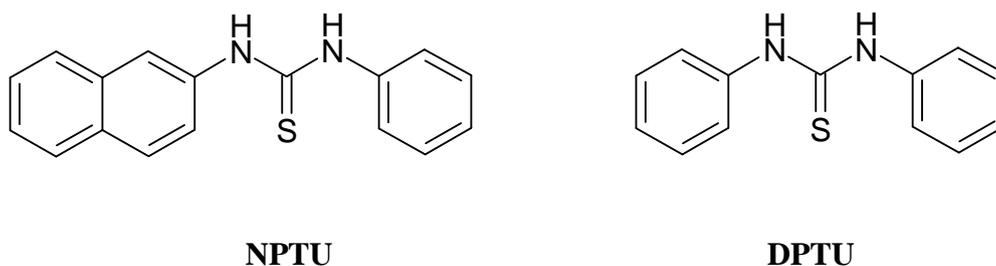


**PDHO**

L'étudié de l'influence du 2-Mercapto 1-méthyl imidazole (**MMI**) sur le taux d'inhibition de la corrosion de l'acier C38 dans deux milieux ; H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,5M et HClO<sub>4</sub> 1M [83,84] et du cuivre dans H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,5M et HCl 1M [85,86]. On autre, l'effet du MMI sur la corrosion de l'acier doux a été également étudiier en milieu HCl 5% [87]. En effet Le pouvoir inhibiteur du MMI a été étudié par la méthode de mesure de pertes de masse, puis l'extrapolation des droites de Tafel à partir du tracé des courbes intensité-potentiel et enfin les diagrammes d'impédance électrochimique.



Les même chercheurs ont synthétisé et étudié l'efficacité inhibitrice de deux composés [88-91] : N- naphtyl N'-phenylthiourée (NPTU) et le N, N'-diphenylthiourée (DPTU) vis-à-vis la corrosion d'un acier laminé à froid dans le H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,5M et le HClO<sub>4</sub> 1M par la méthode gravimétrique, la polarisation potentiodynamique et la spectroscopie d'impédance électrochimique.



Leurs résultats ont révélé que l'efficacité inhibitrice du NPTU et DPTU augmente avec l'augmentation de la concentration en inhibiteur. Le NPTU présente un caractère d'inhibition mixte dans H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,5 M et HClO<sub>4</sub> 1M tandis que le DPTU présente un caractère nettement anodique dans les deux milieux. L'étude comparative de l'efficacité inhibitrice des deux composés montre que c'est bien le NPTU qui présente le meilleur pouvoir inhibiteur vis-à-vis de la corrosion de l'acier laminé à froid que ce soit dans H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,5 M ou dans HClO<sub>4</sub> 1M. L'efficacité inhibitrice du NPTU augmente avec la température et à partir des valeurs des énergies d'activation ils ont montré que le NPTU est adsorbé chimiquement à la surface du métal.

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

### I. 7. 1 La gravimétrie

Cette méthode présente l'avantage d'être d'une mise en œuvre simple, de ne pas nécessiter un appareillage important, mais ne permet pas l'approche des mécanismes mis en jeu lors de la corrosion. Son principe repose sur la mesure de la perte de poids  $m$  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:

$$V_{corr} = \frac{m}{S \cdot t} \quad (8)$$

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

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

$$P \% = \frac{V_{corr} - V_{inh}}{V_{corr}} \times 100 \quad (9)$$

Où  $V_{corr}$  et  $V_{inh}$  sont les vitesses de corrosion de l'échantillon après immersion dans la solution respectivement 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. 7.3 Techniques d'analyses de surface

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

#### I. 7. 3. 1 La spectroscopie des photo-électrons-X (XPS)

La spectroscopie des photoélectrons-X **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. 7. 3. 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. 8 CONCLUSION**

Les inhibiteurs de corrosion constituent un moyen de lutte contre la corrosion des métaux et alliages. Ils présentent l'originalité d'être le moyen efficace d'intervention sur le milieu corrosif. Les molécules inhibitrices peuvent agir suivant différents mécanismes, leur conférant ainsi des performances d'inhibition dépendantes du matériau et du milieu d'étude. Les inhibiteurs contenant les groupements amines ou thiol, présentent des pouvoirs protecteurs intéressants et sont actuellement les plus utilisés, notamment en raison de leur faible toxicité vis-à-vis de l'environnement.

## REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] M.A. Quraishi, D. Jamal, *Corrosion* 56 (2000) 156 et A. Popova, E. Sokolova, S. Raicheva, M. Christov, *Corros. Sci.* **45** (2003)33 .
- [2] S. Rengamani, S. Muraiidharan, M. Kulandainathan, S. Veuli.atakrisna, *J. Appl. Electrochem.*, **4** (1994) 355et H. Kaescher, N. Hackerman, *J. Electrochem. Soc.*, **105** (1958) 191).
- [3] E. Khamis, *Corrosion* 46 (1990) 476.et G. Schmitt, K. Bedbur, Proceedings of the 9th International Congress on MetalUc126Corrosion, Toronto, Canada, 1984, vol. 1.
- [4] D. Landolt, *Corrosion et Chimie de Surface des Métaux.*, 1<sup>st</sup> Edition, Alden Press, Oxford (1993).
- [5] J. Bernard, A. Michel, J. Philibert, *J. Talbot., Métallurgie Générale.*, Masson Editeurs (1969).
- [6] H. Uhlig, « *corrosion et protection* », Ed. Dunod, Paris, ISBN2-100-04191-6 (1970) 87-240.
- [7] 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.
- [8] P. Boumersbach, C. Dumont, J. P. Millet, « *electrochemical characterization of a corrosion inhibitor: influence of temperature on the inhibition mechanism*», 207<sup>th</sup> meeting of the electrochemical society, Quebec City (Canada) 15-20 mai (2005).
- [9] R. D. Kane, S. Srinivasan, « *experience survey on corrosion monotoring and mitigation techniques for sweet well production.* », CLI International, INC, HOUSTON, TX,
- [10] M. FONTANA and N. GREEN, *Corrosion engineering*, Mc.Graw-hill (1978).
- [11] C. Fiaud, C. Lemaitre, N. Pébére, *Corrosion et anticorrosion.*, chapitre 13.Lavoisier, Paris (2002).
- [12] H. E .Waldip, *Corrosion.*, **4** (1948) 611.
- [13] NACE Glossary of corrosion Terms, *Materials Protection.*, **4** (1965) 79.
- [14] K. Rahmouni, Thèse de doctorat, Université Pierre &Marie Curie .Paris VI. Déc (2005).
- [15] C. Fiaud, « *inhibiteur de corrosion* », Université Pierre &Marie Curie, ENSC, Paris. Techniques de l'ingénieur, *Traité corrosion-Vieillessement*, **1005** (2006) 1-14.
- [16] G. Banerjee, S. N. Malhotra, *Corrosion.*, **48** (1992) 10.
- [17] D. Landolt. *Corrosion et chimie de surfaces des métaux.* Presses polytechniques et Universitaires Romandes, **12** (1997).
- [18] S. Bradford, *Corrosion and Protection.*, Van Nostrand Reinhold, New York (1992).

- [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] G. Schmitt, B. Olbertz, *Werkstoffe und Korrosion.*, **29** (1978) 451.

- [48] N. S. Rawat, G. Udayabhanu, R. K. Arora, *Trans. Seast.*, **20** (1985) 63.
- [49] A. Kozłowska, H. Kryszczyńska, E. Radomska et S. Włodarczyk, *Powłoki Onchr.*, **14** (1986) 8.
- [50] T. Das, *Metalloberfläche.*, **41** (1987) 465.
- [51] B. Skorupska, M. Studnicki, J. Leskiewicz, *Ochr. Prized, Korz.*, **29** (1986) 231.
- [52] S. L. Granese, B. M. Rosales, 10th International Congress on Metallic Corrosion, Madras, India, **3** (1987) 2733.
- [53] W. Machu, 3rd European Symposium on Corrosion Inhibitors, Ann. Univ. Ferrara, Italy, **107** (1971).
- [54] N. Harckerman, R. M. Hurd, 1st International Congress on Metallic Corrosion, Butterworths, London, **166** (1962).
- [55] B. Sathianandan, K. Balakrishnan, N. Subramanyan, *Corros. J.*, **5** (1970) 270.
- [56] P. N. G. Shankar, K. I. Vasu, *J. Electrochem. Soc. India.*, **32** (1983) 47.
- [57] K. Shekhter, N. Likhonya, V. Kollot, E. Tamilets, T. Tallin, *Politekh. Inst.*, **542** (1983) 95.
- [58] A. G. Alshkel, M. Hefny, A. R. Ismail, M. A. El-basiony, *Corros. Prev. & Cont.*, **34** (1987) 155.
- [59] R. L. Every, O. L. Riggs, *Mat. Prot.*, **3** (1964) 46.
- [60] F. Zucchi, G. TrabANELLI, 7th European Symposium on Corrosion Inhibitors, Ann. Univ. Ferrara, Italy, **330** (1990).
- [61] L. Elkadi, B. Mernari, M. Traisnel, F. Bentiss, M. Lagrenée, *Corros. Sci.*, **42** (2000) 703.
- [62] F. Touhami, A. Aouniti, Y. Abbed, B. Hammouti, S. Kertit, A. Ramdani, *Bull. Electrochem.*, **16** (2000) 245.
- [63] E. Stupnisek-Lisac, M. Metikos-Hukovic, D. Lenticic, J. Vorkapic-Furac et K. Berkovic, *Corrosion.*, **48** (1992) 924.
- [64] E. E. El-Sherbini, *Mater. Chem. Phys.*, **61** (1999) 223.
- [65] A. M. S. Abdennanbi, A. I. Abdulhadi, S. T. Abu-orabi, *Corros. Sci.*, **38** (1996) 1791.
- [66] B. Mernari, H. Elattari, M. Traisnel, F. Bentiss, M. Lagrenée, *Corros. Sci.*, **40** (1998) 391.
- [67] F. Bentiss, M. Lagrenée, M. Traisnel, J. C. Hornez, *Corros. Sci.*, **41** (1999) 789.
- [68] M. A. Quraishi, D. Jamal, *J. Appl. Electrochem.*, **32** (2002) 425.
- [69] M. M. Osman, E. Khamis, A. Micheal, *Corros. Prev. & Cont.*, **41** (1994) 60.
- [70] E. Stupnisek-Lisac, Z. Ademovic, 8th European Symposium on Corrosion Inhibitors, Ann. Univ. Ferrara, Italy, **10** (1995) 257.

- [71] F. Bentiss, M. Traisnel, M. Lagrenée, *Corros. Sci.*, **42** (2000) 127.
- [72] S. S. Abd, El-Rehim, S. A. M. Refacy, F. Taha, M. B. Saleh, R. A. Ahmed, *J. Appl. Electrochem.*, **31** (2001) 429.
- [73] M. A. Quraishi, M. A. W. Khan, D. Jamal, M. Ajmal, S. Muralidharan, S. V. K. Iyer, *J. Appl. Electrochem.*, **26** (1996) 1253.
- [74] M. A. Quraishi, M. A. W. Khan, D. Jamal et M. Ajmal, *Trans. Indian Inst. Met.*, **51** (1998) 431.
- [75] M. A. Quraishi, M. A. W. Khan, D. Jamal, M. Ajmal, S. Muralidharan, S. V. K. Iyer, *Bri. Corros. J.*, **32** (1997) 72.
- [76] M. Ajmal, A. S. Mideen, M. A. Quraishi, *Corros. Sci.*, **36** (1994) 79.
- [77] R. S. Chaudhary, A. Singh, *J. Electrochem. Soc. India.*, **46** (1997) 119.
- [78] F. Bentiss, M. Traisnel, M. Lagrenée, *J. Appl. Electrochem.*, **31** (2001) 41.
- [79] L. Larabi, Y. Harek, O. Benali, S. Ghalem, *Prog. Org. Coat.*, **54** (2005)256].
- [80] Y. Harek, L. Larabi, *Kem. Ind.*, **53** (2004) 55.
- [81] L. Larabi, O. Benali, Y. Harek, *Port. Electrochim. Acta.*, **24** (2006) 337
- [82] L. Larabi, Y. Harek, M. Traisnel, A. Mansri, *J. Appl. Electrochem.*, **34** (2004) 833.
- [83] L. Larabi, Y. Harek, *Portugaliae Electrochimica Acta.*, **22** (2004)227.
- [84] O. Benali, L. Larabi, B. Tabti, Y. Harek, *Anti-Corros. Meth.Mater.*, **52** (2005) 280.
- [85] O. Benali, L. Larabi, M. Traisnel, L. Gengembre, Y. Harek, *Appl. Surf. Sci.*, **253** (2007) 6130.
- [86] L. Larabi, O. Benali, S. M. Mekelleche, Y. Yarek, *Appl. Surf. Sci.*, **253**(2006)1371.
- [87] H. B. Ouic1, O. Benali, Y. Harek, S.S. Al-Deyab, L. Larabi, B. Hammouti, *Int. J. Electrochem. Sci.*, **7** (2012) 2304 – 2319.
- [88] O. Benali, L. Larabi, Y. Harek, *J. Saudi Chem. Soc.*, **14** (2010) 231.
- [89] O. Benali, L. larabi, S. M. Mekelleche, Y. Yarek, *J. Mater. Sci.*, **41** (2006) 7064.
- [90] L. Larabi, O. Benali, Y. Yarek, *Mater. Lett.*, **61** (2007) 3287.
- [91] O. Benali, L. Larabi, Y. Harek, *J. Appl. Electrochem.*, **39** (2009) 769.

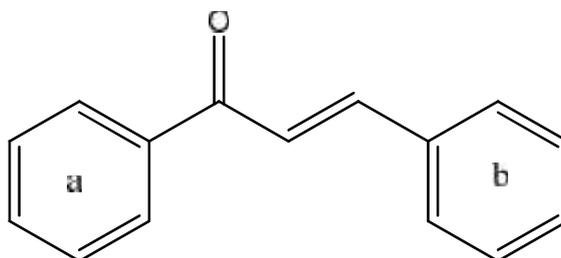
## *Chapitre II*

*Chalcone :*  
*synthèse et applications*

## II.1. Introduction

Chalcones et ses dérivés sont bien connus depuis des années d'importante classe de produits naturels en raison de leurs propriétés biologiques et pharmacologiques très variées [1-3]. En effet, la majorité des chalcones synthétisés ont des activités inhibitrices contre *Mycobacterium tuberculosis* [4,5].

La structure de base des chalcones comporte deux cycles benzéniques (**a** et **b**) et une entité  $\alpha,\beta$ -insaturée **Fig. II.1**. Le cycle (**a**) doit contenir un groupement électron donneur comme les substituants alkyles (éthyle, méthyle, ...) afin d'avoir une meilleure activité biologique. Le cycle (**b**) doit contenir des groupes riches en électrons ou électro attracteur comme des halogènes, nitro et le groupement cyano pour donner des activités intéressantes. Le système conjugué contenant la partie énone joue un rôle important pour l'activité mais des modifications marginales de cette partie ne peuvent pas affecter l'activité. La position para du cycle (**b**) est importante pour l'activité. La position ortho du cycle (b) améliore également l'activité, mais par rapport à la position para est faible. Les études **QSAR** effectuées sur des séries de chalcone ont prouvé tous ces faits. Les chalcones sont particulièrement présents dans le vin rouge, le thé, certains citrus, les pommes, l'acacia et le bois de réglisse [6].



**Fig. II.1.** Structure des dérivés de Chalcone

## II. 2. Description

Les chalcones sont des cétones  $\alpha,\beta$ -insaturées ou des énones aromatiques qui appartiennent à la famille des flavonoïdes, Elle est constituée d'une molécule de prop-2-èneal ou acroléine liée à chaque extrémité à un groupe phényle, qui peuvent exister sous forme de deux stéréoisomères Cis Z et Trans E en fonction de la disposition des substituants autour de la double liaison centrale., dont les stéréoisomères E sont les plus abondants, Les chalcones ont des propriétés biologiques importantes telles que les activités: antibactérienne, antifongique, antitumorale et anti-inflammatoire. De plus, elles sont des précurseurs dans la synthèse des flavonoïdes comme indiqué dans le schéma ci-dessous (**Fig. II.2**). En outre les chalcones sont

actuellement utilisés dans le domaine industriel comme inhibiteurs de la corrosion des métaux, ils ont un pouvoir inhibiteur très élevés vis-à-vis la corrosion des aciers dans les milieux acides [7].

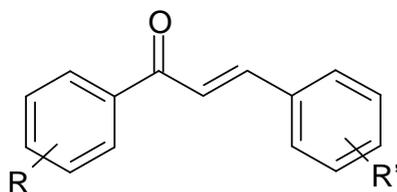


Fig. II.2. Chalcone substitué

### II. 3. Méthodes de synthèses des chalcones

Nous avons vu précédemment que tous les flavonoïdes ont une origine biosynthétique commune. Cette voie de biosynthèse passe d'abord par l'obtention des chalcones pour ensuite conduire aux autres classes de flavonoïdes [8]. S'il n'y a qu'une seule voie de biosynthèse pour les chalcones, il y a en revanche une plus grande diversité quant à leur mode de synthèse en voici quelques exemples

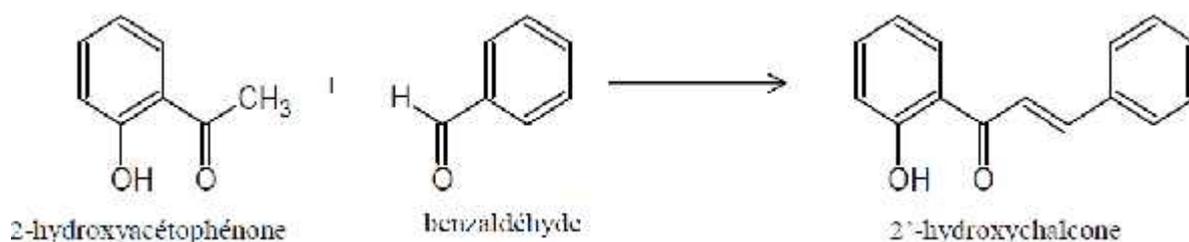
#### II. 3. 1. Réaction Claisen et Schmidt

En 1880-1881 L. Claisen et J. G. Schmidt publié les rapports de leur recherche individuelle de condensation catalysée par une base entre un aldéhyde et une cétone, ce qui semble être le premier rapport publié de la préparation de chalcone. La réussite a été témoin d'un intérêt toujours croissant des chimistes et des biologistes vers la synthèse ainsi que des études de bio activité ces chalconoïdes résultant nombreuses publications de recherche publiées et brevets déposés dans les différents pays. La condensation de **Claisen-Schmidt** est la méthode la plus simple a mis en évidence pour la préparation des chalcones. Cette réaction consiste à faire réagir une cétone phénylique telle que l'acétophénone ou leurs dérivés comme entité nucléophile sur des aldéhydes aryliques comme les dérivés de benzaldéhyde qui sont comporte comme des sites électrophiles. La réaction s'effectuée dans l'éthanol comme solvant polaire protique et en présence d'une solution d'hydroxyde de sodium comme base permet la déprotonation des hydrogène en ( ) de l'acétophénone est la formation des énolates (réactifs nucléophiles) qui seront condensés sur le carbonyle (réactifs électrophiles) des aldéhydes pour donner les chalcones après déshydratation de l'intermédiaire -hydroxycétone décrite dans le **schéma II. 1** et **schéma. II. 2** [9, 10].

### II. 3. 1. 1. Mécanisme de formation des chalcones

La 2'-hydroxychalcone occupe une place centrale dans la biogénèse mais également dans la synthèse des différents flavonoïdes. La condensation de *Claisen-Schmidt* entre la 2-hydroxyacétophénone (cétone) et le benzaldéhyde (aldéhyde) en milieu alcalin est la réaction la plus ancienne, la plus simple et la plus fréquemment utilisée pour la synthèse des chalcones (**schéma. II. 1**) [11]. La réaction est effectuée en milieu alcoolique (méthanol ou éthanol) à température ambiante pendant 24 à 48 heures ou à reflux pendant 1 à 2 heures, en présence de potasse ou de soude. Les rendements de la réaction obtenus sont relativement acceptables et dépendent des conditions expérimentales utilisées, la formation de produits secondaires n'est pas exclue. La condensation entre l'acétophénone et le benzaldéhyde dans un rapport 1/1 aboutit à la formation de la chalcone, alors que dans un rapport 2/1, la formation de la chalcone est défavorisée au profit de la formation du benzylidènediacétophénone [12].

D'autres produits secondaires ont été observés, notamment suite à la réaction de *Cannizzaro* qui peut être favorisée par une forte concentration d'alcali (catalyseurs basiques). Cette réaction peut être limitée par l'emploi d'un excès de benzaldéhyde.



**Schéma. II.1.** Réaction de synthèse des chalcones selon la condensation de Claisen-Schmidt.

Plusieurs réactifs de condensation et conditions expérimentales ont été évalués dans la réaction de Claisen-Schmidt :

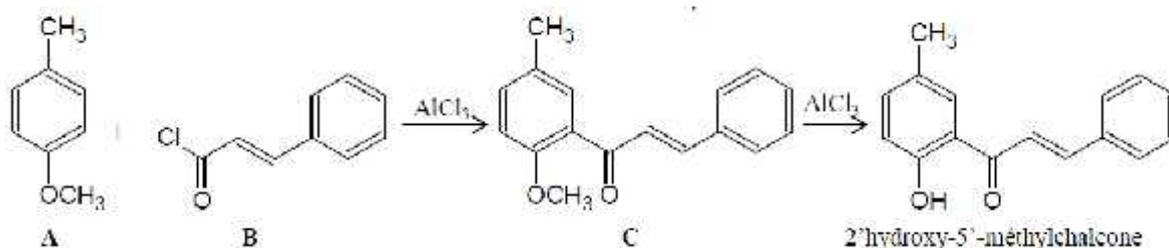
✓ La réaction est réalisable en présence de chlorure de triéthyle benzyle ammonium (TEBA) comme catalyseur dans des conditions homogènes (NaOH / H<sub>2</sub>O / C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH / TEBA) pendant 24h à 30°C),

✓ Une catalyse par l'hydroxyde de baryum partiellement déshydraté, permet d'obtenir des rendements intéressants [13].

Plusieurs autres réactifs ont été utilisés comme catalyseurs, on peut citer le méthoxy ou l'éthoxyde de sodium, le borax, le chlorure d'aluminium, le trifluorure de bore ou encore l'acide fluorhydrique [12].

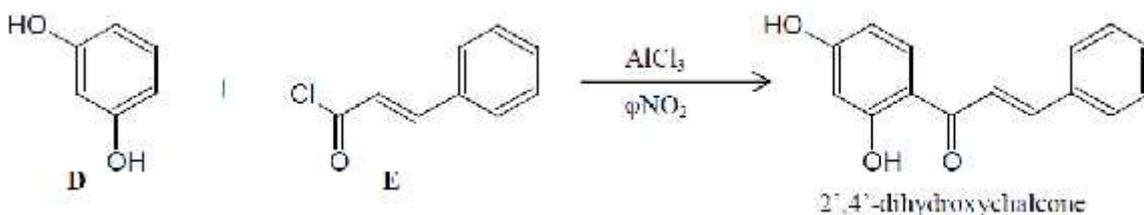
Il existe d'autres voies de synthèse des chalcones autres que la condensation de **Claisen-Schmidt** :

✓ **Méthode 1** : C'est une méthode qui consiste à faire interagir les éthers phénoliques **A** (particulièrement ceux contenant un substituant en *para* du groupement alkoxy) avec le chlorure de cinnamoyle **B** en présence de chlorure d'aluminium (**schéma. II.2**). Ceci permet de synthétiser la 2'-méthoxy-5'-méthylchalcone **C**. Il est à noter toutefois qu'un excès de chlorure d'aluminium entraîne une diméthylation et mène à la 2'-hydroxy-5'-méthylchalcone.



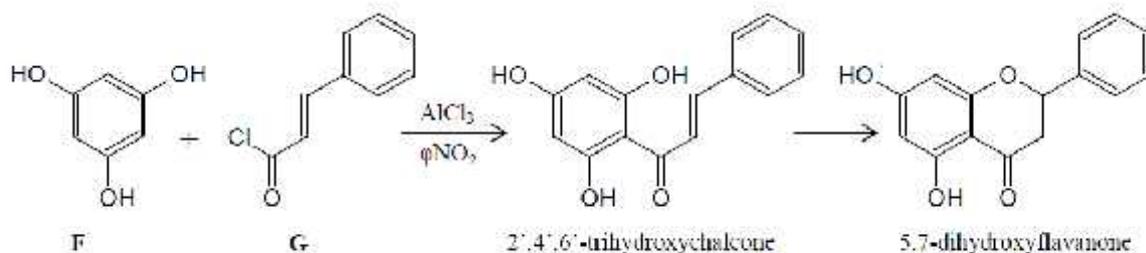
**Schéma. II.2.** Réaction de synthèse des chalcones à partir d'éthers phénoliques et le chlorure de cinnamoyle.

✓ **Méthode 2** : On peut synthétiser les polyhydroxychalcones selon la réaction de **Behn** qui consiste à mettre en réaction les polyhydroxyphénols (**D**) avec le chlorure de cinnamoyle (**E**) en présence du nitrobenzène et de chlorure d'aluminium (**schéma. II. 3**). La 2, 4'-dihydroxychalcone peut ainsi être obtenue.



**Schéma. II.3.** Réaction de synthèse 2',4'-dihydroxychalcone à partir du résorcinol et le chlorure de cinnamoyle.

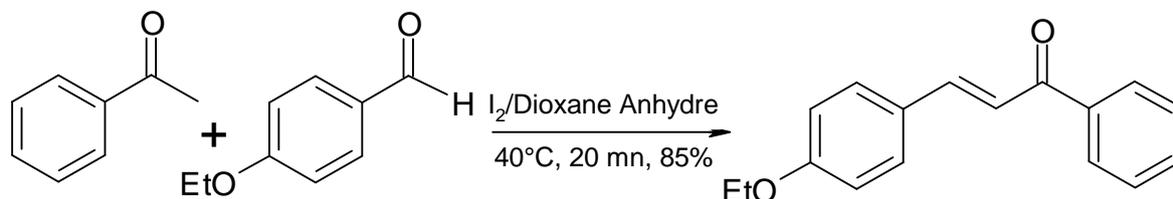
✓ **Méthode 3**: la 2',4'-dihydroxychalcone peut être obtenue par condensation entre le résorcinol et l'acide cinnamique (au lieu de cinnamoyle) en présence de l'acide fluorhydrique. Par contre, la réaction entre le phloroglucinol (**F**) et le cinnamoyle (**G**) aboutit à la formation de la 2',4',6'-trihydroxychalcone qui se cyclise pour donner la formation 5,7-dihydroxyflavanone (**schéma. II. 4**).



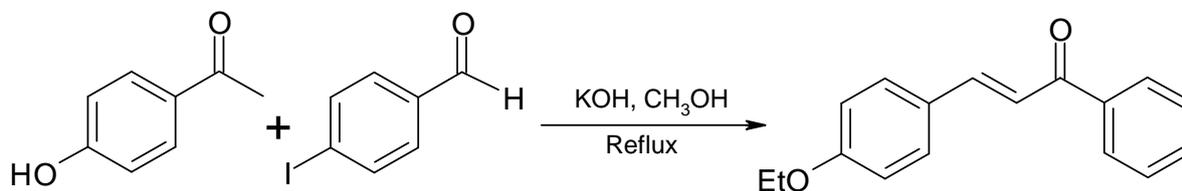
**Schéma. II.4.** Réaction de formation de la 2',4',6'-trihydroxychalcone à partir du phloroglucinol et le chlorure de cinnamoyle.

✓ **Méthode 4** : Cette méthode de synthèse des chalcones consiste en l'ouverture de l'hétérocycle central de la flavanone. En effet, l'interconversion entre ces deux classes, au moyen d'acides ou de bases, est relativement facile. Il existe en fait un équilibre chimique entre une flavanone et la 2'-hydroxychalcone correspondante. Cet équilibre dépend de nombreux facteurs tels que le pH, la température, le solvant utilisé ou encore le motif de substitution. Ainsi en règle générale, en milieu alcalin, les flavanones se réarrangent en 2'-hydroxychalcones.

✓ **Exemple de quelques chalcones préparés par condensation de Claisen-Schmidt**



**Schéma. II.5.** Synthèse de chalcone catalysée par l'iode



**Schéma. II.6.** Formation de chalcone catalysée par une base (KOH)

Il a été signalé dans la bibliographie que les chalcones peuvent se transformer en flavanones, en milieu acide [14]. Suivant le schéma réactionnel suivant :

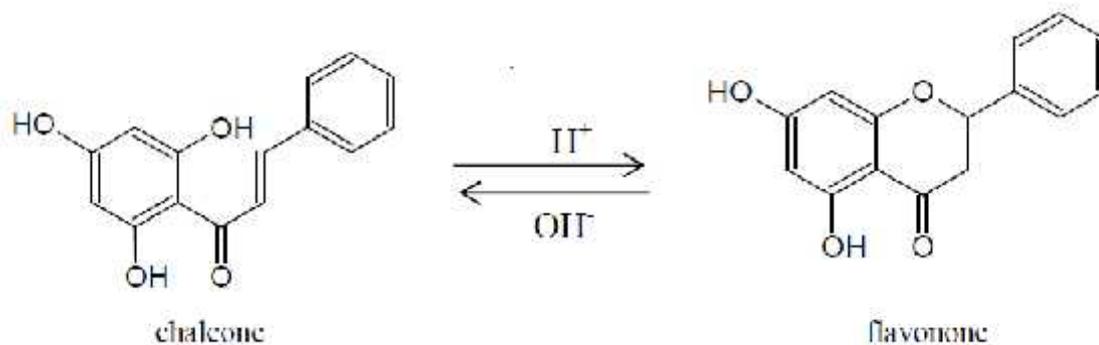
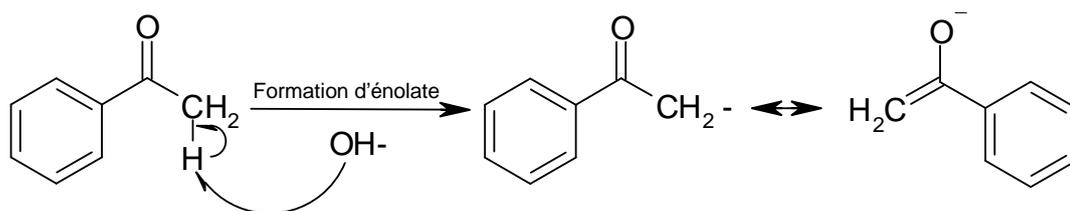


Schéma. II.7. Equilibre chimique entre chalcone et flavanone.

✓ Mécanisme de la réaction de Claisen-Schmidt

1- Formation d'énolate en présence de la base NaOH



2- Aldolisation et crotonisation

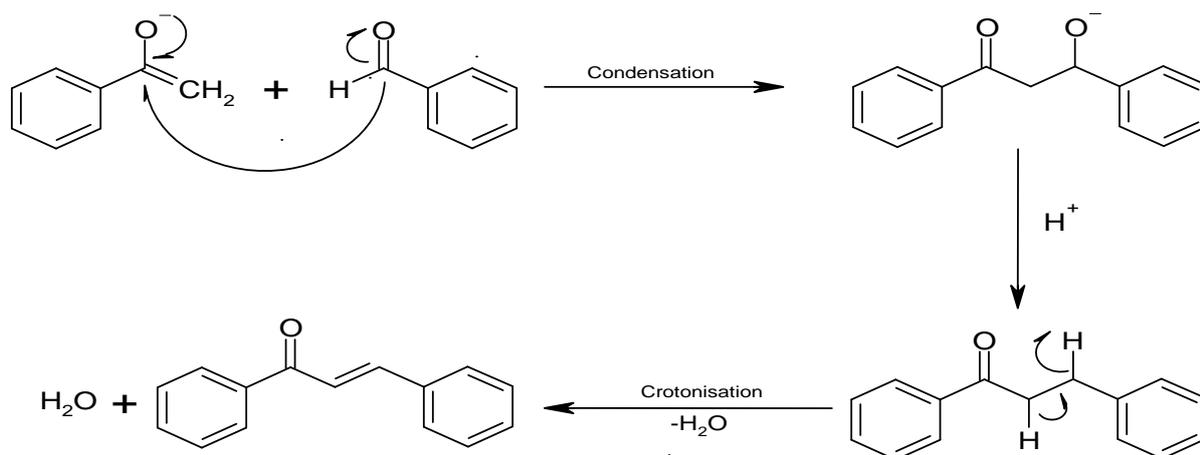


Schéma II.8. Mécanisme réactionnel formation de chalcone

### II. 3. 2 Réaction de Heck

Couplage de Heck, est une réaction catalysée au palladium et qui se déroule entre un halogénure d'aryle et un styrène en présence de monoxyde de carbone.

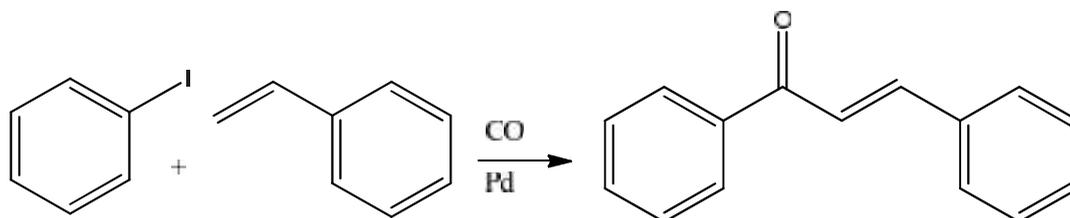


Schéma .II.9. Synthèse de chalcone par couplage de Heck.

Cette réaction est notamment décrite dans les travaux de Wu et al. Où elle est employée pour la synthèse d'une trentaine de chalcones [15]. Le catalyseur au palladium employé est le [(Cinnamyl)PdCl]<sub>2</sub> couplé à un ligand de type imidazolyphosphine. Les rendements varient entre 41 et 90% selon les différents substituants présents sur les substrats de départ.

### II. 3. 3 Réaction de Suzuki

La réaction de *Suzuki* consiste à faire réagir l'acide phénylboronique **12** avec le chlorure cinnamoyl **13** pour donner la chalcone **14** (Schéma. II. 10) [16]. Les rendements des chalcones obtenus en utilisant cette méthode ont été faibles.

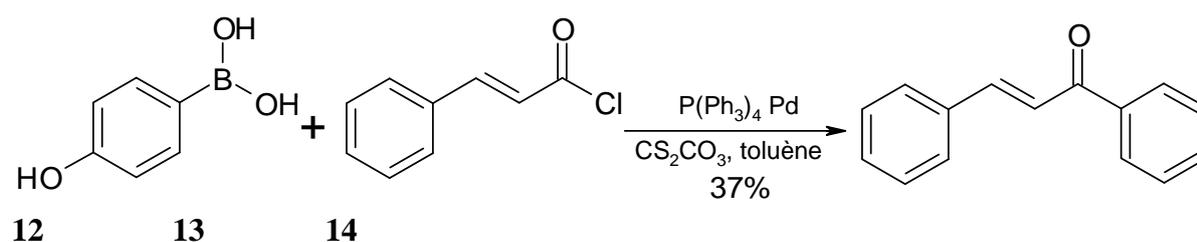


Schéma. II.10. Formation d'une chalcone par réaction de Suzuki

### II. 3. 4 Réaction de Sonogashira

La réaction de *Sonogashira* est basée sur l'migration d'hydrure in situ. Dans cette réaction, le 1-iodo 4-nitrobenzène **15** a réagi avec l'alcool propargylique **16** en présence d'une quantité catalytique de  $[PdCl_2(PPh_3)_2]$  et CuI pour donner le chalcone **17** (Schéma. II. 11) [17].

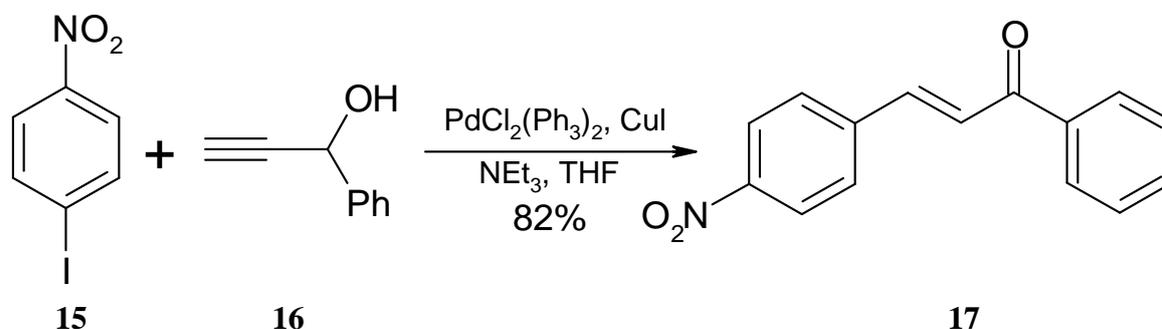


Schéma. II.11. Formation d'une chalcone via une réaction de Sonogashira

### II. 3. 5 Réaction de Wittig-Horner

La réaction de *Wittig-Horner* à faire réagir l'acétophénone **18** avec le phosphonate **19** pour former la chalcone **20**. 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. 12) [18].

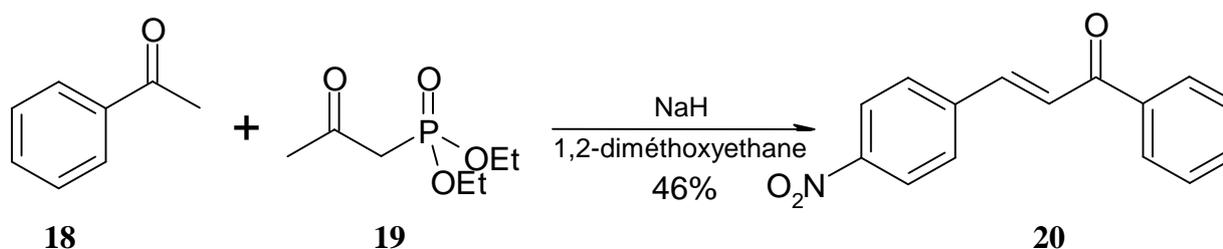
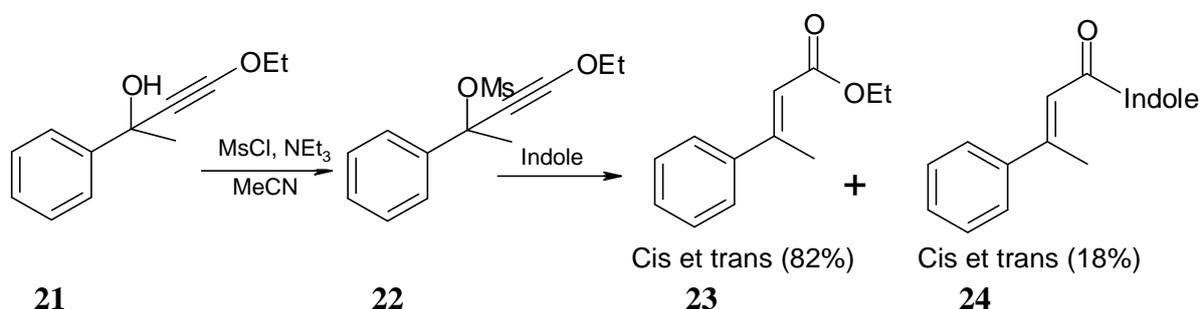


Schéma. II. 12. Formation d'une chalcone par réaction de Wittig

### II. 3.6 Formation de composés $\alpha, \beta$ -insaturés en utilisant le mésylate comme groupement partant

L'activation de l'alcool **21** 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 **22** est instable et peut être dégradé rapidement en ester  $\alpha, \beta$ -insaturé **23**. Par ailleurs, plusieurs nucléophiles peuvent être utilisés comme l'indole mais l'ester  $\alpha, \beta$ -insaturé a été toujours obtenu comme produit majoritaire.

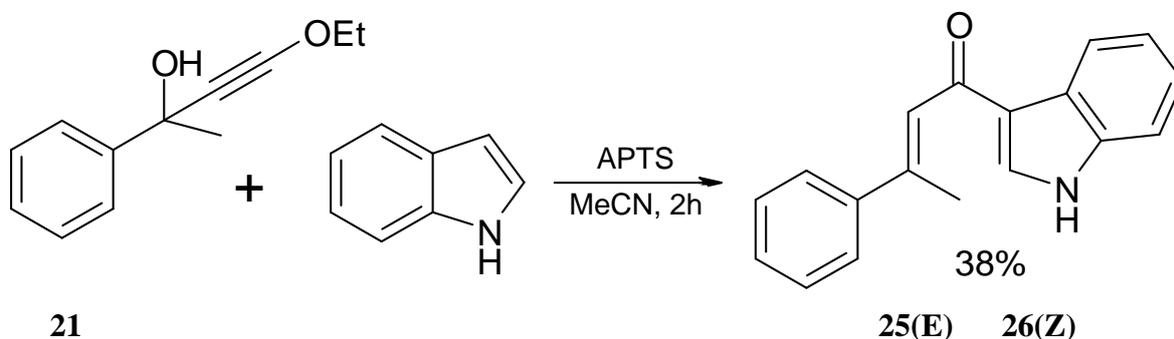
Ceci n'a permis pas la formation des cétones  $\alpha, \beta$ -insaturés **24** qu'avec un rendement faible (**Schéma. II.13**).



**Schéma. II.13.** Formation des cétones  $\alpha, \beta$ -insaturées via une méthylation d'alcool propargylique

### II. 3.7 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 méthylation (18%). Il est à noter que l'alcool propargylique de départ a complètement réagi et les produits majoritaires étant les esters  $\alpha, \beta$ -insaturés **25** et **26** (**Schéma. II.14**).

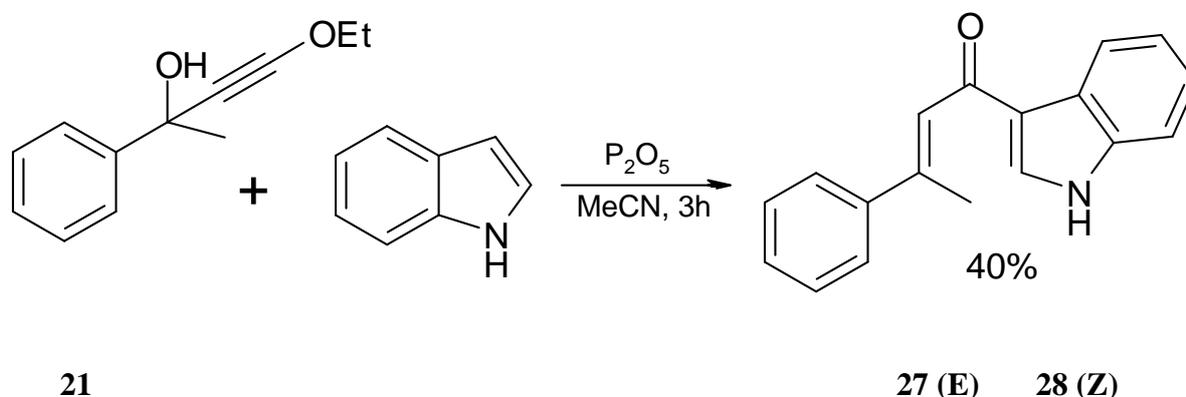


**Schéma. II.14.** Formation des cétones  $\alpha, \beta$ -insaturées en utilisant le APTS comme catalyseur

### II.3.8 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

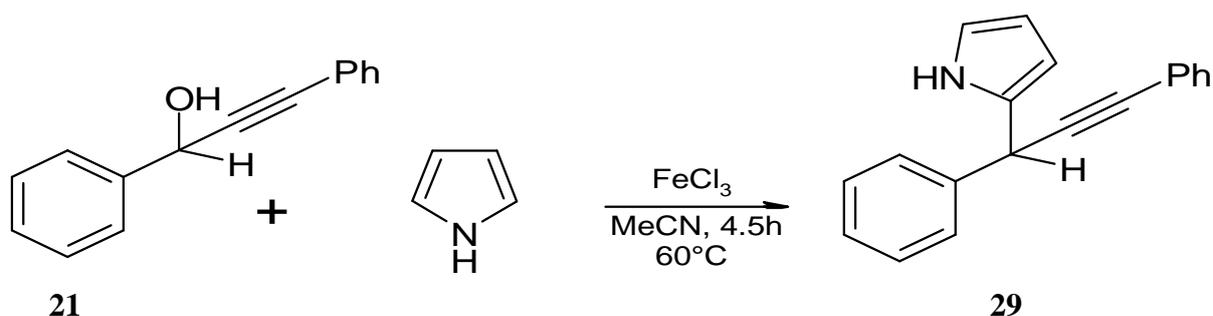
nucléophile et le  $P_2O_5$  comme catalyseur acide a donné un rendement de 40% des cétones **27** et **28** à partir de l'alcool propargylique à base d'acétophénone (**Schéma. II.15**).



**Schéma. II.15.** Formation des cétones , -insaturés en utilisant le  $P_2O_5$  comme catalyseur

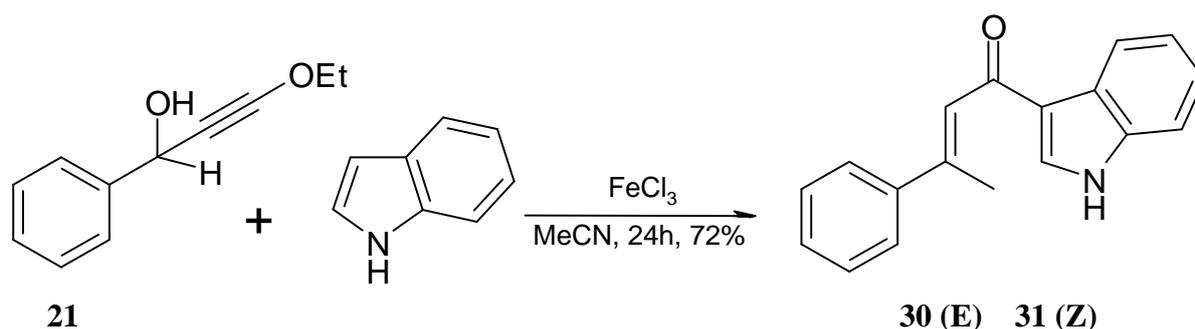
### II. 3. 9 Formation de de cétones , -insaturés en utilisant le chlorure ferrique anhydre ( $FeCl_3$ ) comme catalyseur

L'alcool propargylique **21** 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 **29** (**Schéma. II.16**) [20].



**Schéma. II.16.** 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. 17**).



**Schéma. II. 17.** Substitution conjuguée avec l'indole comme nucléophile et le chlorure ferrique comme catalyseur

## II. 4. Les propriétés biologiques

La présence de la double liaison et du groupe carbonyle dans les chalcones leur confère plusieurs activités biologiques. Parmi ces activités on peut citer les activités antibiotique, antifongique, anti-inflammatoire [21]. Ces propriétés dépendent du nombre et de la position des groupements hydroxyles greffés sur les deux cycles aromatiques, de la présence ou non du double lien ainsi que des groupements fixés sur la chaîne aliphatique.

### II.4.1. Activité antioxydant

Les mécanismes de l'action d'un antioxydant peuvent comprendre [22] :

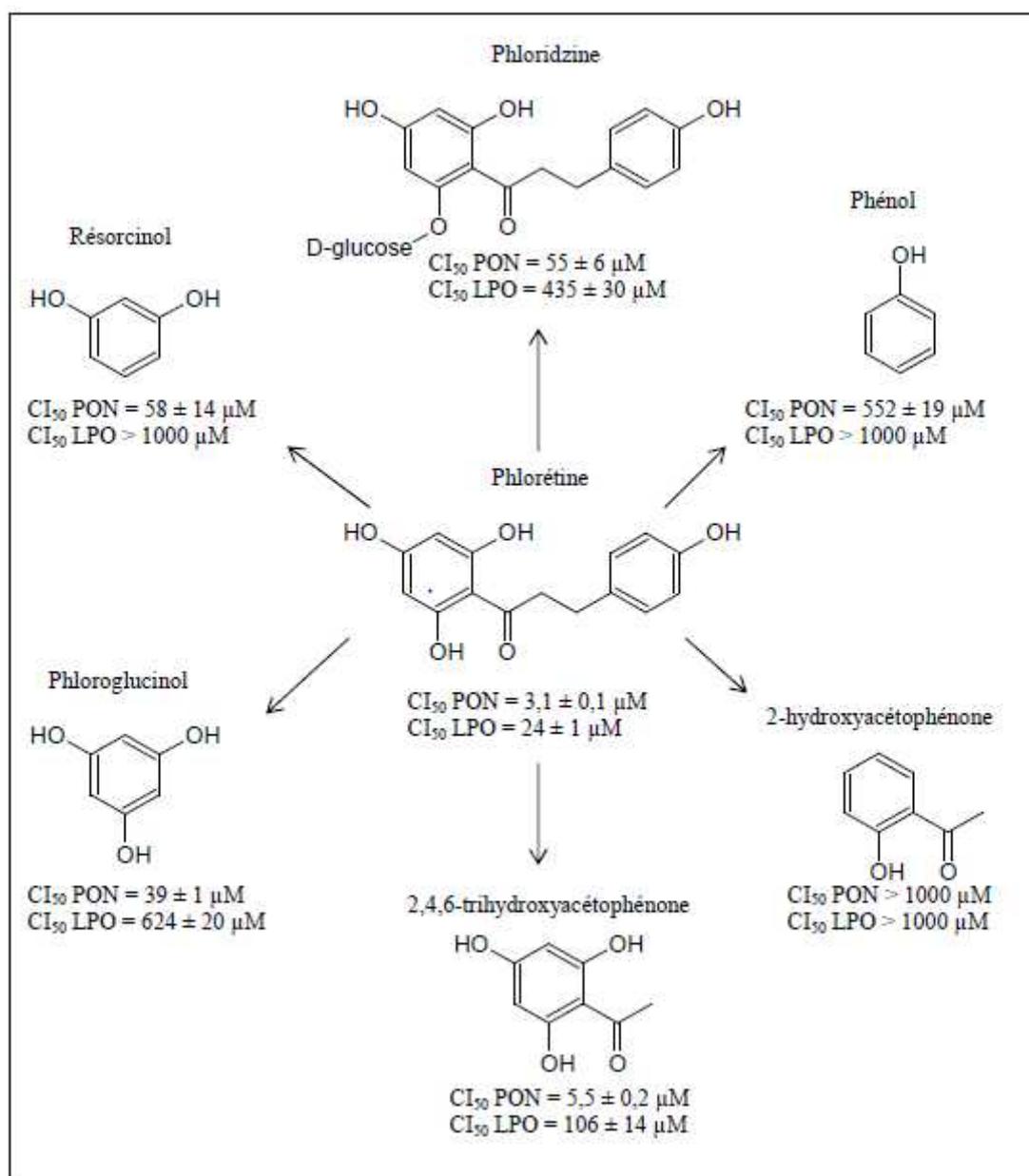
- ✓ Le piégeage direct des espèces réactives oxygénées (ROS).
- ✓ L'inhibition des enzymes et la chélation des traces métalliques responsables de la production de ROS.
- ✓ La protection des systèmes de défense antioxydants.

La xanthine-oxydase est considérée comme une source biologique importante de radicaux libres. Elle catalyse l'oxydation de l'hypoxanthine et de la xanthine en acide urique, produisant ainsi des radicaux superoxydes. La 3,3', 4,4'-tetrahydroxychalcone a été testée dès les années 50 par des chercheurs sur des rats [23], et a révélé une bonne activité inhibitrice de la xanthine oxydase. Des tests *in vivo*, sur des rats, de la naringénine-chalcone, l'hesperidine-chalcone et la phoridzine ont démontré les mêmes activités inhibitrices de la xanthine oxydase [23]. L'inhibition de ces molécules dépend de la position et du nombre des groupements hydroxyles greffés sur les deux cycles aromatiques.

Il a été montré que l'activité antioxydant des flavonoïdes est due principalement aux groupements OH greffés sur les cycles aromatiques. **Schéma. II.18** donne un aperçu général

du rôle des différents groupes fonctionnels présents dans les chalcones dans l'activité antioxydante, sur la base des concentrations nécessaires pour inhiber 50% (CI50) de radicaux peroxy-nitrites (PON) et de la peroxydation lipidique (LPO). Les résultats montrent que le groupe phénol ne présentant qu'un seul groupe OH, est un faible antioxydant. Plus on augmente le nombre de groupements OH, plus l'activité antioxydante augmente : phloroglucinol > résorcinol > phénol. Elle est encore plus importante en présence du groupe carbonyle (2, 4,6-trihydroxyacétophénone).

La phlorétine (une dihydrochalcone) présente une forte activité antioxydante, et inhibe la peroxydation lipidique (**Schéma. II.18**). La forte activité de la 2,6-dihydroxyacétophénone est due à la stabilisation de son radical par tautomérie. La CI50 de la phlorétine est de 3,1 µM pour l'inhibition du PON et 24 µM pour l'inhibition de la LPO (**Schéma.II.18**). Le remplacement de deux groupes OH par le glucose dans la phloridzine diminue les activités antioxydantes par rapport à la phlorétine. Les groupes hydroxyles du sucre n'ont aucun rôle dans l'activité antioxydante de la phloridzine, la CI50 du glucose étant de plus de 1000 µM [24].



**Schéma. II.18.** Comparaison de l'activité antioxydante des dihydrochalcones (phlorétine et phloridzine) et de quelques phénols. L'activité est exprimée par la concentration nécessaire pour inhiber 50% du peroxy-nitrite (PON) et la peroxydation lipidique (LPO) [24].

### II.5. Autres activités biologiques

L'activité antibiotique des chalcones est associée à la présence de la double liaison, l'amélioration de l'activité antibiotique dépend de la substitution de la double liaison. Des tests *in vitro* ont montré que les chalcones présentent une activité antibiotique importante ainsi que les furanes analogues des chalcones [25].

L'activité antibactérienne des chalcones est reliée à la présence à la fois de la double liaison et de la fonction carbonyle [26]. Des tests *in vivo* ont montré que la 3'-nitro-4'-hydroxy-2-méthoxychalcone possède une action antibactérienne élevée. Les chalcones substituées par des halogènes (chlore, brome, iode et fluor) sur les cycles aromatiques ont également des activités antibactériennes intéressantes [27].

Plusieurs chalcones (2'-hydroxychalcone, 2',4'-dihydroxychalcone et 2-hydroxy-2'-carboxychalcone) possèdent une activité antifongique importante [28].

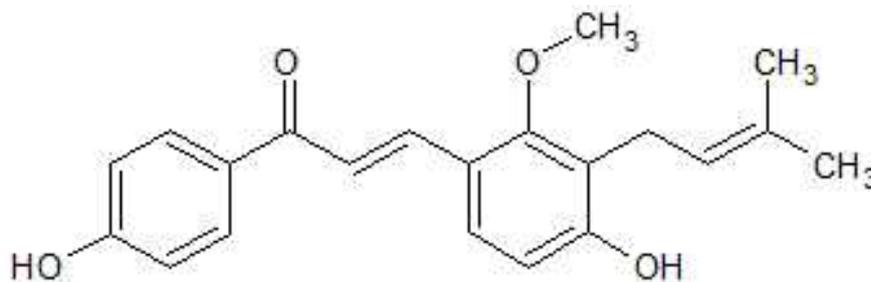
Ces molécules sont également reconnues comme des agents médicaux précieux pour les maladies cardio-vasculaires et le dysfonctionnement endocrine [27]; l'hésperidine méthylcarboxychalcone exerce une action thérapeutique dans le traitement des maladies chroniques de l'œil et des reins, en incluant des maladies rhumatoïdes et l'arthrose.

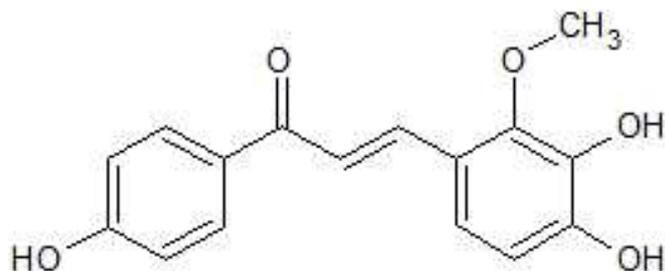
Des tests sur des rats ont montré que l'hésperidine-méthylchalcone, incorporée dans l'alimentation (0,2%), a un effet inhibiteur des caries dentaires [29]. On peut également noter que certaines chalcones sont utilisées dans les produits insecticides, en repoussant certains insectes par leur goût désagréable, jouant ainsi un rôle dans la protection des plantes [27]. Des dérivés des chalcones (4-aminochalcone) sont utilisés en anesthésie [30].

Les chalcones sont très utilisées sous forme d'extraits de plantes médicinales dans les pays d'Afrique et d'Asie contre la malaria [31]. Elles possèdent des activités anti-inflammatoires et antioxydantes [32, 33].

## II.6 Exemples de chalcones biologiquement actives :

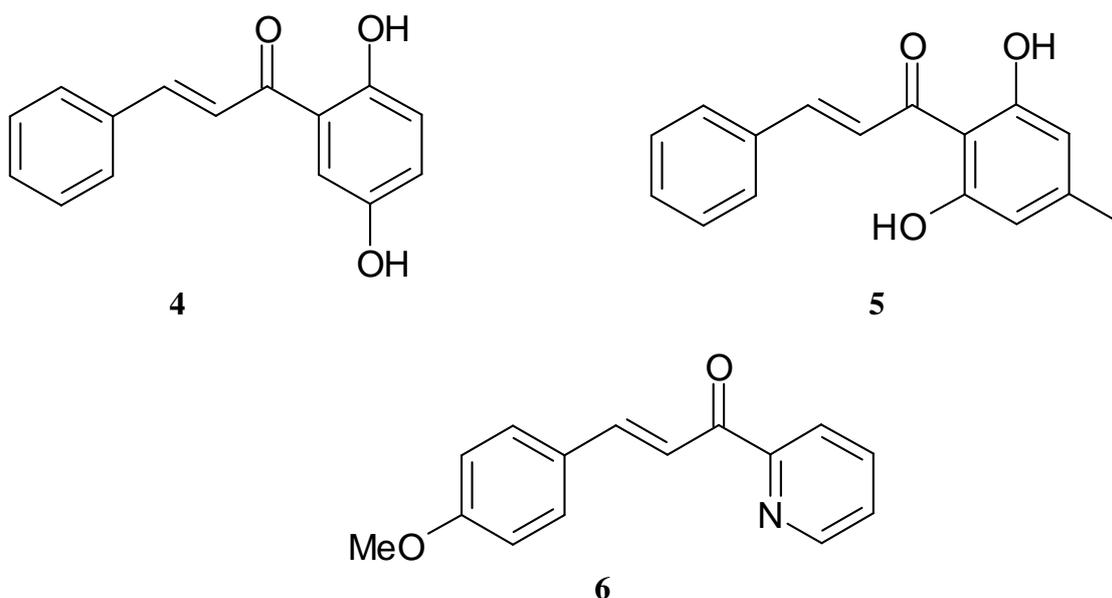
Les chalcones peuvent se distinguer en deux types, les chalcones naturelles et celles synthétiques. A titre d'exemple, les chalcones **2** et **3** naturelles possédant une activité antioxydante ont été isolées de la plante *Glycyrrhiza inflata* (Fig. II. 3) [34].





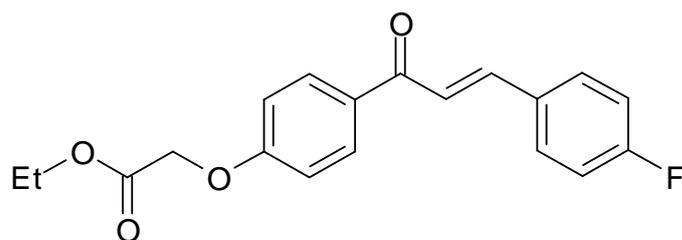
**Figure. II. 3.** Différentes chalcones antioxydante isolées à partir de Glycyrrhizainflata.

Depuis peu, des chalcones naturelles possédant des activités antiémétiques ont été isolées à partir des graines de l'*Alpinia katsumadai* [35]. Parmi les chalcones synthétiques biologiquement actives, on trouve le 2',5'-dihydroxychalcone **4** qui possède une activité antiinflammatoire [36-38], le 2',6'-dihydroxy-4'-méthylchalcone **5** qui possède une activité antileishmanierue et le 2-acétylpyridinechalcone **6** qui possède une activité antimicrobienne [39, 40] (Fig. II. 4).

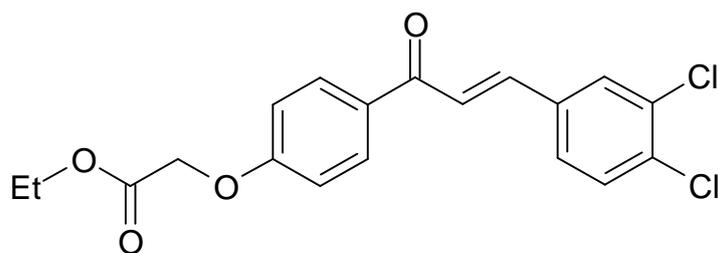


**Figure. II.4.** Structures de chalcones synthétiques biologiquement actives

Il est à noter que plusieurs chalcones **7** et **8** synthétiques ont démontré des activités anticorrosion de l'acier en milieu acide [7, 41, 42].



*(E)-ethyl 2-(4-(3-(4-fluoro-3-methylphenyl)acryloyl)phenoxy)acetate 7*



*(E)-ethyl 2-(4-(3-(3,4-dichlorophenyl)acryloyl)phenoxy)acetate 8*

## II.7. Conclusion

Depuis longtemps les cétones  $\alpha, \beta$ -insaturées substituées par des groupements phényles ou chalcones constituent un champ de recherche très vaste, en raison de leurs propriétés variées. La synthèse organique des chalcones présente un déficit pour les chimistes, notamment pour les organiciens, qui sont mis en évidence de nombreuses méthodes d'accès aux chalcones, parmi ces méthodes on trouve la réaction de **Claisen-Schmidt** qui constitue une méthode plus simple et facile à effectuer dans des conditions très douces et disponibles, donc pour cette raison nous avons préparés quelques chalcones en se basant sur la condensation de **Claisen-Schmidt**. Les dérivés de la chalcones obtenus par ce procédé avec des rendements comparable voir plus élevés que ceux trouvés dans la littérature sont utilisés dans la suite de ce travail comme inhibiteurs de la corrosion de l'acier doux dans l'acide chlorhydrique 1M.

## REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] Yuh-Heei et al. **2002**.
- [2] Vishnu al.**2000**. Sylvie al. **1998**, Rezk, **2002**, Inamori, **1991**, Lespagnol, **1971**, Belofsky, **2004**.
- [3] Sylvie et al.**1998**, Vibhute et Baseer, **2003**; Anjaneyulu et Murthy, **1994**, Fabiane, al. **2003**.
- [4] Fabio et al. **1998**.
- [5] Yerra et al.**2004**.
- [6] Chinnici, **2004**, Versari, **1997**, Harborne, **1994**.
- [7] Hassane. L, Subrahmanya. B, Rachid. S, Journal of molecular Liquids 238 (2017) 71-83.
- [8] Guignard, **2000**, Moore, **2002**, Eckermann, **2003**.
- [9] Schmidt, J.G.Ber. Dtsch. Chem. Ges. 1880, 13, 2342; 1881, 14, 1459
- [10] Claisen, L.; Claparède,A. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 1881, 14, 349
- [11] Dhar, **1981**, Rani, **1986**, Babber, **1987**.
- [12] Dhar, **1959**.
- [13] Alcantara, **1987**, Santhyanarayana, **1988**.
- [14] Geisman, **1962**, Harborne **1975**.
- [15] Wu X.F., Neumann H., Spannenberg A., Schulz T., Jiao H.J., Beller M., Journal of American Chemical Society, 2010, 132, 14596-14602.
- [16] Eddarir, S, Cotelte, 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, *Academie Press*, **2001**, Page: 719.
- [20] F. Gosselin, P.D. O'Shea, R.A. Webster, R.A. Reamer, R. D. Tillyer, E. J. J. Grabowski, *Synlett*, **2006**, 3267.
- [21] Svetaz, **2004**, Pappano, **1985**, Tsuchiya, **1994**,Iwata, **1997**.
- [22] Halliwell, **1994**.
- [23] Beiler, **1952**.
- [24] Rezk, **2002**.
- [25] Lespagnol, **1971**, Belofsky, **2004**.
- [26] Inamori, **1991**.
- [27] Dahr, **1981**.
- [28] Boeck, **2005**, Zhengxiang, **2004**.

- [29] Liming, **2004**.
- [30] Hosni, **1975**.
- [31] Dominguez, **2005**, Liu, **2004**.
- [32] Viana, **2003**.
- [33] Yoshimasa, **2003**.
- [34] Haraguchi, H, Ishikawa, H, Mizutani, K, Tamura, Y, Kinoshita, T. *Bioorg. Med. Chem.***1998**, *6*, 339.
- [35] Hua, Z. S, Luo, J. G, Wang, X. B, Wang, J. S, Kong, L. *Bioorg,Med. Chem. Lett*, **2009**, *19*, 2728.
- [36] Wu, X, Wilairat, P. Go. M, *Bioorg. Med. Chem.* **2002**, *12*, 2299.
- [37] Kumar, S. K, Hager, E. Pettit, c. Gurulingappa, H, Davidson, N. E. Khan, S. R.1. *Med. Chem.* **2003**,*46*,2813.
- [38] Hsieh, H, Lee, T, Wang, J. Lin, C. *Phm'm. Res.* **1998**, *15*,39.
- [39] Boeck, P, Bandeira Falcao, C.A, Leal, P.C, Yunes, RA, Filho, V.C, TorresSantos, E.C, Rossi-BergmalID, B. *Bioorg. Mecl. Chem.* **2006**, *14*,1538.
- [40] Rajendra Prasad, Y, Praveen Kumar, P, Ravi Kumar, P. Srinivasa Rao, A E.-1. *Chem.* **2008**, *5*, 144.
- [41] B. Ramaganthan, M. Gopiraman, L.O. Olasunkanmi, M.M. Kabanda, S. Yesudass, I. Bahadur, A.S. Adekunle, I.B. Obot, E.E. Ebenso, Synthesized photo-cross-linking chalcones as novel corrosion inhibitors formild steel in acidicmedium: experimental, quantum chemical and Monte Carlo simulation studies, *RSC Adv.* *5* (2015) 76675–76688.
- [42] G. Gece, Corrosion inhibition behavior of two quinoline chalcones: insights from density functional theory, *Corros. Rev.* *33* (2015) 195–202, <http://dx.doi.org/10.1515/correv-2015-0028>.

## *Chapitre III*

Synthèse et application

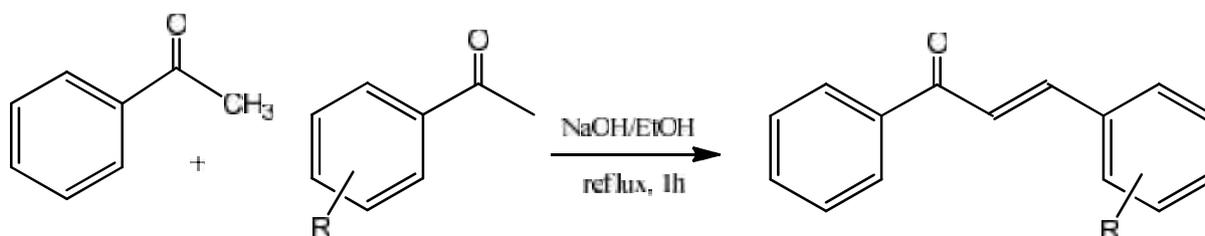
des chalcones

dans l'inhibition de la corrosion

### III. 1. Synthèse des dérivés de la chalcone et dibenzylidese

#### III. 1.1. Plan générale de la synthèse des chalcones

Les chalcones employées dans ce travail comme inhibiteur de la corrosion de l'acier doux en milieu acide chlorhydrique 1M, ont été préparés via la condensation de *Claisen-Schmidt* en utilisant l'acétophénone comme entité nucléophile avec quelques dérivés de benzaldéhyde qui sert de substrat électrophile [1-3]. La réaction *Claisen-Schmidt* s'effectue généralement dans un solvant polaire protique tel que l'éthanol et en présence d'une base notamment une solution d'hydroxyde de sodium. En effet la base permet la déprotonation des hydrogène en  $\alpha$  de l'acétophénone est la formation des énolates (réactifs nucléophiles) qui se condensent sur le carbonyle des aldéhydes (réactifs électrophiles) en formant l'intermédiaire  $\beta$ -hydroxycétone, qui subit une déshydratation pour donner les dérivés de la chalcone selon schéma. III. 1



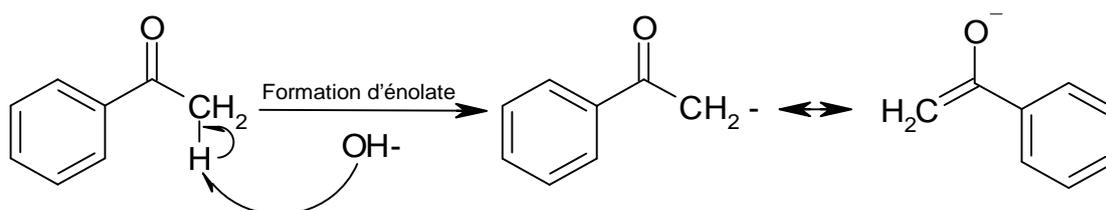
R=H, p-N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>,...

Schéma. III. 1. Plan générale de synthèse des chalcones.

#### III. 1. 1. 1. Mécanisme de formation des chalcones

Le mécanisme de la réaction de *Claisen Schmidt* décrit ci-dessous passe d'abord par la formation de l'intermédiaire énolate formée par l'arrachement d'un hydrogène en  $\alpha$  du carbonyle de l'acétophénone en présence de l'ion hydroxyle fournit par la base NaOH. L'énolate ainsi formée se condense sur le carbonyle de l'aldéhyde pour donner un composé  $\beta$ -hydroxycétone qui se déshydratent sous l'effet de la température en une cétone  $\alpha,\beta$ -insaturée ou chalcone désirée (Schéma. III. 2).

##### ✓ Formation d'énolate en présence de la base NaOH



##### ✓ Addition nucléophile de l'énolate sur le carbonyle de l'aldéhyde

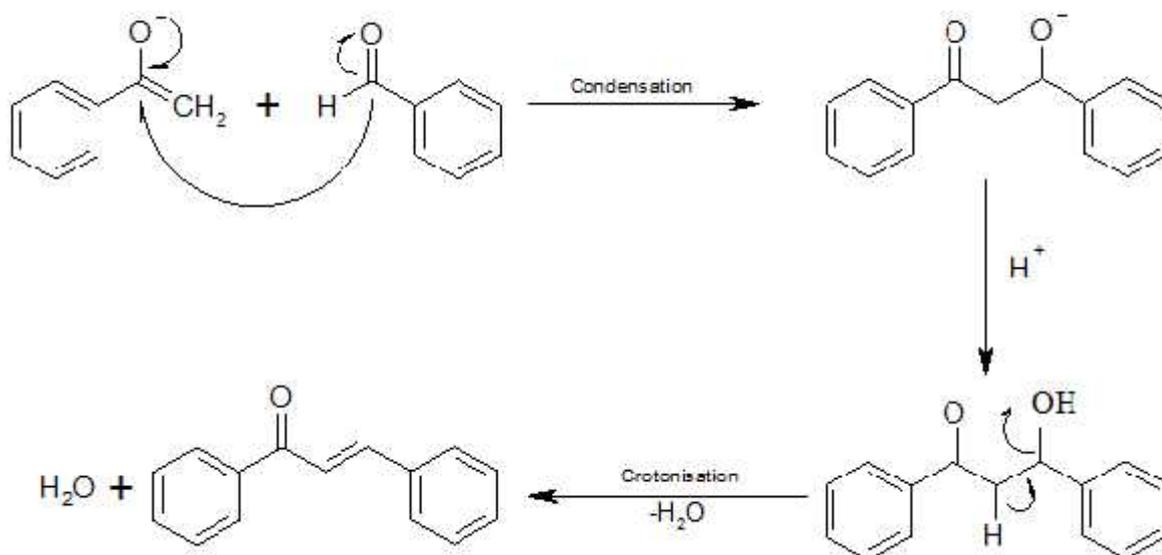


Schéma. III. 2. Mécanisme de formation de Chalcone

### III. 1. 2. Synthèse des dérivés de dibenzylidèneacétone

Dans cette partie de travail, nous allons préparer quelques dérivés de l'acétone dibenzylidène, des molécules structurellement simple qui va nous permettre de développer la réaction d'aldolisation croisée à partir de l'acétone (propanone) et du benzaldéhyde, et dont les dérivés peuvent trouver des applications dans le domaine de l'inhibition de la corrosion des métaux.

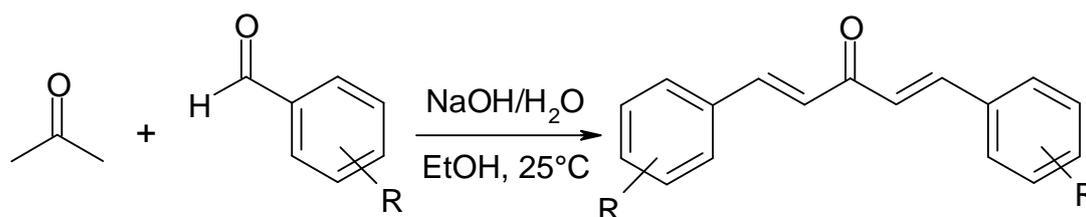
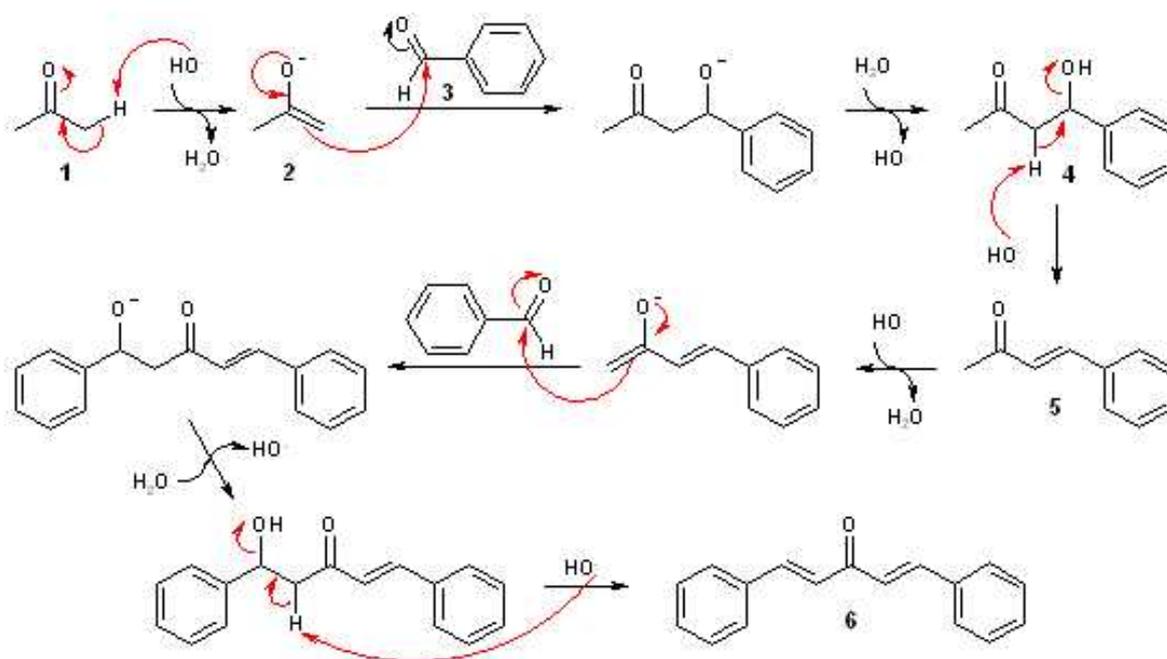


Schéma. III. 3. Plan générale de synthèse de dibenzylidèneacétone.

#### III. 1. 2. 1. Mécanisme de formation des dibenzylidèneacétone

Le DBA se prépare en une étape par condensation d'une molécule d'acétone avec deux molécules de benzaldéhyde en milieu basique, selon une réaction de double aldolisation croisée, suivie de déshydratation. La réaction se déroule comme suit (Schéma. III. 4) :



**Schéma. III. 4. Mécanisme de formation de dibenzylidèneacétone**

L'acétone **1** présente des protons acides qui peuvent être arrachés par une base forte pour donner l'énolate **2**. Cet énolate va pouvoir réagir avec le carbonyle du benzaldéhyde **3** pour former un composé intermédiaire qui, par protonation, donne l'aldol **4**. Cette  $\beta$ -hydroxycétone va subir une réaction de déshydratation en milieu basique (crotonisation) pour donner la 4-phénylbut-3-èn-2-one intermédiaire **5**. Ce composé va subir la même série de réaction (déprotonation, addition sur l'aldéhyde, protonation, déshydratation) pour conduire à l'acétone dibenzylidène **6**.

### III. 1. 3. Protocoles expérimentales

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%**), les dérivés de benzaldéhyde et l'acétone (**98%**) sont parfaitement pure.

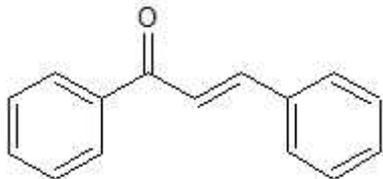
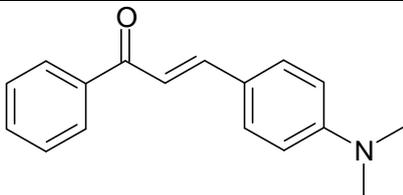
#### III. 1. 3. 1. Synthèse des chalcones

Dans un ballon rodé de **250 ml** muni d'une agitation, surmonté d'un réfrigérant à reflux, dissoudre **5g** d'hydroxyde de sodium dans **10 ml** d'eau. Puis ajouter ensuite **30 ml** d'éthanol

absolu. Ajouter en une seule fois **8g** d'acétophénone fraîchement distillée puis **5.3g** benzaldéhyde pur. Agiter et porter à reflux pendant une durée de 1-2h à température ambiante, en maintenant une bonne agitation. Refroidir ensuite le mélange réactionnel dans un bain de glace, tout en agitant. La chalcone de couleur jaune pâle précipite au bout de 30 mn, le produit est filtré sur Büchner, lavé avec de l'eau glacée jusqu'à pH neutre, puis avec un peu d'éthanol glacé. A la fin la chalcone est recristallisée dans l'éthanol.

**Le tableau. III. 1.** Donne les structures, les points de fusion, ainsi que les rendements des différents chalcones obtenus en utilisant des dérivés de benzaldéhyde avec l'acétophénone.

**Tableau. III. 1.** Résultats de synthèse des chalcones.

Structure	T <sub>f</sub> (°C)	R %
 <p><b>1,3-diphénylprop-2-ène-1-one</b></p>	<b>56</b>	<b>65</b>
 <p><b>3-(4-(diméthyl amino)phényl)-1-phényl pro-2-en-1-one</b></p>	<b>58</b>	<b>60</b>

### III. 3. 1. 1. Résultats spectrales des chalcones (IR (cm<sup>-1</sup>), RMN <sup>1</sup>H et RMN <sup>13</sup>C (ppm))

**1,3-diphénylprop-2-ène-1-one:** Rt: 65 %; Tf: 56°C; Recristalliser dans éthanol.

- **IR (cm<sup>-1</sup>):** 3055.77–3027.94 (C–H, aromatique), 1661.51 (C=O, carbonyl), 1573.79 (C=C, olefin).
- **RMN <sup>1</sup>H (DMSO-d<sub>6</sub>, 300 MHz, d(ppm)):** 8.18 (d, 2H, Ha), 7.99 (d, 1H, Hb), 7.58 (d, 1H, Hc), 7.45–7.65 (m, 8H, Hd).

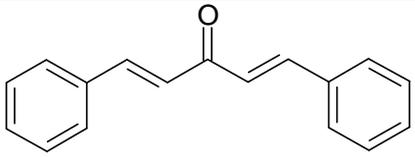
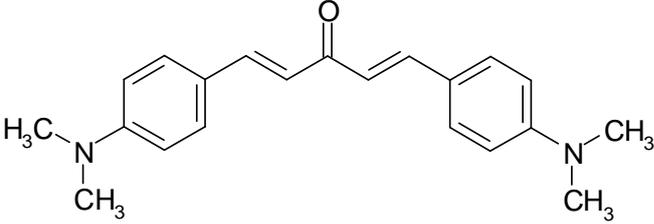
- RMN  $^{13}C$  (DMSO- $d_6$ , 300 MHz,  $d(ppm)$ ): 189.67 (C1), 122.51 (C2), 144.51 (C3), 138.01 (C40), 135.11 (C4), 133.64 (C7), 131.12 (C7'), 128.61–129.27 (C5, C6, C8 et C9), 128.11–128.38 (C50, C60, C80 et C90).

### III. 1. 3. 2. Synthèse des dérivés de dibenzylacétone

Placer **6.7g** d'hydroxyde de sodium dans le ballon et ajouter **50ml** d'eau puis, une fois le solide dissout, **45ml** d'éthanol. Eventuellement refroidir au moyen d'un bain eau/glace. Préparer un mélange de **6.2ml** de benzaldéhyde fraîchement distillé et de **2.75ml** d'acétone et placer goutte à goutte le contenu de l'ampoule au milieu réactionnel en gardant la température entre **20 et 25°C**. Une fois le contenu de l'ampoule ajouté, laisser 1h sous agitation vive. Filtrer et rincer le solide par l'eau glacée jusqu'à neutralité des eaux de lavage, sécher le solide puis, le recristalliser dans l'acétate d'éthyle.

**Le tableau. III. 2.** Donne les structures, les points de fusion, ainsi que les rendements des différents dibenzylacétone obtenus en utilisant des dérivés de benzaldéhyde avec l'acétone.

**Tableau. III. 2.** Résultats de synthèse des dibenzylidèneacétone.

Structure	T <sub>f</sub> (°C)	R %
 <p><b>1,5-diphénylpent-1,4-diene-3-one</b></p>	<b>108-109</b>	<b>77.94</b>
 <p><b>1,5-bis(4-(diméthylamino)phényl)penta-1,4-dien-3-one</b></p>	<b>190</b>	<b>42.65</b>

Les procédés utilisés pour la préparation des chalcones conduits aux composés avec des rendements similaire voir plus élevés que ceux trouver dans la littérature [4,5]. La facilité de la réaction de *Claisen Schmidt* et la disponibilités des substrats de départ ainsi que la pureté

élevée des produits obtenus nous permettre la préparation des quantités importantes de composés souhaités, qui seront utilisés dans la suite de ce travail comme inhibiteurs de la corrosion de l'acier doux en milieu acide.

### **III. 2. Application des chalcones et dibenzylidene acétone dans l'inhibition de la corrosion**

Dans cette partie de notre travail nous allons exploiter le pouvoir inhibiteur des composés synthétisés vis-à-vis la corrosion de l'acier doux dans HCl 1M. Le choix de cette famille est basé sur certaines propriétés chimique et structurales tel que la présence des systèmes conjugués et des groupements phényliques dans la structure des chalcones ainsi que la solubilité l'adsorption des inhibiteurs dans le milieu de travail peuvent renforcer l'adsorption à la surface de l'acier en augmentant leurs capacités d'inhibition.

Les composés partir aux quels nous nous somme intéressés appartiennent à la famille des chacones à savoir,

- ✓ Le 1,3-diphénylprop-2-éne-1-one (Chalcone simple) **CHS**
- ✓ Le 3-(4-(diméthylamino)phényl)-1-phénylpro-2-en-1-one (4-iméthylaminochalcone) **DMC**.
- ✓ Le 1,5-diphénylpent-1,4-diene-3-one (dibenzylideneacétone) **DBA**
- ✓ 1,5-bis(4-(diméthylamino)phényl)penta-1,4-dien-3-one (4-diméthylaminodibenzylidène) **4-DBA**.

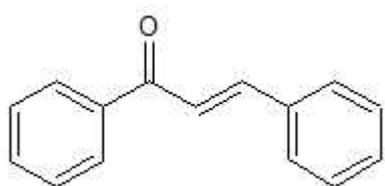
L'évaluation du pouvoir inhibiteur des composés testés est effectué en utilisant la méthode de perte de masse ou encore la gravimétrie avec un système électrochimique composé d'une électrode de travail d'acier doux et une solution électrolytique d'acide chlorhydrique 1M. L'influence de la concentration, la température ainsi que l'effet du temps d'immersion sur le comportement des inhibiteurs utilisés ont été étudié afin de prévoir le type d'adsorption des composés à l'interface métal/solution. Par ailleurs, nous allons calculer et discuter certaines valeurs cinétiques et thermodynamiques du processus électrochimique à partir des isothermes d'adsorption. Les paramètres théoriques sont calculés afin de trouver un lien entre l'activité anticorrosion et la structure des inhibiteurs.

#### **III. 2. 1. Etude de l'efficacité inhibitrice des chalcones**

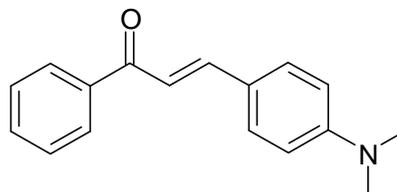
##### **III. 2. 1. 1. Matériels et conditions**

Les composés utilisés dans cette étude sont le 1,3-diphénylprop-2-éne-1-one (Chalcone simple) **CHS**, 3-(4-(diméthylamino)phényl)-1-phénylpro-2-en-1-one (4-

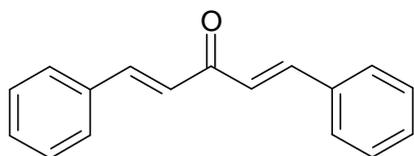
iméthylaminochalcone) **DMC**, Le 1,5-diphénylpent-1,4-dien-3-one (dibenzylidèneacétone) **DBA** et 1,5-bis(4-(diméthylamino)phényl)penta-1,4-dien-3-one (4-diméthylaminodibenzylidène) **4-DBA** avec des masses molaires sont respectivement: 208, 251, 243, 320 g/mol.



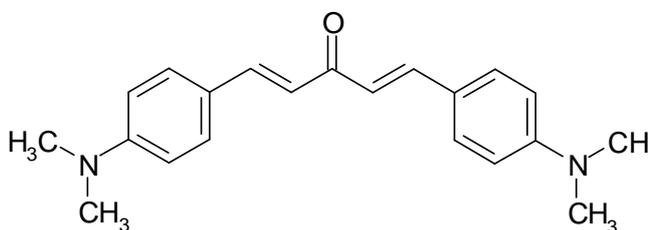
**CHS**



**DMC**



**DBA**



**4-DBA**

Les échantillons d'aciers doux employés comme électrodes de travail sont des pièces rectangulaire de démentions différentes subissent un polissage mécanique à l'aide de papier du verre, 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. 2. Solution électrolytique

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 varié de  $10^{-5}$  à  $2 \cdot 10^{-4}$ M.

### III. 2. 2. Résultats et discussions

#### III. 2. 2. 1. L'influence de la concentration sur l'efficacité inhibitrice (P%) des chalcones

La relation (1) présente la vitesse de corrosion calculer avant et après immersion des échantillons d'acier doux dans la solution HCl 1M sans et avec addition de différentes concentration en inhibiteurs pendant 1h d'immersion à des températures égale 30 et 40°C.

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

Où ( $m = m_0 - m_1$ ) 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 :

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

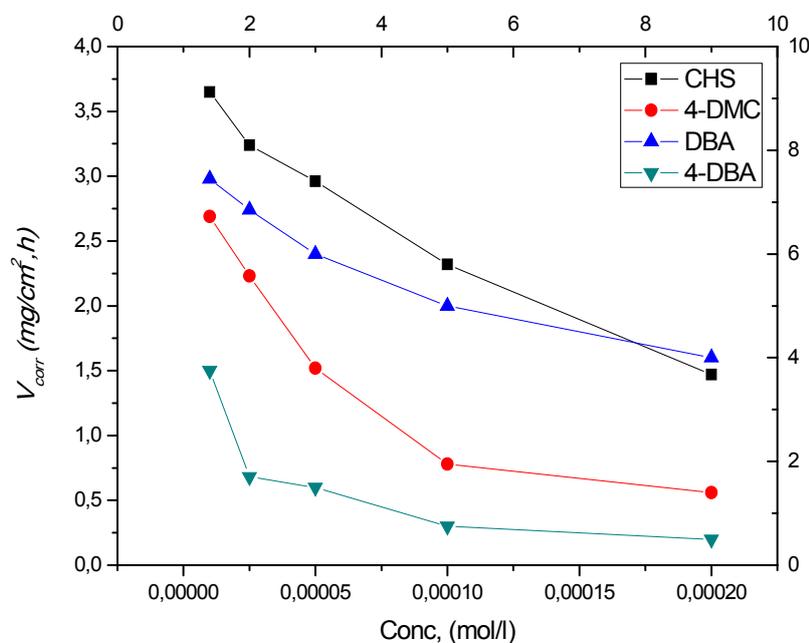
Où  $V_{corr}$  et  $V'_{corr}$  représentent respectivement la vitesse de corrosion de l'acier doux après 1h d'immersion en absence et en présence des inhibiteurs testés. Les valeurs de vitesse de corrosion et l'efficacité inhibitrice sont données dans le tableau suivant.

**Tableau. III. 3. Vitesses de corrosion et efficacités inhibitrices pour différentes concentrations des inhibiteurs dans HCl 1M à 30°C.**

Inhibiteur	Conc. (Mol/L)	$V_{corr}$ (mg/cm <sup>2</sup> .h)	P (%)
<b>CHS</b>	Blanc	4,60	----
	$10^{-5}$	3,65	<b>20,50</b>
	$2,5 \cdot 10^{-5}$	3,24	<b>29,50</b>
	$5 \cdot 10^{-5}$	2,96	<b>35,60</b>
	$10^{-4}$	2,32	<b>49,50</b>
	$2 \cdot 10^{-4}$	1,47	<b>68,00</b>
<b>DMC</b>	$10^{-5}$	2,69	<b>41,50</b>
	$2,5 \cdot 10^{-5}$	2,23	<b>51,42</b>
	$5 \cdot 10^{-5}$	1,52	<b>67,00</b>
	$10^{-4}$	0,78	<b>83,00</b>
	$2 \cdot 10^{-4}$	0,56	<b>87,82</b>
<b>DBA</b>	$10^{-5}$	2,98	<b>35,06</b>
	$2,5 \cdot 10^{-5}$	2,74	<b>40,45</b>
	$5 \cdot 10^{-5}$	2,40	<b>48,00</b>
	$10^{-4}$	2,00	<b>56,52</b>
	$2 \cdot 10^{-4}$	1,60	<b>65,20</b>

	$10^{-5}$	1,50	<b>67,40</b>
	$2,5 \cdot 10^{-5}$	0,68	<b>85,20</b>
<b>4-DBA</b>	$5 \cdot 10^{-5}$	0,60	<b>87,00</b>
	$10^{-4}$	0,30	<b>93,50</b>
	$2 \cdot 10^{-4}$	0,20	<b>95,65</b>

D'après les résultats de **tableau III.3**, nous pouvons remarquer que l'augmentation de la concentration en inhibiteurs fait diminuer la vitesse de corrosion de l'acier dans le HCl 1M, tandis que l'efficacité d'inhibition augmente avec la concentration des inhibiteurs, cela est dû à l'adsorption des molécules à la surface de l'acier en formant une couche protectrice qui limite l'attaque de la solution HCl à la surface de l'acier [5]. Les résultats montrent que l'introduction du substituant comme le  $-N(CH_3)_2$  dans la structure de la chalcone et de dibenzylidène acétone à améliorer la capacité d'inhibition des molécules en augmentant leurs adsorption sur la surface du métal. Le 4-DBA présente un taux d'inhibition (95.65%,  $2 \cdot 10^{-4}M$ ) plus élevés par rapport le CHS (68.00%,  $2 \cdot 10^{-4}M$ ), DMC (87.82%,  $2 \cdot 10^{-4}M$ ) et DBA (65.20%,  $2 \cdot 10^{-4}M$ ) à  $T=30^\circ C$  [6, 8].



**Figure. III.1.** Vitesse de corrosion de l'acier doux dans HCl 1 M sans et avec addition de CHS, 4-DMC, DBA et 4-DBA à  $T= 30^\circ C$ .

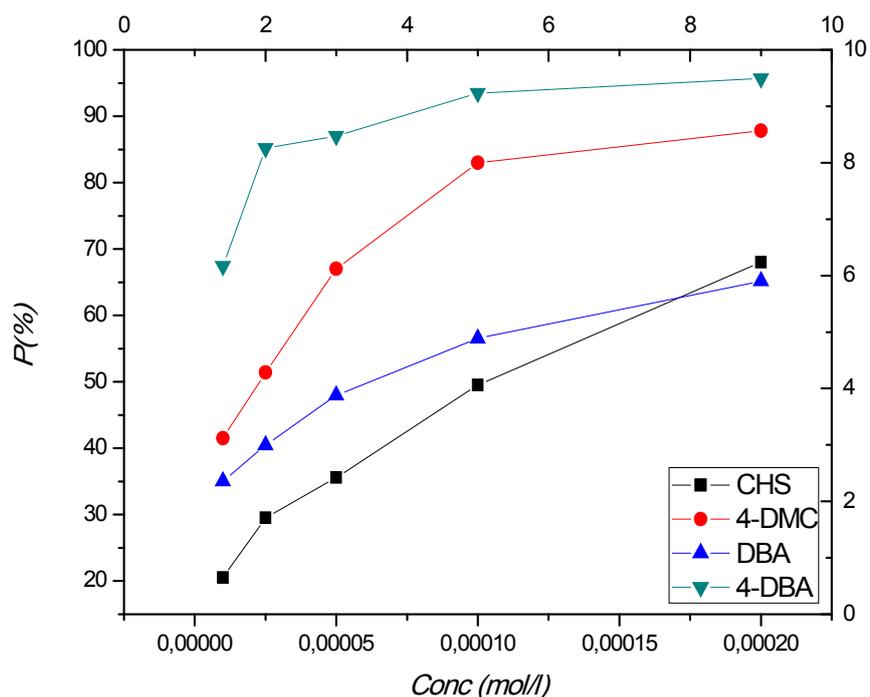


Figure. III.2. Evolution du taux d'inhibition P (%) de CHS, 4-DMC, DBA et 4-DBA à  $T = 30\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

### III. 2. 2. 1. Effet de la température sur le pouvoir inhibiteurs

Afin d'étudier l'influence de la température sur le système électrochimique ainsi que sur le comportement des molécules sur la corrosion de l'acier sous étude, nous avons effectué des mesures gravimétriques à une température égale à  $40\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Les résultats obtenus après 1h d'immersion sont récapitulés dans le **tableau. III. 4**.

Tableau. III.4. Vitesses de corrosion et efficacités inhibitrices pour différentes concentrations des inhibiteurs dans HCl 1M à  $40\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

Inhibiteur	Conc. (Mol/L)	$V_{\text{corr}}$ (mg/cm <sup>2</sup> .h)	P (%)
CHS	Blanc	9,20	----
	$10^{-5}$	7,13	<b>22,50</b>
	$2,5 \cdot 10^{-5}$	6,41	<b>30,30</b>
	$5 \cdot 10^{-5}$	5,86	<b>36,21</b>
	$10^{-4}$	5,44	<b>41,00</b>
	$2 \cdot 10^{-4}$	4,60	<b>50,00</b>

<b>DMC</b>	$10^{-5}$	5,00	<b>45,65</b>
	$2,5 \cdot 10^{-5}$	4,32	<b>53,04</b>
	$5 \cdot 10^{-5}$	3,00	<b>67,40</b>
	$10^{-4}$	1,70	<b>81,52</b>
	$2 \cdot 10^{-4}$	1,25	<b>86,41</b>
<b>DBA</b>	$10^{-5}$	6,30	<b>31,52</b>
	$2,5 \cdot 10^{-5}$	5,50	<b>40,21</b>
	$5 \cdot 10^{-5}$	5,00	<b>45,65</b>
	$10^{-4}$	4,50	<b>51,08</b>
	$2 \cdot 10^{-4}$	3,00	<b>67,40</b>
<b>4-DBA</b>	$10^{-5}$	4,00	<b>56,52</b>
	$2,5 \cdot 10^{-5}$	2,65	<b>71,20</b>
	$5 \cdot 10^{-5}$	1,60	<b>82,60</b>
	$10^{-4}$	0,60	<b>93,50</b>
	$2 \cdot 10^{-4}$	0,45	<b>95,10</b>

**Le tableau. III.4.** révèle que le pouvoir inhibiteur de différentes molécules employées dans cette étude peut influencer par la température de 40°C avec une légère diminution dans le taux diminution des inhibiteurs. Cette diminution est plus marquer dans le cas 4-DBA pour les différentes concentrations qui reste encore le meilleur inhibiteur avec un taux égal à (95.10 à  $5 \cdot 10^{-5}$  M). L'abaissement de l'efficacité inhibitrice peut être du à la dissolution des molécules organiques ou les complexes formés sur la surface de l'acier provoquant ainsi un affaiblissement de la résistance à la corrosion de l'acier [9].

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

Il est signalé que le mécanisme d'inhibition de la corrosion au moyen des composés organiques est à chercher au voisinage de l'interface Métal/solution, en effet l'action des inhibiteurs est fortement lie à leurs adsorption à la surface de l'acier, cette dernière existe sous plusieurs façons à savoir ; 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

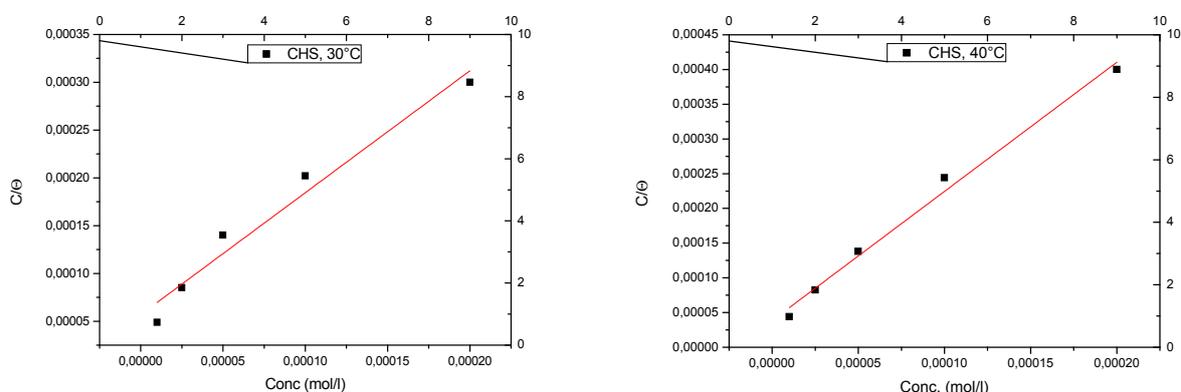
phénomène d'adsorption peut être mis en œuvre par l'étude des isothermes d'adsorption ou par les méthodes d'analyse de surface spécifique telle que le MEB ou XPS [10]. Cependant, l'efficacité inhibitrice est dépende de la quantité adsorbée des inhibiteurs à la surface de l'acier. Cette quantité est varié en fonction de la concentration des inhibiteurs est donnée par l'isotherme d'adsorption de Langmuir qui donne la variation de la quantité adsorbée en fonction de la concentration des inhibiteurs en supposant la formation d'une monocouche à la surface de l'électrode [11-13].

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

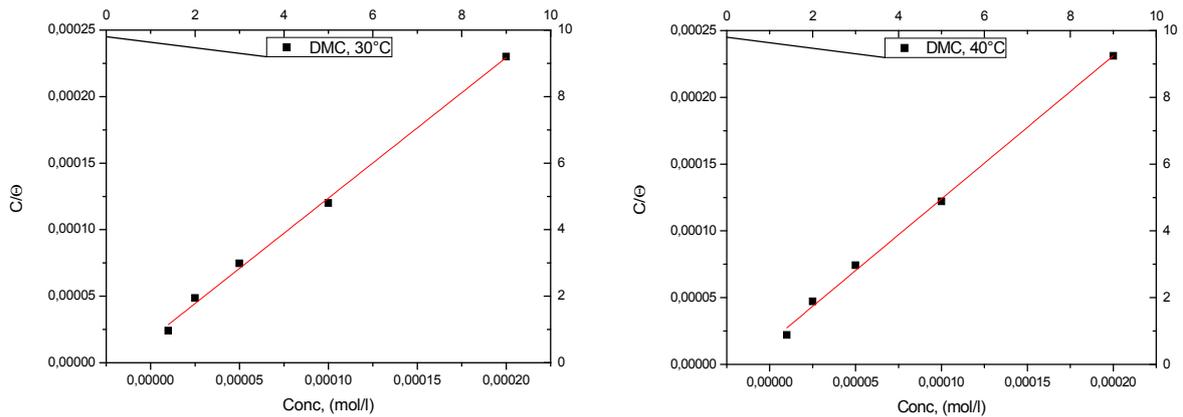
$$\theta = \frac{KC}{KC + 1} \quad (3)$$

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 :

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

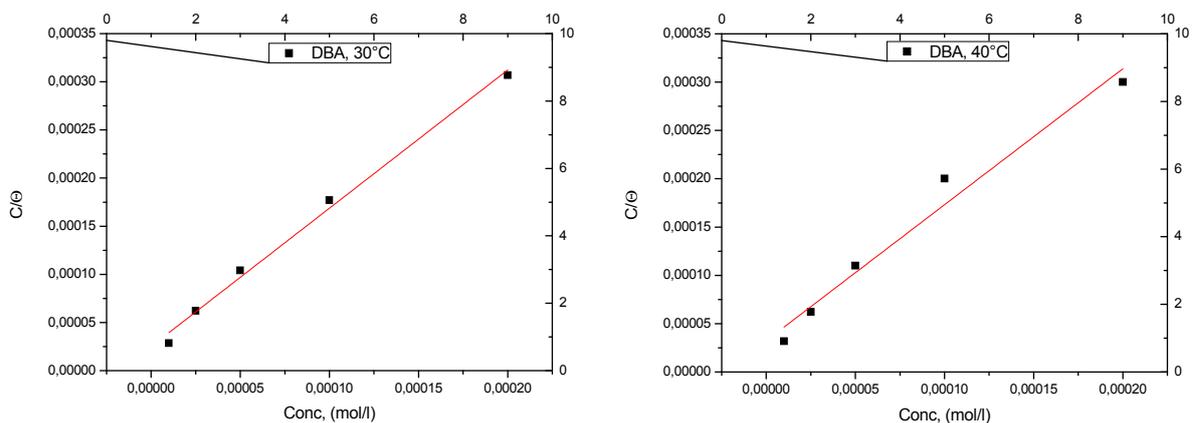


**Figure. III.3. Modèle de l'isotherme d'adsorption de Langmuir de l'acier doux dans HClM à différentes concentrations en CHS à T= 30°C et 40°C**

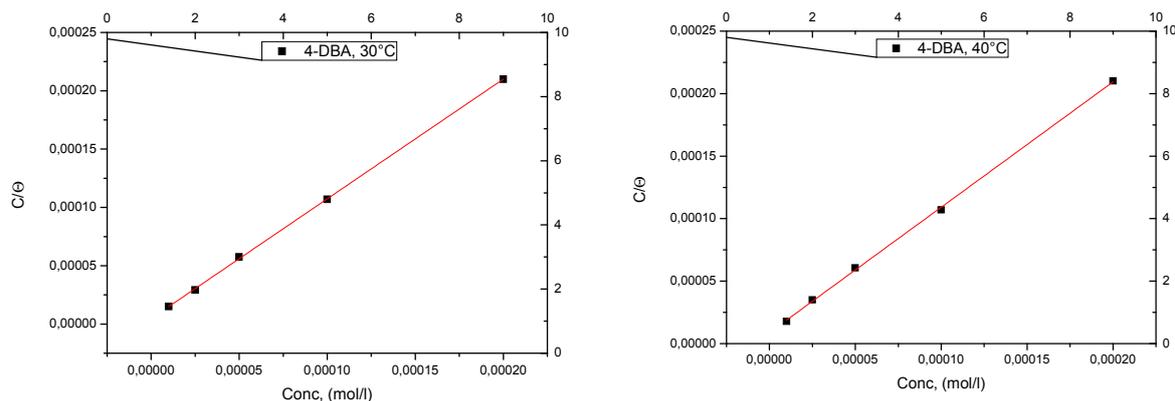


**Figure. III.4.** Modèle de l'isotherme d'adsorption de Langmuir de l'acier doux dans HCl 1M à différentes concentrations en DMC à T= 30°C et 40°C

La figure III.3,4 montre que la variation du rapport  $\frac{C}{e}$  en fonction de la concentration en inhibiteur est linéaire à T=30 et 40°C avec des valeurs de pente proche au égale 1 indiquant que l'adsorption du CMS et DMC 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 monocouche et l'absence des interactions entre les molécules elles même [13].



**Figure. III.5.** Modèle de l'isotherme d'adsorption de Langmuir de l'acier doux dans HCl 1M à différentes concentrations en DBA à T= 30°C et 40°C



**Figure. III.6.** Modèle de l'isotherme d'adsorption de Langmuir de l'acier doux dans HCl 1M à différentes concentrations en 4-DBA à  $T= 30^{\circ}\text{C}$  et  $40^{\circ}\text{C}$

D'après les figures III.5,6 on remarque que le tracé  $\frac{C}{e}$  en fonction de la concentration des différents inhibiteurs se présente sous forme d'une droite linéaire dans les températures utilisées 30 et  $40^{\circ}\text{C}$  avec des valeurs de pente proche au égale 1, indiquant que l'adsorption des molécules de la chalcones sur la surface de l'acier en milieu HCl 1M est parfaitement suit l'isotherme d'adsorption de Langmuir montre et la formation d'une monocouche en absence des interactions entre les molécules elles même [13]. Nous avons aussi constaté que dans le cas de CHS et DBA les valeurs de la pente sont respectivement; 1.27, 1.43 à  $30^{\circ}\text{C}$  et 1.86, 1.40 à  $40^{\circ}\text{C}$ . Ces résultats indique qu'il y a certaine déviation sur l'isotherme d'adsorption de Langmuir qui du probablement à la formation de plusieurs couche sur la surface de l'acier.

Le Tableau. III.3 rassemble les coefficients de corrélation utilisée pour choisir l'isotherme convenable. Les valeurs de  $K$  ont été calculées pour accéder aux valeurs de l'énergie libre standard d'adsorption ( $G_{ads}$ ) en utilisant l'équation suivante :

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

La valeur 55,5 est la concentration de l'eau en solution ( $\text{mol.l}^{-1}$ ) [14]. Les valeurs de ( $G_{ads}^{\circ}$ ) en  $\text{kJ/mole}$  sont regroupées dans le tableau. III.5.

**Tableau. III.5. Valeurs des paramètres d'adsorption de l'acier doux dans HCl1M à T= 30, 40°C.**

INH	CHS		DMC		DBA		4-DBA	
	303K	313K	303K	313K	303K	313K	303K	313K
<b>K</b>	1,7.10 <sup>4</sup>	2,6. 10 <sup>4</sup>	5,5. 10 <sup>4</sup>	6,02. 10 <sup>4</sup>	4,0. 10 <sup>4</sup>	3,08. 10 <sup>4</sup>	21,2. 10 <sup>4</sup>	11,3.10 <sup>4</sup>
<b>R<sup>2</sup></b>	0,98	0,99	0,99	0,99	0,99	0,98	0,99	0,99
<b>Pente</b>	1,27	1,85	1,05	1,07	1,43	1,40	1,02	1,00
<b>G<sub>ads</sub></b>	-35,10	-37,00	-37,60	-39,10	-36,80	-37,35	-41,02	-40,74

Les résultats **Tableau. III.5.** donnent des valeurs négatives de ( $G_{ads}$ ) indiquant la spontanéité du processus d'adsorption et la forte adsorption des inhibiteurs sur la surface de l'acier ainsi que [15]. On outre, les valeurs de l'enthalpie libre d'adsorptions obtenues sont autour de -35kJ/mol et -40kJ/ mol à 30°C et 40°C pour CHS, DMC, DBA et 4-DBA, respectivement, respectivement. Tels résultats, montrent que ces molécules sont adsorbées via le processus de chimisorption à la surface de l'acier par des liaisons de coordinations établir entre les électrons des systèmes conjugués des molécules et le fer. Les valeurs supérieures de ( $G_{ads}$ ) dans le cas de DMC et 4-DBA résultent probablement à la présence du groupement électro-donneur  $-N(CH)_3$  qui augmente l'action protectrice de ces composés [16-19].

### III. 3. Interprétation théorique de l'inhibition

L'étude de mécanisme d'inhibition de la corrosion des métaux par les molécules organiques est expliquée par leur adsorption à l'interface Métal/Solution. Cependant, les propriétés inhibitrices sont fortement liées au mécanisme d'interaction de ces molécules sur la surface des métaux. Leurs efficacités sont fortement corrélées à la structure électronique des molécules inhibitrices et des substrats [20-25]. Les méthodes de physico-chimie théoriques quantiques sont idéales pour l'étude de ces paramètres. Elles sont largement utilisées pour l'étude de la réactivité des molécules à l'état gazeux et l'étude de la topologie et de la structure électronique des systèmes molécule/substrat pour définir les modes d'adsorption et qualifier les types d'interactions a l'interface molécule/surface, afin d'analyser et de mieux contrôler leurs propriétés physico-chimiques [26,31].

Dans le but de donner un meilleur aperçu des résultats expérimentaux, différents paramètres quantiques à savoir :  $E_{HOMO}$  = l'énergie de la plus haute orbitale moléculaire occupée,  $E_{LUMO}$  = l'énergie de la première orbitale moléculaire inoccupée et le moment dipolaire ( $\mu$ ), l'écart énergétique entre  $HOMO-LUMO$  ( $E = E_{HOMO} - E_{LUMO}$ ) des molécules utilisées sont calculés pour trouver un lien entre la structures chimiques des inhibiteurs et leurs caractères anticorrosion.

Le tableau III. 4 donne Les paramètres chimiques quantiques calculés pour les composés CHS, DMC, DBA et 4-DBA.

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

**Tableau. III.6. Les paramètres chimiques quantiques calculés pour CHS, DMC, DBA et 4-DBA.**

$I_{nh}$	Mw	P (%)	E (totale)	$\mu$ (D)	$E_{HOMO}$ (eV)	$E_{LUMO}$ (eV)	E (eV)
CHS	208	<b>68,00</b>	-653,65	3,30	-0,20681	-0,11228	-0,09453
DMC	251	<b>87,82</b>	-787,55	7,29	-0,17468	-0,09509	-0,07959
DBA	243	<b>65,20</b>	-731,00	4,13	-0,20224	-0,1141	-0,08814
4-DBA	320	<b>95,65</b>	-998,80	7,36	-0,16392	-0,08717	-0,07675

L'analyse des résultats de **tableau III.6.** révèle que les valeurs de  $E$  de 4-DBA (95.65%) et DMC (87.82%) sont supérieures à celle du CHS et DBA en accord avec leurs pouvoir inhibiteur élevé, cela est expliqué par le fait que ces molécules 4-DBA et DMC peuvent

facilement transférer un ou plusieurs électrons du niveau HOMO aux orbitales « d » vacantes du fer favorise ainsi le partage d'électrons entre ces molécules et la surface du métal et renforcer la chimisorption a la surface de l'acier [32,33]. Il est intéressant de signaler que augmentation de la valeur du moment dipolaire indique une polarité élevée de composé et facilite l'interaction électrostatique (physisorption) entre le métal électriquement chargé et les ions ou les dipôles des composés organiques.

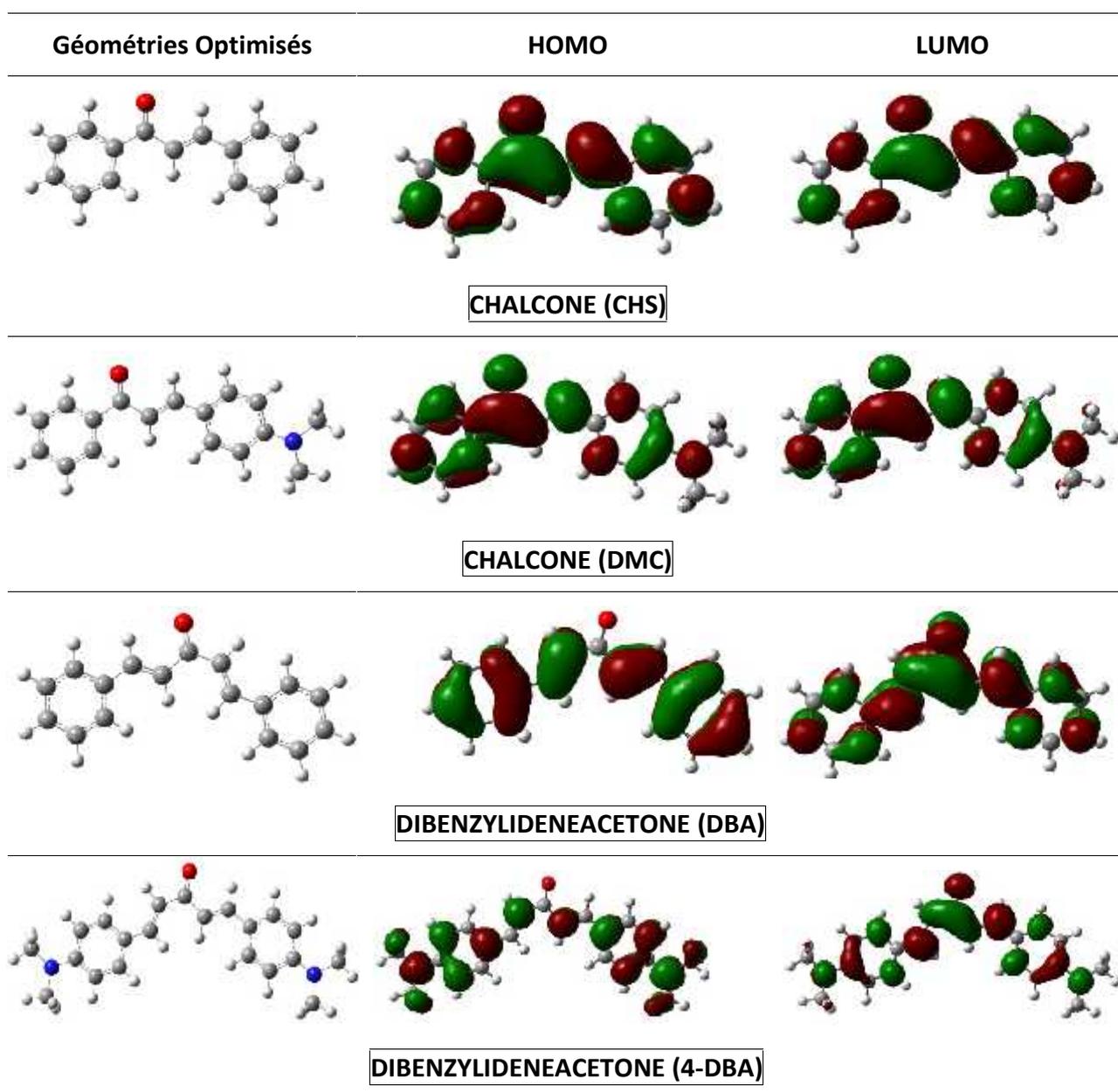


Figure.III.7. Répartition de la densité HOMO et LUMO des inhibiteurs CHS, DMC, DBA et 4-DBA

La distribution de la densité électronique HOMO et LUMO des molécules sont représentée dans la figure. III.7. On constate ainsi que pour toutes les molécules inhibitrices,

la densité électronique HOMO est reparti sur les systèmes conjuguais. Cependant, le pouvoir inhibiteur élevé de 4-DBA peut être expliqué par la présence de deux substituants  $-N(CH_3)_2$  et à la présence d'une double liaison supplémentaire favorise le partage d'électrons (chimisorption) entre ce composé et la surface métallique. On outre le groupement électro-donneur diméthylamino  $-N(CH_3)_2$  dans le DMC et 4-DBA fait renforcer l'adsorption via des interactions donneur-accepteur entre ces molécules est le fer [34-37].

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

La synthèse des composés biodégradables et écologiques tel que les dérivés de chalcone et benzylidène acétone et leurs utilisation comme inhibiteur de la corrosion de l'acier dans HCl 1M à montrer la forte adsorption de ces composés à l'interface et confirmer la performance de cette classe de composé vis-à-vis la corrosion de l'acier doux en milieu HCl 1M. En effet, nous avons constaté que :

- Le CHS, DMC, DBA et 4-DBA 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 inhibiteurs.
- Le 4-DBA est plus efficace dans le HCl. Ceci peut être résulté à l'introduction d'un groupement  $-N(CH_3)_2$  électro-donneurs dans la structure du 4-DBA, augmente ainsi l'adsorption de ce dernier sur l'acier sous étude.
- Les paramètres thermodynamiques calculés montrent un double aspect d'adsorption (chimisorption et physisorption) des molécules sur la surface métallique.
- L'adsorption des chalcones et benzylidène acétone sont obéit à l'isotherme d'adsorption de Langmuir.
- Les calculs de la chimie quantiques sont en bon accord avec les résultats expérimentaux et révèlent que les molécules sont adsorbées à la surface selon le processus donneur-accepteur en diminuant ainsi la vitesse de corrosion.

## REFERENCES

- [1] D. Vuluga, J. Legros, B. Crousse, D. Bonnet Delpon, *Green Chem.*, **2009**, *11*, 156.
- [2] J.-W. Xie, Z. Wang, W.-J. Yang, L.-C. Kong, D.-C. Xu, *Org. Biomol. Chem.*, **2009**, *7*, 4352.
- [3] A. M. Gonzalez-Nogal, M. Calle, P. Cuadrado, R. Valero, *Tetrahedron*, **2007**, *63*, 224.
- [4] Dhar, **1981**, Rani, **1986**, Babber, **1987**.
- [5] Dhar, **1959**.
- [6] S. Kertit, B. Hammouti, *Appl. Surf. Sci.*, **93** (1996) 59–66.
- [7] T. P. Zhao, G.N. Mu, *Corros. Sci.*, **41** (1999) 1937–1944.
- [8] H. B. Ouici, O. Benali, A. Guendouzi, *ResChemIntermed.*, DOI 10.1007/s11164-016-2520-0 (2016).
- [9] J. Crousier, C. Antonione, Y. Massiani, J.P. Crousier, *Mat. Chem.*, **7** (1982) 587.
- [10] E. Khamis, *Corrosion.*, **6** (1990) 46.
- [11] E.A. Noor, A.H. Al-Moubaraki, *Mater. Chem. Phys.*, **110**(2008) 145–154.
- [12] F. Bentiss, C. Jama, B. Mernari, H. El Attari, L. El Kadi, M. Lebrini, M. Traisnel, M. Lagrenee, *Corros. Sci.*, **51**(2009) 1628–1635.
- [13] M.B. Valcarce, M. Vazquez, *Mater. Chem. Phys.*, **115**(2009) 313–321.
- [14] J. Flis, T. Zakroczymski, *J. Electrochem. Soc.*, **143** (1996) 2458 .
- [15] W. Durnie, R.D. Marco, A. Jefferson, B. Kinsella, *J. Electrochem. Soc.*, **146** (1999) 1751.
- [16] O. Benali, L. Larabi, M. Traisnel , L. Gengenbre, Y. Harek, *Appl. Surf. Sci.*, **253** (2007) 6130.
- [17] M. Dahmani, A. Et-Touhami, S.S. Al-Deyab , B. Hammouti, A. Bouyanzer, *Int. J. Electrochem. Sci.*, **5** (2010) 1060.
- [18] A.H. Mehaute, G. Greppey, *Solid State Ionics.*, **17** (1989) 910.
- [19] G. Reinhard, U. Rammet, 6th European Symposium on Corrosion Inhibitors, Ann. Univ. Ferrara, Italy., **831** (1985).
- [20] J. Vosta, J. Eliasek, *Corros. Sci.*, **11** (1971) 223.
- [21] J. Vosta, J. Eliasek, P. Knizek, *Corrosion.*, **32** (1976) 183.
- [22] B.M. Larkin, I.L. Rosenfeld, *Protections of Metals.*, **12** (1976) 235.
- [23] Z.S. Smialowska, M. Kaminski, *Corros. Sci.*, **13** (1973) 1.
- [24] A. Akimaya, k. Nobe, *J. Electrochem. Soc.*, **117** (1970) 999.
- [25] F.M. Donahue, K. Nobe, *J. Electrochem. Soc.*, **112** (1966) 886.
- [26] F.M. Donahue, K. Nobe, *J. Electrochem. Soc.*, **114** (1967) 1012.

- [27] C. Hansch, A. Leo, Exploring QSAR : Fundamentals and Applications in Chemistry and Biology, American Chemical Society, Washington, DC (1995).
- [28] W.R. Purcell, G. E. Bass, J.M. Clayton, Strategy of Drug Design : A Guide to Biological Activity, New York, NY : John Willey & Sons, **120** (1973).
- [29] T.Ban, T. Fujita, *J. Med. Chem.*, **12**, 353 (1969).
- [30] F.B. Growcock, *Corrosion*, **45** (1989) 1003.
- [31] S.M. Free, J.W. Wilson, *J. Med. Chem.*, **7** (1964) 395.
- [32] B. Omar, L. Larabi, M. Traisnel , L. Gengenbre, Y. Harek, *Appl. Surf. Sci.*, **253** (2007) 6130.
- [33] H.F. Finley, N. Hackerman, *J. Electrochem. Soc.*, **107** (1960) 259.
- [34] N. Khalil, *Electrochim. Acta.*, **48** (2003) 2635.
- [35] G. Bereket, E. Hur, C. Ogretir, *J. Mol. Struct. (Theochem)*., **578** (2002) 79.
- [36] K.F. Khaled, K. Babic-samaradzija, N. Hackerman, *Electrochim. Acta.*, **50** (2005) 2515.
- [37] K. F. Khaled, K. Babic-samaradzija, N. Hackerman, *Appl. Surf. Sci.*, **240** (2005) 327.

## **Conclusion générale**

## **Conclusion générale**

Ce travail s'articule autour de trois chapitres principaux :

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 des composés de chalcone et dibenzylidène, à savoir, 1,3-diphénylprop-2-ène-1-one (Chalcone simple) **CHS**, 3-(4-(diméthylamino)phényl)-1-phénylpro-2-en-1-one (4-iméthylaminochalcone) **DMC**, 1,5-diphénylpent-1,4-diene-3-one (dibenzylidèneacétone) **DBA** et 1,5-bis(4-(diméthylamino)phényl)penta-1,4-dien-3-one (4-diméthylaminodibenzylidène) **4-DBA**. La réaction de **Claisen-Schmidt** a été employée pour accéder aux chalcones. Cette méthode permettant l'obtention des produits de bonne pureté avec des rendements similaires voir élever à ceux trouvés dans la littérature.

L'étude de l'efficacité inhibitrice des composés sur la corrosion de l'acier dans le HCl 1 M a fait l'objet du troisième chapitre. En effet, les mesures de perte de masse nous permettent d'étudier l'influence de la concentration et la température sur l'évolution du pouvoir protecteur des inhibiteurs. Les résultats de cette étude est complété par une étude théorique afin de trouver un lien entre les l'efficacité inhibitrice et les paramètres structuraux des molécules utilisées.

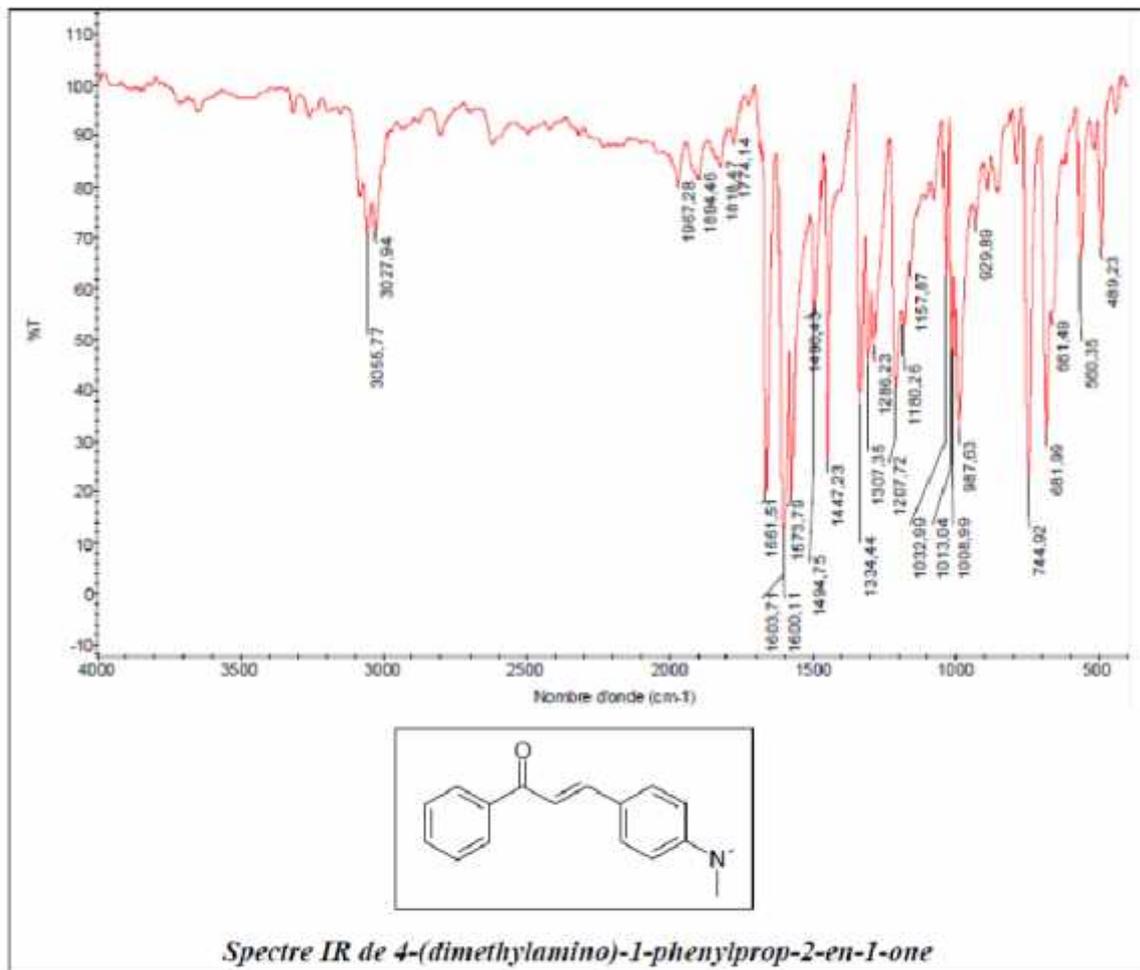
Les résultats obtenus sur l'influence de la concentration révèlent qu'un maximum d'efficacité est obtenu pour une concentration de ( $2.10^{-4}M$ ), avec un pourcentage de (68.00%, 87.82, 65.20 et 95.65%) pour le (**CHS**), (**DMC**) et (**DBA**) et (**4-DBA**), respectivement. Les résultats montrés que cette augmentation du pouvoir inhibiteur s'accompagne d'une diminution de la vitesse de corrosion lorsqu'on augmente la concentration des inhibiteurs.

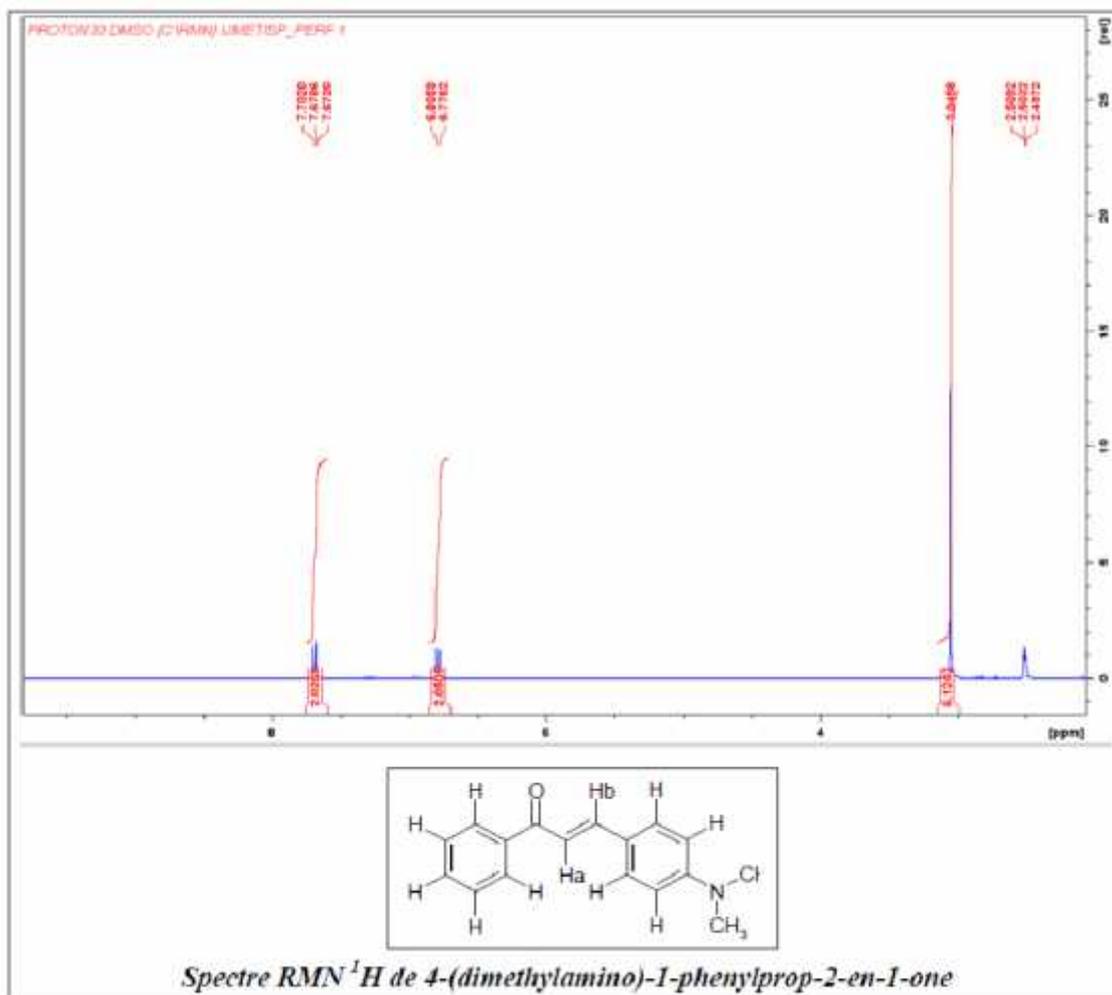
L'étude de l'effet de la température à 40°C indique que l'augmentation de la température se traduit par une légère diminution dans le taux diminution des inhibiteurs. Cette diminution est plus marquer dans le cas 4-DBA pour les différentes concentrations qui reste encore le meilleur inhibiteur avec un taux égal à ( $95.65$  à  $2.10^{-4}M$ ).

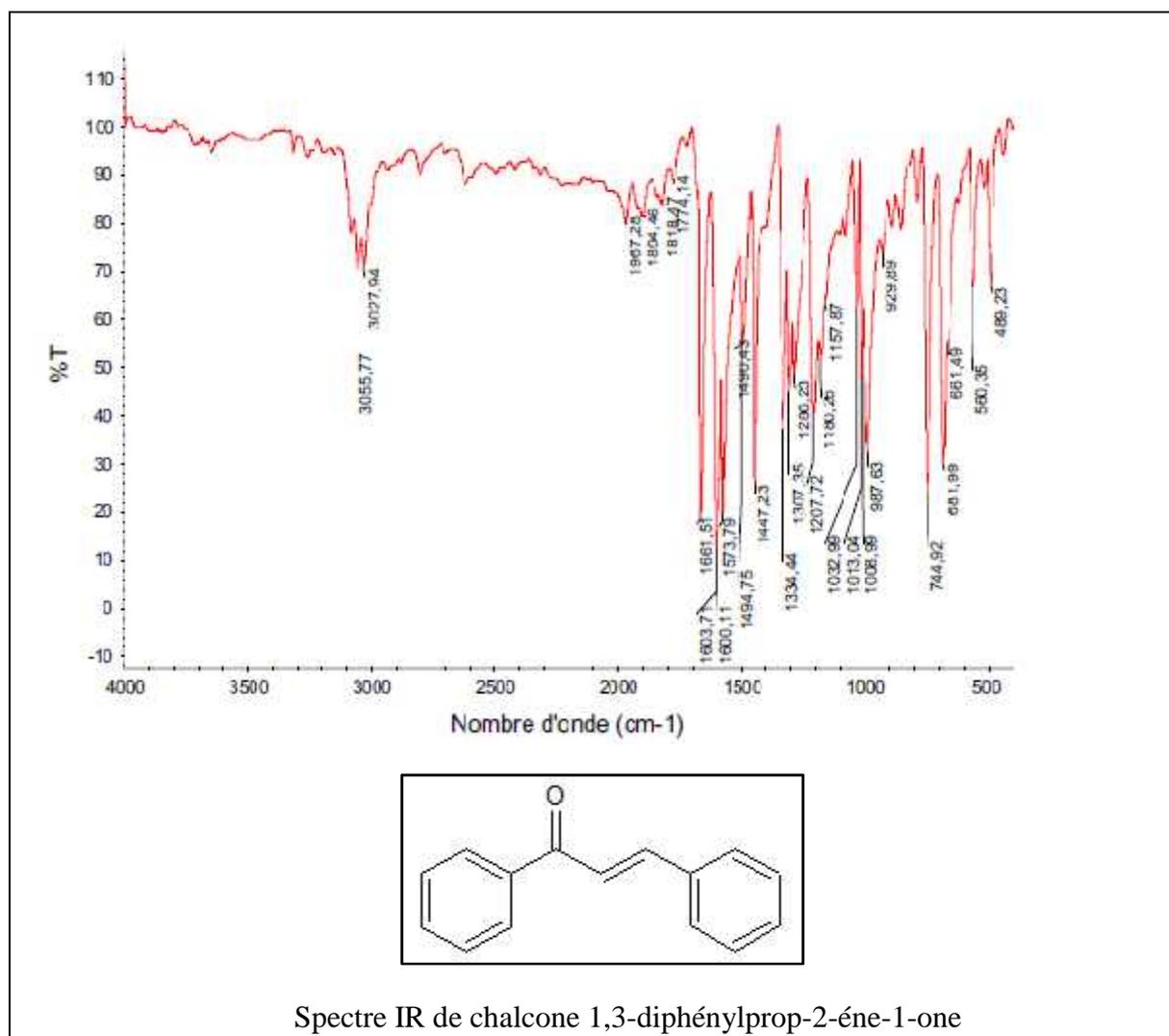
Le tracé du rapport de  $C/\theta$  en fonction de la concentration a montré que l'adsorption des inhibiteurs obéit à l'isotherme d'adsorption de Langmuir. L'étude théorique révèle que l'action inhibitrice est fortement dépende de la structure des inhibiteurs, cela montre que la

molécule ayant des groupements fonctionnelles ou hétéroatomes en plus, est celui qu'a une efficacité élevée en accord avec l'étude expérimentale.

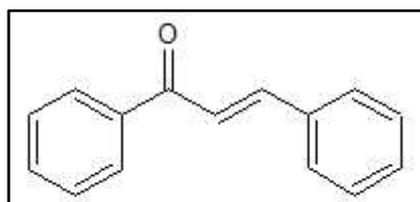
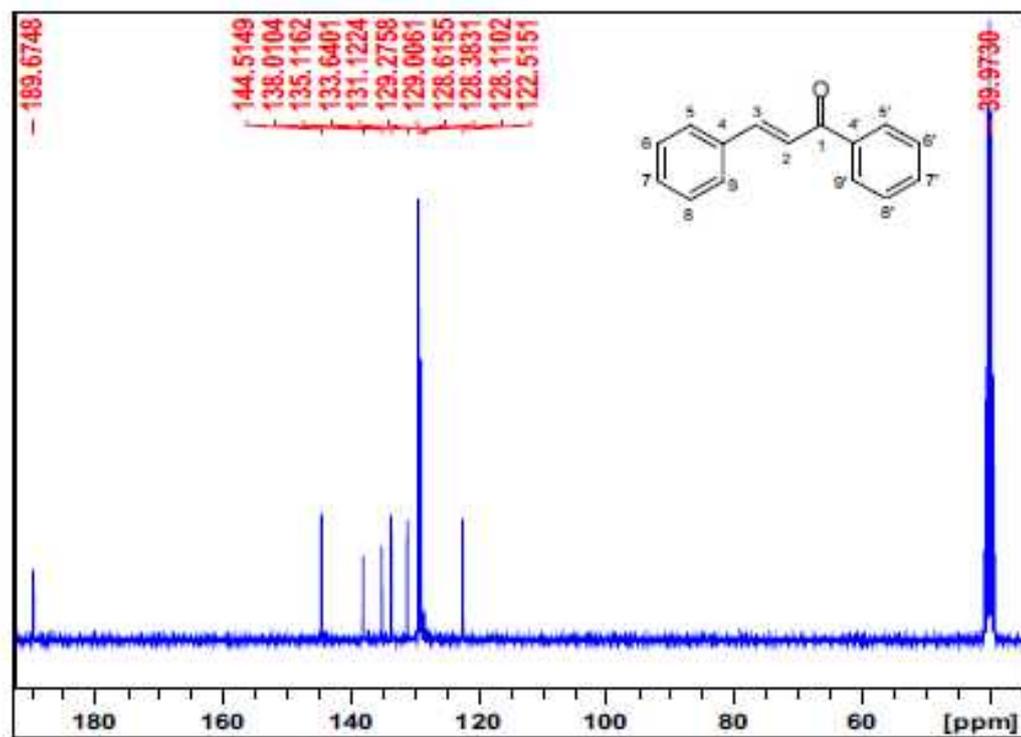
*ANNEXE*

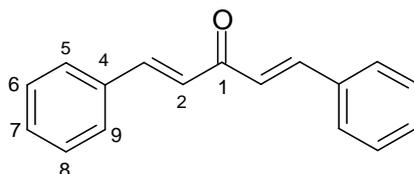
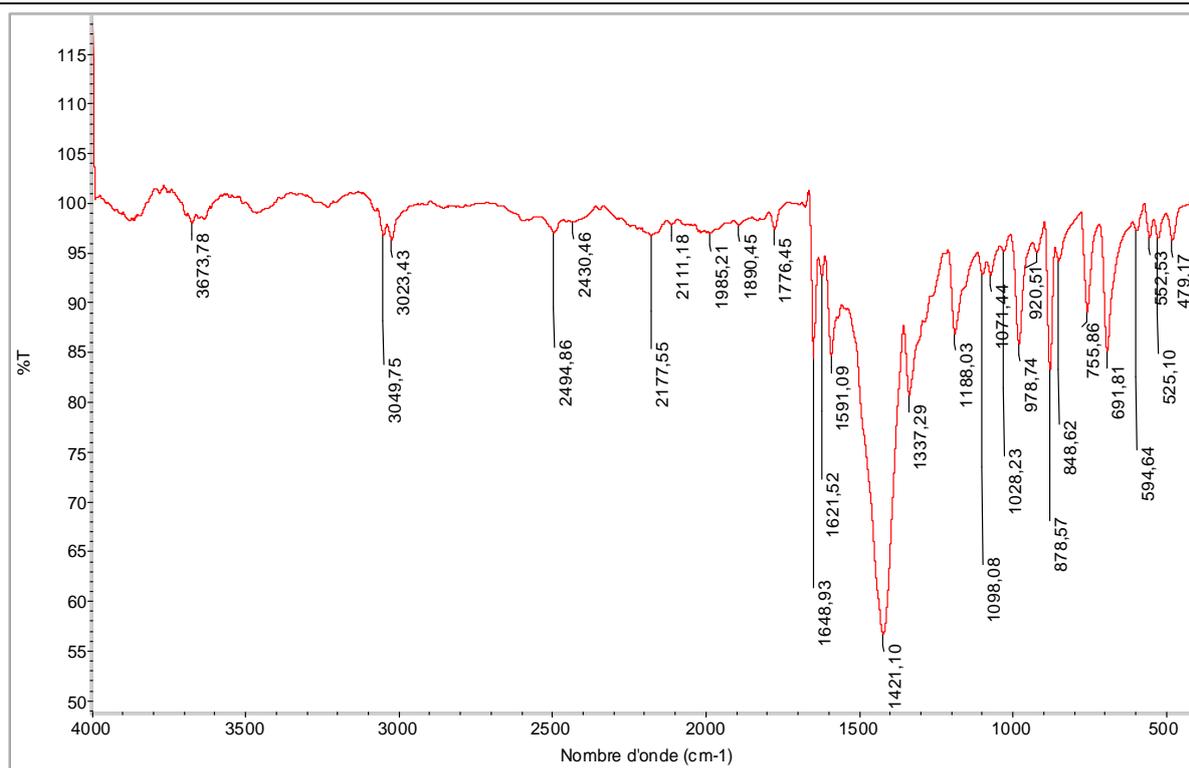




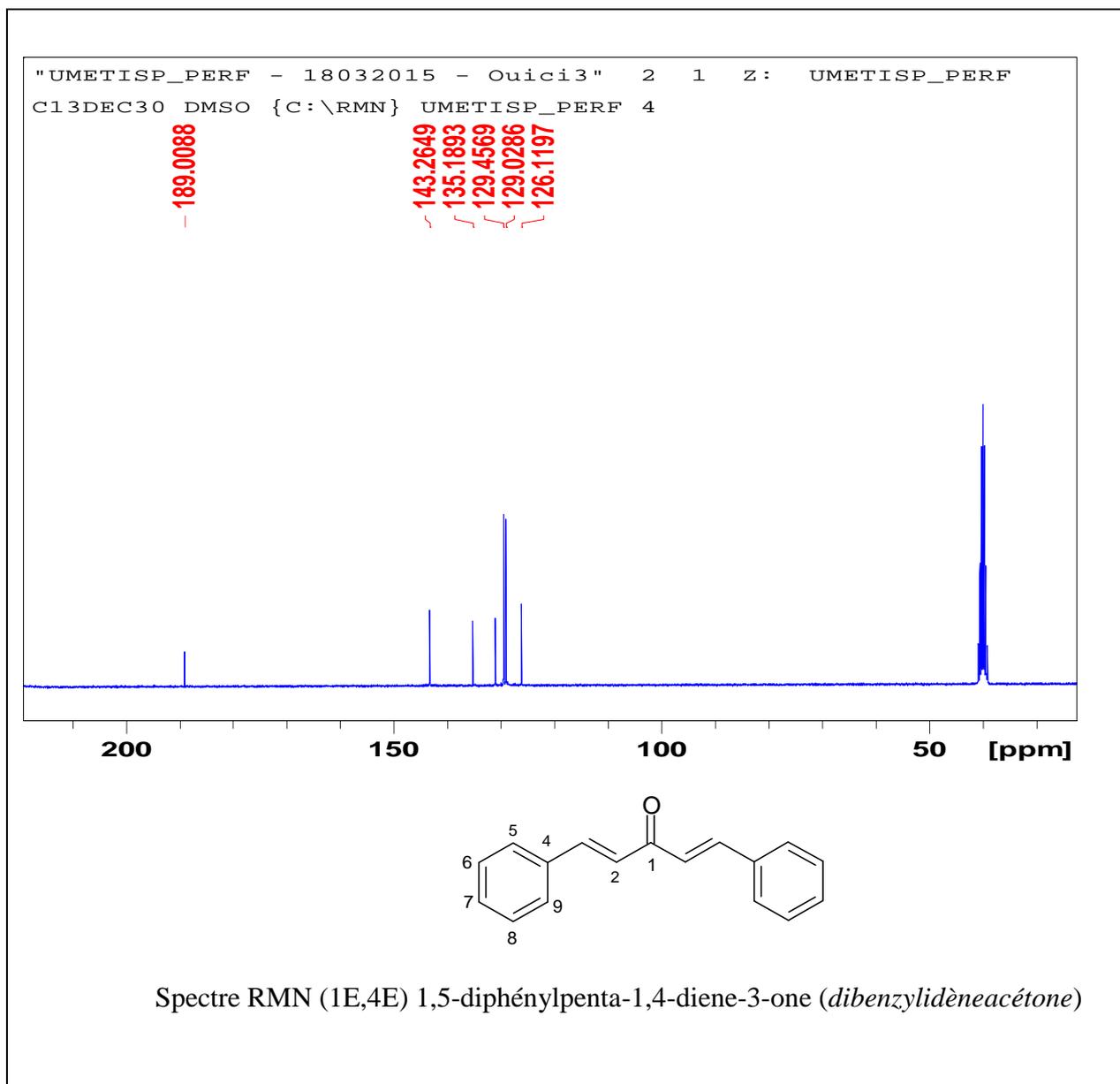




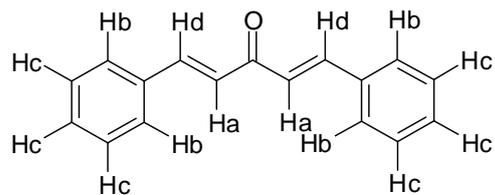
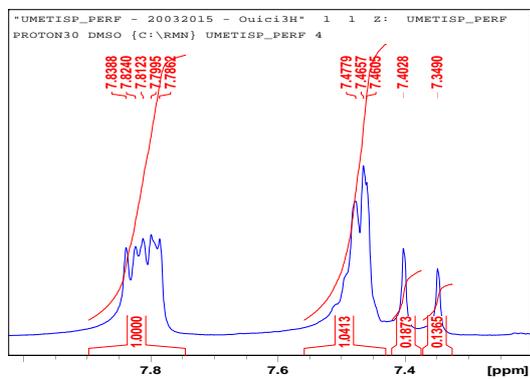
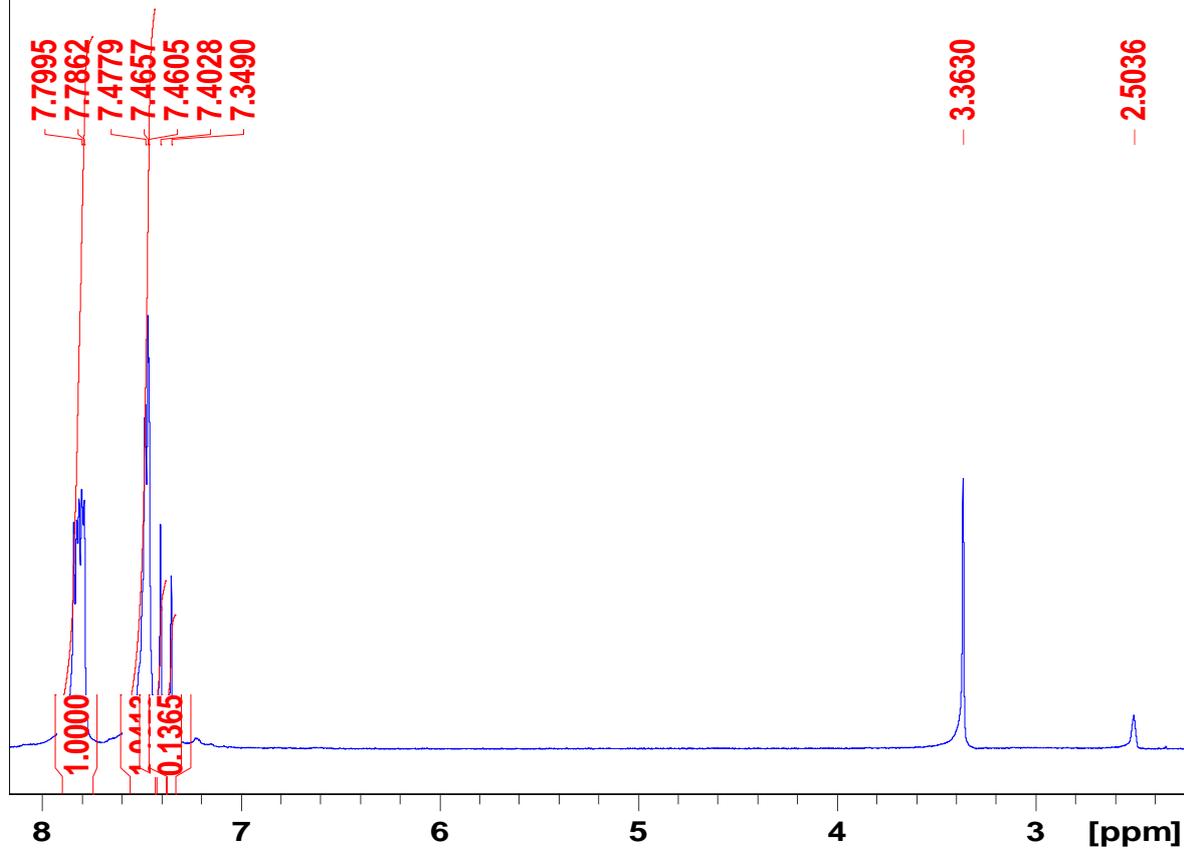
Spectre RMN  $^{13}\text{C}$  de chalcone 1,3-diphénylprop-2-ène-1-one



Spectre IR( 1E,4E) 1,5-diphénylpenta-1,4-diene-3-one (*dibenzylidèneacétone*)



"UMETISP\_PERF - 20032015 - Ouici3H" 1 1 Z: UMETISP\_PERF  
 PROTON30 DMSO {C:\RMN} UMETISP\_PERF 4



RMN  $^{13}\text{C}$ (1E,4E) 1,5-diphénylpenta-1,4-diene-3-one (*dibenzylidèneacétone*)

