

## **Introduction générale**

La corrosion 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 économiques.

En matière de protection, l'utilisation des inhibiteurs de corrosion constituent un moyen à part entière de protection contre la corrosion des métaux et alliages. Un inhibiteur est un composé chimique que l'on ajoute, en faible quantité au milieu pour diminuer la vitesse de corrosion des matériaux. Il peut être destiné soit à une protection permanente de la pièce (l'installation requiert alors une attention scrupuleuse), soit à une protection provisoire, 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 appartiennent à 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 suffisante 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 éocompatibles 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, stables à hautes températures (200-300 °C) et résistantes 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.

L'utilisation des composés organiques, comme d'inhibiteurs de corrosion, est une thématique de recherche en développement si on se fie au nombre de publications sortant

chaque année. En effet, les composés hétérocycliques contiennent des hétéroatomes tel que l'azote, soufre et l'oxygène sont avérés les meilleurs inhibiteurs de la corrosion de l'acier dans les milieux acides. Par ailleurs, les essais réalisés sur l'étude des propriétés inhibitrice de la corrosion sur les hétérocycles de type pyrazoles, triazoles, thiadiazole, oxadiazole et autres sont donné jusque là des résultats prometteurs. L'importance de ce domaine de recherche est principalement lié au fait que ces composés peuvent se substituer aux produits toxiques condamnées par les directives européennes car écologiquement inacceptables. Donc, c'est dans ce sens de la recherche que l'on peut situer notre travail à savoir, la synthèse de nouveaux dérivés de chalcone et pyrazole inhibiteurs de la corrosion de l'acier CX38 en milieu acide.

Le présent travail porte sur la synthèse et l'étude de l'action inhibitrice de la corrosion de quelques dérivés de chalcone et pyrazole. Le pouvoir inhibiteur a été évaluée mis en point en fait intervenir la méthode gravimétrique ou encore la perte de masse. Cette dernière nous a permet de suivre l'évolution de l'efficacité inhibitrice des composés testés en étudiant l'effet de la concentration ainsi que l'influence de la température sur le comportement des inhibiteurs dans le milieu agressif à savoir le HCl 1M. en outre, l'effet du temps d'immersion a également été étudié dans le but de savoir la résistance de la couche inhibiteur sur l'acier pendant une longue durée en effectuant des mesures gravimétrique dans un intervalle de temps allant de 60min à 1440min.

Dans son ensemble notre travail, subdivise en trois chapitres :

Le premier chapitre constitue une approche bibliographique sur la corrosion, les méthodes de protection et les différentes techniques d'évaluation de la corrosion dans le milieu acide.

Le deuxième chapitre décrit les différentes méthodes permettant la préparation des dérivés de chalcones et les hétérocycles pyrazoliques avec des exemples typiques. La stratégie de synthèse utilisée ainsi que la caractérisation des différents composés est donnée dans ce chapitre.

Le troisième chapitre a été consacré aux résultats des testes gravimétriques de l'inhibition de la corrosion de l'acier dans le HCl 1M par les composés synthétisés. Les discussions et les interprétations sont aussi rapportées dans ce chapitre.

## **ABSTRACT:**

Two chalcone derivatives and pyrazole heterocyclic were synthesized by Claisen-Schmidt reaction and cyclocondensation of chalcone with thiosemicarbazide respectively. The structure of synthesized organic compounds namely, 4-diméthylaminochalcone (**DMC**), le 4-diméthylaminodibenzylidène (**DAB**) and the 5-(4-(diméthylamino)phényl)-3-(4-(diméthylamino)styryl)-4,5-dihydro-1H-pyrazole-1-carbothioamide (**DMP**). The structure of target compounds was confirmed by infrared IR,  $^1\text{H}$  NMR and  $^{13}\text{C}$  NMR spectra. The surface activity of these compounds showed their tendency towards adsorption at the interface. The prepared compounds were evaluated as corrosion inhibitors for **C38** steel in 1M HCl solution using gravimetric method. These measurements indicate that the inhibition efficiency of compounds increased with concentration inhibitor, whereas the latter decreased with temperature. The adsorption of the inhibitors on the steel surface obeyed Langmuir adsorption isotherm and the calculated  $UG_{\text{ads}}$  values of the synthesized inhibitors suggested that the adsorption of these compounds involves two types of interaction, chemisorption and physisorption. The results of the corrosion inhibition using different organic compounds showed that the **DAB** is more effective than the **DMC** and **DMP** in 1M HCl medium.

**Keywords:** *Corrosion, Inhibitor, Pyrazole, Chalcone, C38 steel.*

## **RESUME:**

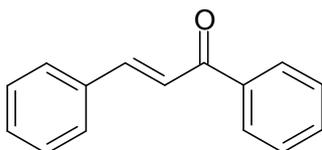
Deux dérivés de chalcone et un hétérocyclique pyrazole ont été synthétisés par la réaction de Claisen-Schmidt et cyclocondensation de chalcone avec le thiosemicarbazide, respectivement. La structure des composés organiques synthétisés à savoir, le 4-diméthylaminochalcone (**DMC**), le 4-diméthylaminodibenzylidène (**DAB**) et le 5-(4-(diméthylamino) phényl) -3-(4-(diméthylamino) styryl) -4,5-dihydro-1H-pyrazole-1-carbothioamide (**DMP**). La structure des composés cibles a été confirmée par spectroscopie infrarouge IR, RMN  $^1\text{H}$  et RMN  $^{13}\text{C}$ . L'activité de ces composés a montré leur tendance à l'adsorption à interface. Les composés préparés ont été évalués comme inhibiteurs de corrosion pour l'acier **C38** dans une solution de HCl 1 M en utilisant la méthode gravimétrique. Ces mesures indiquent que l'efficacité d'inhibition de composés augmente avec la concentration de l'inhibiteur, tandis que celle-ci diminue avec la température. L'adsorption des inhibiteurs sur la surface de l'acier obéit à isotherme d'adsorption de Langmuir et les valeurs calculées de  $UG_{\text{ads}}$  des inhibiteurs a suggérées que l'adsorption de ces composés implique deux types d'interaction, chimisorption et physisorption. Les résultats de l'inhibition de la corrosion en utilisant différents composés organiques ont montré que la **DAB** est plus efficace que le **DMC** et **DMP** en milieu HCl 1M.

**Mots clés:** *corrosion, Inhibiteur, pyrazole, chalcone, acier C38.*

## II. 1 Chalcones

### II. 1. 1 Généralités

Les chalcones (**1**) sont des énonces aromatiques qui appartiennent à la famille des flavonoïdes, elles peuvent exister sous forme de deux stéréo-isomères *Z* et *E*, dont les stéréo-isomères *E* sont les plus abondantes, Les chalcones ont des propriétés biologiques importantes telles que les activités: antibactérienne, antifongicide, antitumorale et anti-inflammatoire, de plus, elles sont des précurseurs dans la synthèse des flavonoïdes comme indiqué dans le schéma ci-dessus,



1

Figure II. 1 Structure générale d'une chalcone

### II. 1. 2 Exemples de quelques chalcones biologiquement actives

Les chalcones peuvent se diviser en deux types, les chalcones naturelles et celles synthétiques. Par exemple, des chalcones (**2**, **3** et **4**) naturelles possédant des activités antioxydantes ont été isolées de la plante *Glycyrrhiza inflata* (Figure II. 2) [1].

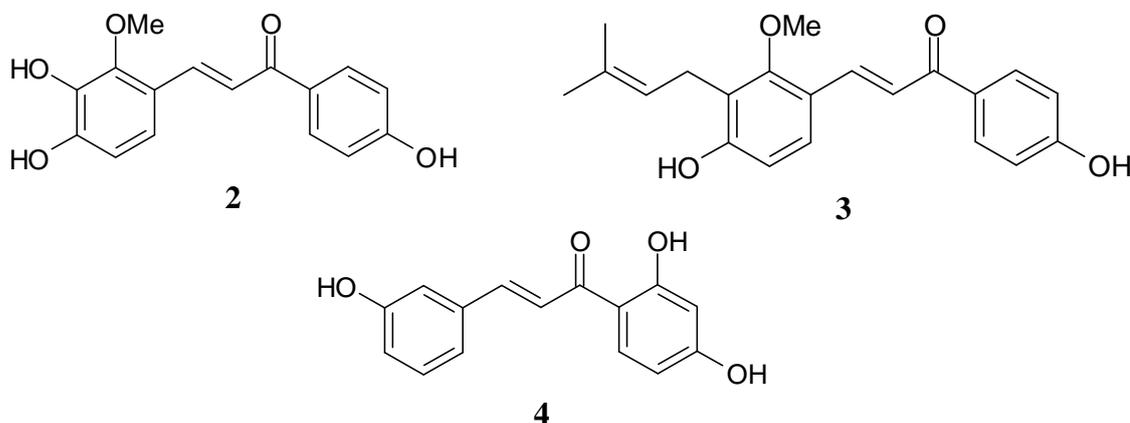


Figure II. 2 Différentes chalcones antioxydante isolées à partir de *Glycyrrhiza inflata*

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

antileishmanierue et le 2-acétylpyridinechalcone **7** qui possède une activité antimicrobienne [6-7] (Figure II. 3).

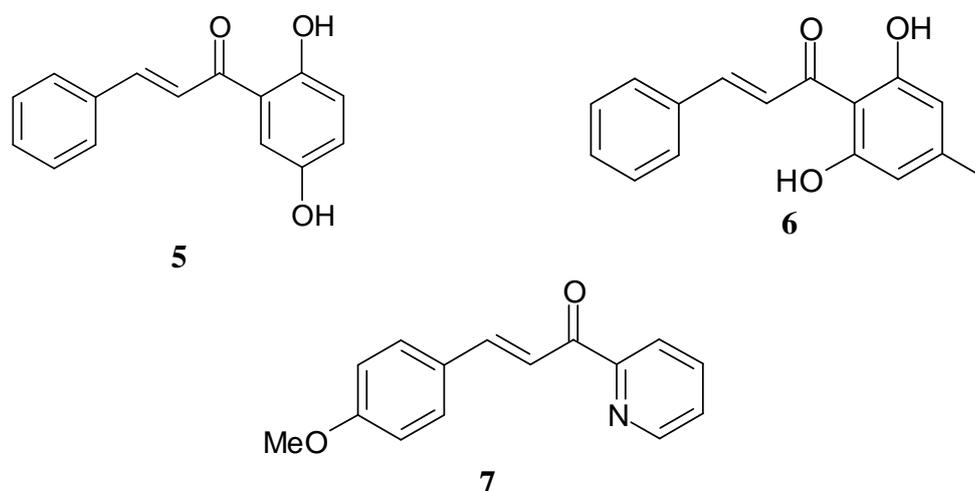


Figure II. 3 Structures de chalcones synthétiques biologiquement actives

Il est à noter que plusieurs chalcones naturelles et synthétiques ont démontré des activités antioxydants [8].

### II. 1. 3 Méthodes de synthèse des chalcones

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

En 1881, des chalcones ont été synthétisées par Claisen et Schmidt [9]. Différentes synthèses de chalcones ont été basées sur la réaction de condensation aldolique utilisant des dérivés d'acétophénones **8** et **9** et de benzaldéhyde avec des conditions variées [10]. Les chalcones **10** et **11** ont été obtenues selon deux méthodes de catalyse différentes (Schéma II. 4 et Schéma II.5) [11, 3].

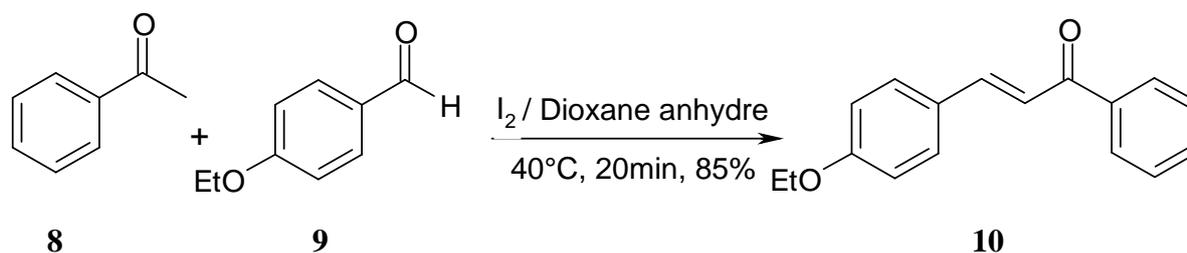


Schéma II. 4 Synthèse de chalcone catalysée par l'iode

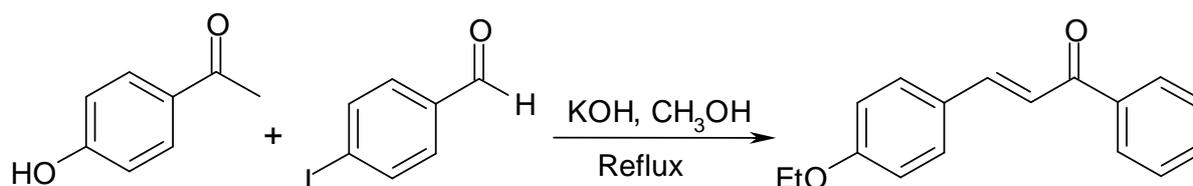


Schéma II. 5 Formation de chalcone catalysée par une base (KOH)

### II. 1. 3. 2 Réaction de Suzuki

La réaction de Suzuki a été utilisée pour la synthèse des chalcones [12]. L'acide phénylboronique **12** a réagi avec le chlorure de cinnamoyl **13** pour donner la chalcone **14**. (Schéma II. 6). La majorité des rendements obtenus en utilisant cette méthode de synthèse ont été faibles.

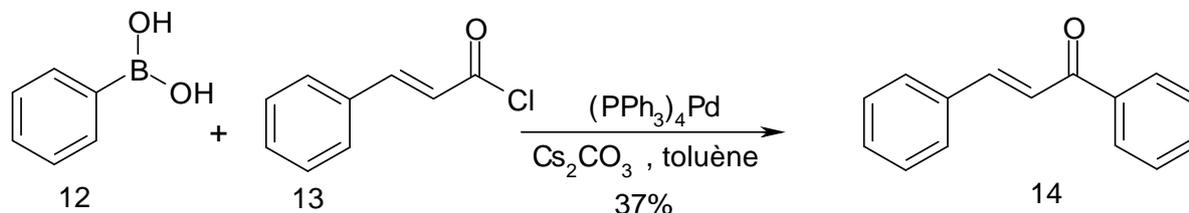


Schéma II. 6 Formation d'une chalcone via une réaction de Suzuki

### II. 1. 3. 3 Réaction de Sonogashira

Des chalcones ont été synthétisées en utilisant la réaction de *Sonogashira*, suivie par une 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  $[\text{PdCl}(\text{PPh}_3)_2]$  et  $\text{CuI}$  pour donner naissance à une chalcone **17** (Schéma II. 7) [13].

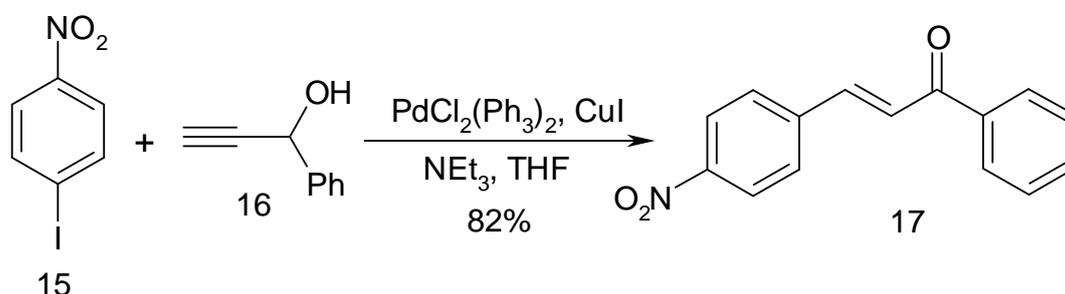


Schéma II. 7 Formation d'une chalcone via une réaction de Sonogashira

### II. 1. 3. 4 Réaction de Wittig-Horner

La réaction de *Wittig-Horner* a été utilisée comme alternative pour synthétiser des chalcones. Par exemple, l'acétophénone **18** a réagi avec un 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. 8) [14].

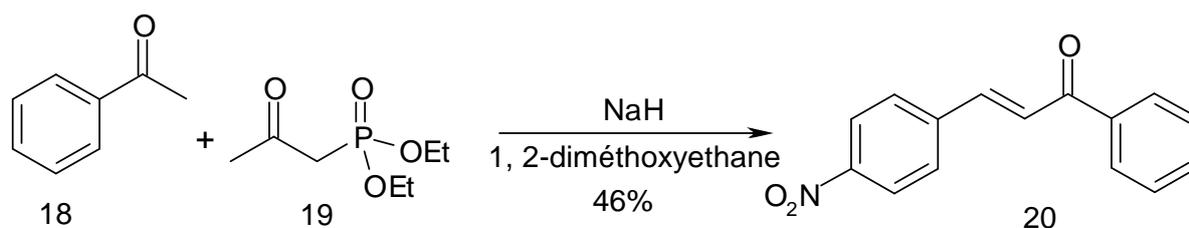


Schéma II. 8 Formation d'une chalcone via une réaction de Wittig

### II. 1. 3. 5 Formation de composés $\alpha,\beta$ -insaturés en utilisant le mésylate comme groupement partant

L'activation de l'alcool **21** via mésylation constitue une méthode pour la préparation des cétones  $\alpha,\beta$ -insaturés et afin de favoriser des substitutions nucléophiles conjuguées. Sauf que cette méthode est avérée inefficace puisque le mésylate **22** est instable et se dégrade rapidement en esters  $\alpha,\beta$ -insaturés **23**. En effet, plusieurs entités nucléophiles ont été utilisées mais l'ester  $\alpha,\beta$ -insaturés a été obtenu comme produit majoritaire. Ceci n'a permis la formation des cétones  $\alpha,\beta$ -insaturés **24** qu'avec un rendement faible, en utilisant l'indole comme entité nucléophile (Schéma II. 9)

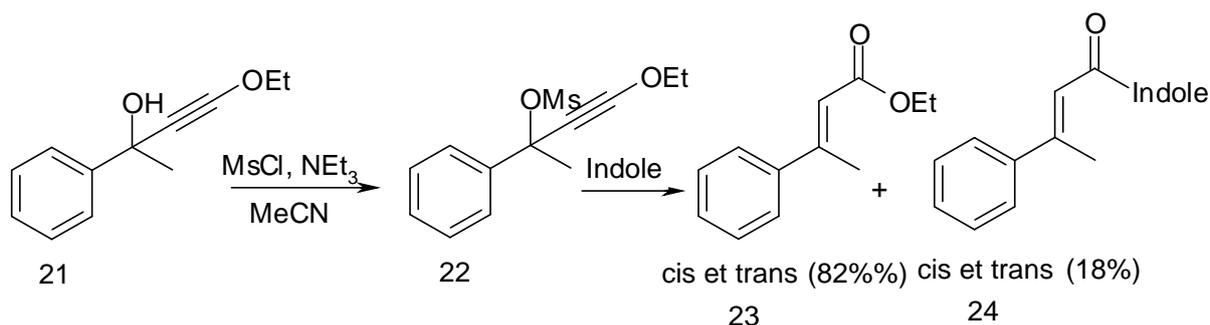


Schéma II. 9 Formation des cétones  $\alpha,\beta$ -insaturées via une mésylation d'alcool propargylique

### II. 1. 3. 6. Formation de composés $\alpha,\beta$ -insaturés en utilisant le para toluènesulfonique (APTS) comme catalyseur

L'utilisation de l'acide para-toluènesulfonique (APTS) comme catalyseur acide et l'indole comme entité nucléophile a donné un meilleur rendement (38%) que celui obtenu via mésylation (18%). Il est à noter que l'alcool propargylique de départ a complètement réagi, les produits majoritaires étant les esters  $\alpha,\beta$ -insaturés **25** et **26** (Schéma II. 10).

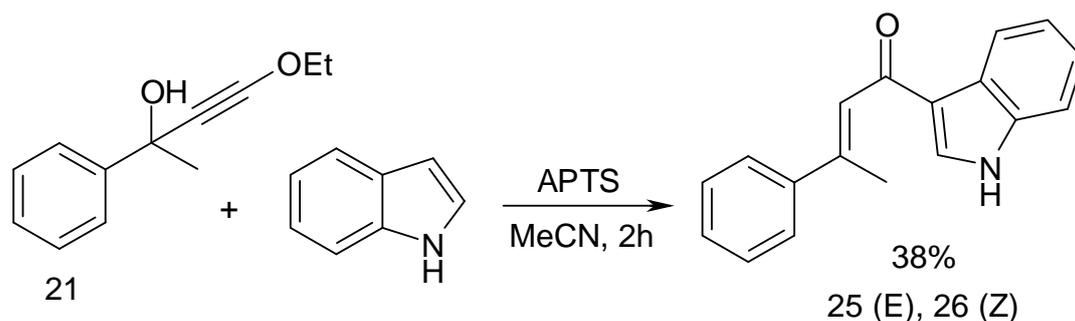


Schéma II. 10 Formation des cétones  $\alpha, \beta$ -insaturées en utilisant le APTS comme catalyseur

### II. 1. 3. 7. Formation de cétones $\alpha, \beta$ -insaturées en utilisant l'anhydride phosphorique ( $P_2O_5$ ) 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  $\alpha, \beta$ -insaturé. De cette manière nous pouvons optimiser la formation des cétones  $\alpha, \beta$ -insaturées, le  $P_2O_5$  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 ( $H_3PO_4$ ) [15]. 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. 11).

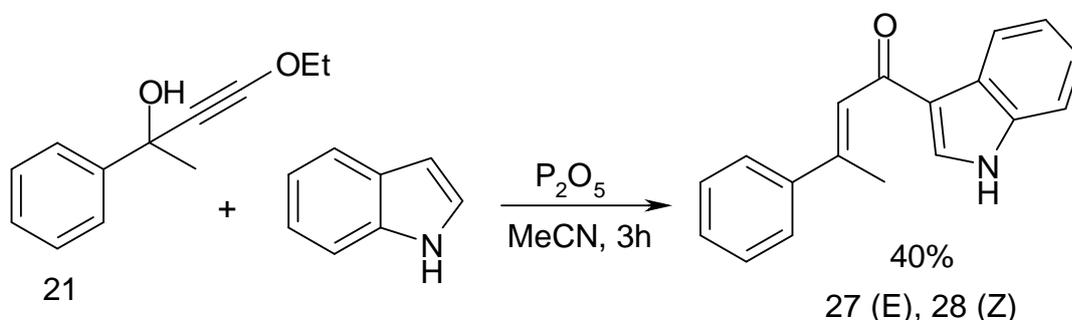
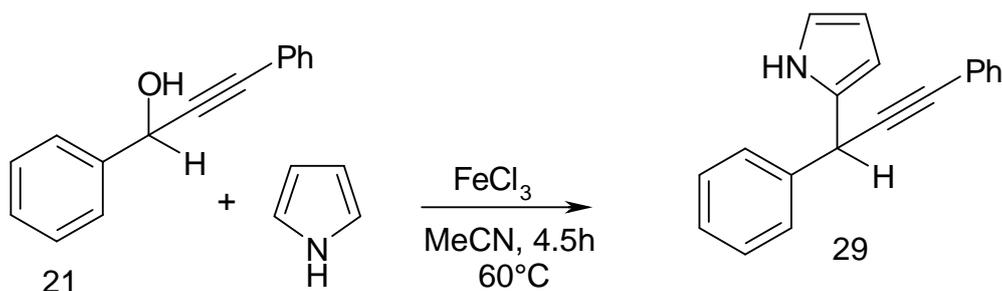


Schéma II. 11 Formation des cétones  $\alpha, \beta$ -insaturées en utilisant le  $P_2O_5$  comme catalyseur

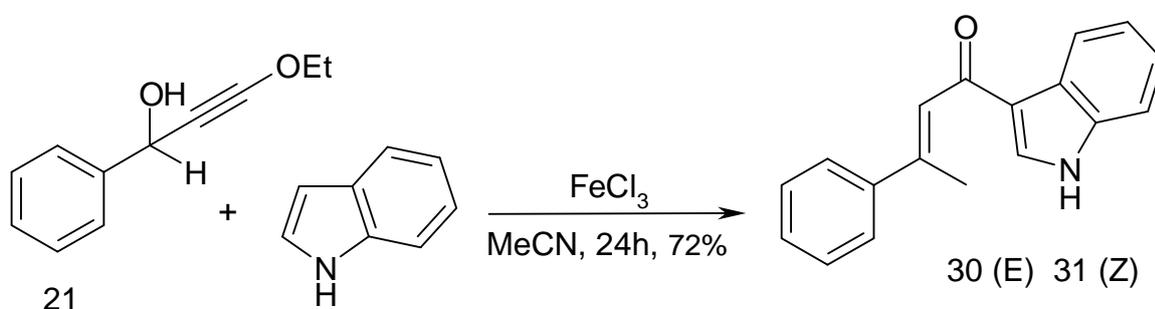
### II. 1. 3. 8. Formation de cétones $\alpha, \beta$ -insaturées en utilisant le chlorure ferrique anhydre ( $FeCl_3$ ) comme catalyseur

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. 12) [16].



**Schéma II. 12** Substitution nucléophile directe avec le chlorure ferrique comme catalyseur

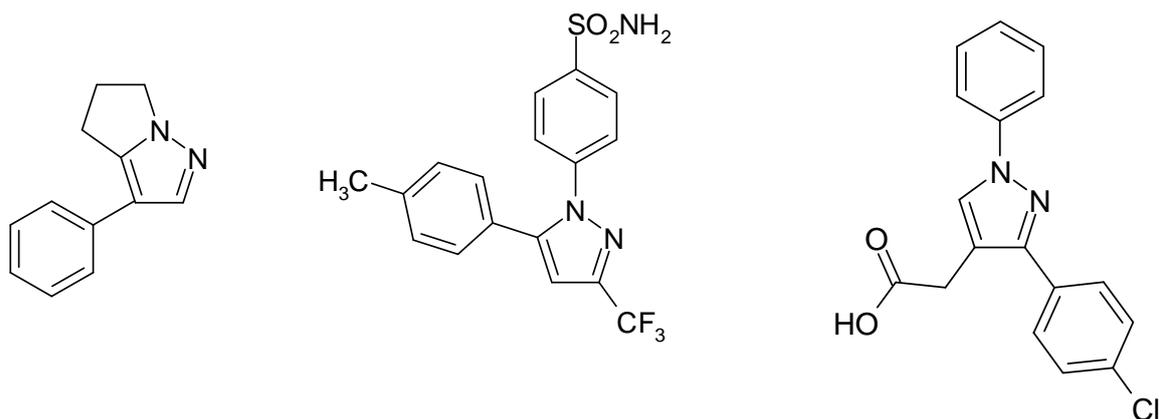
En s'appuyant sur le résultat indiqué ci-dessus, le chlorure ferrique a été utilisé avec la même quantité (0,05 équivalent) pour favoriser la substitution nucléophile conjuguée en utilisant toujours l'indole comme entité nucléophile. L'activation assez douce de l'alcool propargylique avec ( $\text{FeCl}_3$ ) a donné 72% comme rendement du produit final ce qui constitue une nette amélioration, comparé avec l'activation par  $\text{P}_2\text{O}_5$  et APTS (38% et 40%) (Schéma II. 13).



**Schéma II. 13** Substitution conjuguée avec l'indole comme nucléophile et le chlorure ferrique comme catalyseur

## II. 2 Pyrazoles

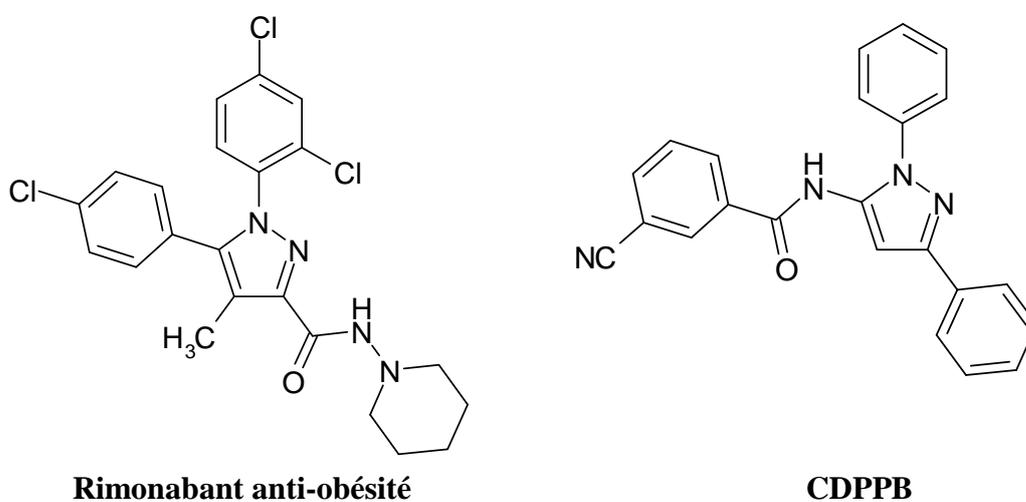
Le motif pyrazole est une structure hétérocyclique très importante et central dans de nombreux composés biologiquement actif (Figure II. 4) [17] cet hétérocycle est également très présent dans l'agrochimie, on le trouve dans de nombreux composés herbicides, fongicides et insecticides [18]. Par ailleurs, cette structure est particulièrement rare dans la nature. En effet, à notre connaissance seule la *withasomnine* a été isolée à partir d'une plante (*withania somnifera Dum*) utilisée dans la médecine traditionnelle indienne pour le traitement de troubles légers (effets analgésique antidépresseurs) [19].



Withasomnine

Celecoxibe anti-inflammatoire

Lonazolac anti-inflammatoire



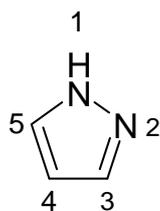
Rimonabant anti-obésité

CDPPB

Figure II. 4 Dérivés pyrazoliques

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

Le noyau pyrazole et un isomère structural de l'imidazole [20]. Le nom pyrazole provient du noyau pyrrole auquel on a ajouté un atome d'azote (azole) (Figure II. 5). Les deux atomes d'azote possèdent des propriétés différentes ; l'un se comportant comme celui de la pyridine peut subir une protonation en milieux acide ; l'autre possède la propriété de l'azote du pyrrole, le doublet participant à l'aromaticité du cycle. En nomenclature officielle, le motif pyrazole se nomme 1,2-diazole. Le pyrazole est un hétérocycle aromatique plan  $\pi$ -exédentaire. Les réactions de substitutions électrophiles se font préférentiellement en position 4 et les attaques en position 3 et 5.



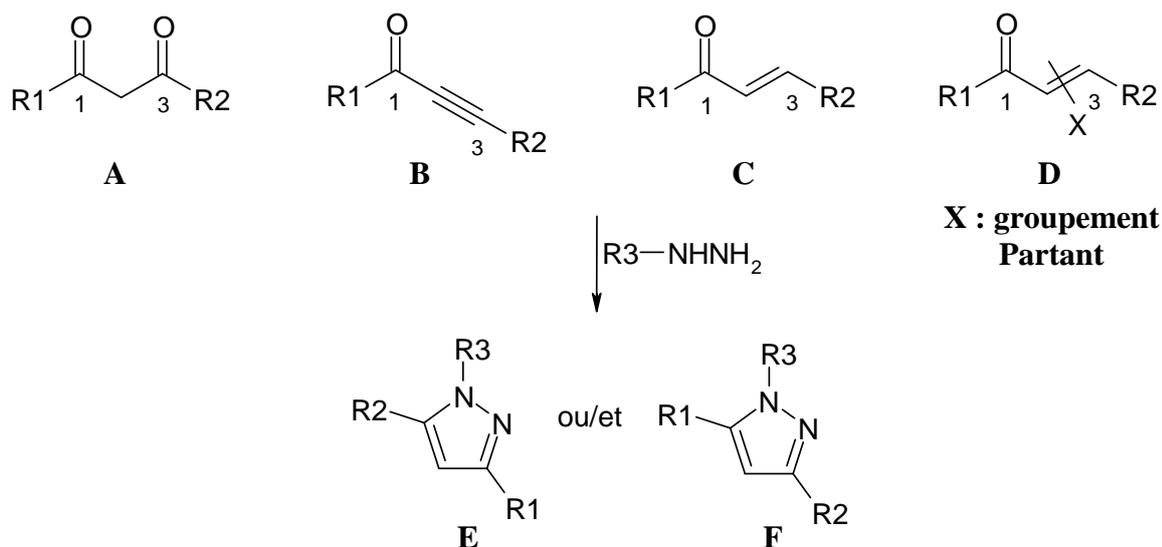
*Figure II. 5 Structure moléculaire du pyrazole*

Les pyrazoles diversement substitués par des groupements aromatique et hétéro aromatique possèdent de nombreuses activités biologique, ce qui les rend particulièrement intéressants. Les différentes vois d'accès au noyau pyrazole ont subi de nombreuses modification depuis les premières synthèses décrites par **KNORR** [21]; **PECHMANN** [22] ou **HUIGEN** [23].

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

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

La méthode la plus utilisée pour obtenir les pyrazoles substitués consiste en une réaction de cyclocondensation entre une hydrazine ou thiosemicarbazide appropriés jouant le rôle d'un nucléophile bidenté et une unité carbonée présentant deux carbones électrophiles en position **1** et **3** comme un dérivé **1,3**-dicarboxylé (**A**) ou une cétone - -insaturée (**B**, **C** et **D**) (**Schéma II. 14**).

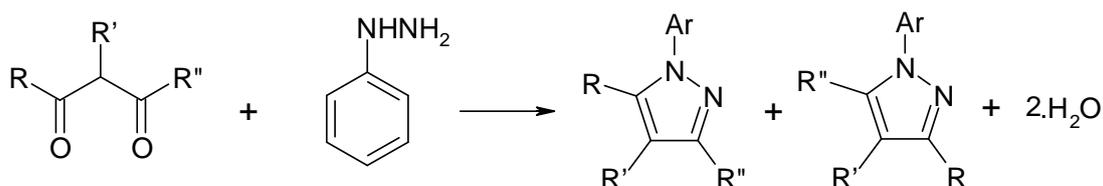


**Schéma II. 14** Condensation d'hydrazine avec des dérivés carbonyles

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

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

La cyclocondensation des composés 1,3-dicarbonyles avec les dérivés de l'hydrazine est une approche simple et rapide pour obtenir des pyrazoles polysubstitués. Cette méthode développée par **KNORR** [24] à la fin du 19<sup>ème</sup> siècle aboutit généralement en présence des substrats 1,3-dicarbonyles non symétriques à la formation de deux régioisomères s'avérant difficilement séparable (*Schéma II. 15*).



**Schéma II. 15** Cyclocondensation des composés 1,3-dicarbonyles avec les dérivés de l'hydrazine

Le mécanisme de la réaction passe d'abord par la formation d'une imine suivie d'une cyclisation déshydratante pour former le pyrazole (*Schéma II. 16*)

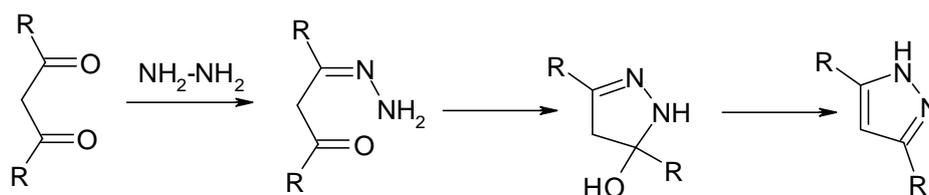
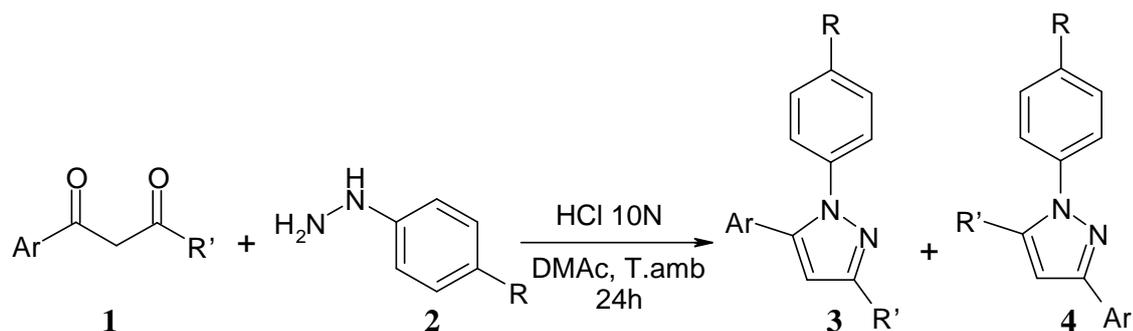


Schéma II. 16 Mécanisme d'accès au pyrazole

En **2006**, **GOSSATEURELIN** et collaborateurs [25] ont proposé de nouvelles conditions réactionnelles permettant la synthèse régiosélective de 1-arylpirazoles substitués en position 3, 4 et 5 à partir de composés 1,3-dicarbonylés. En effet, les auteurs ont découvert que la cyclocondensation d'un chlorohydrate d'arylhiazine avec des 1,3-dicétones dans les solvants dipolaires aprotiques donne de meilleurs résultats que dans le solvant polaire protiques (éthanol) généralement utilisés pour ce type de réaction. Après optimisation des conditions, il ressort que l'ajout d'une solution de **HCl** 10N au solvant de type amide (**DMF**, **NMF**, **DMAc**) ou urée (**DMPU**, **TMU**) permet d'augmenter les rendements en accélérant l'étape de déshydratation. La cyclocondensation des dicétones avec l'hydrazine a lieu à température ambiante dans le *N,N*-diméthylacétamide, en milieu acide, pour donner les pyrazoles correspondants avec de bons rendements et une bonne régiosélectivité.

La condensation de diverses hydrazines aryliques avec des 4,4,4-trifluoro-1-arylbutane-1,3-diones 1a-b fournit les pyrazoles 3a-b, 4a-b avec 74-77% de rendements. la sélectivité obtenue est de l'ordre de 98:2 en faveur de l'isomère **3**. Par comparaison, les réactions effectuées dans les conditions classiques dans l'éthanol à température ambiante, donnent des mélanges équimolaires de régioisomères. Néanmoins, une perte du contrôle de la régiosélectivité est observée lorsque le groupement **-CF<sub>3</sub>** est remplacé par un **CH<sub>3</sub>** ou **CHF<sub>2</sub>**. Finalement, les condensations d'hydrazines aryliques **2** avec les 1,3-dicétones **5a-c** substituées en position **2** par un groupement alkyle donnent les pyrazoles trisubstitués 6a-c, 7a-c avec des rendements de 79 à **89%** et une régiosélectivité supérieure à 99,8 :0,2 en faveur de l'isomère **6** dans tous les cas ( **Schéma II. 17**).



$\text{R}'=\text{CF}_3$  3a/4a Ar1=Ph; R= $\text{SO}_2\text{NH}_2$  77% >99,8;0,2 (Ethanol: 55: 45)

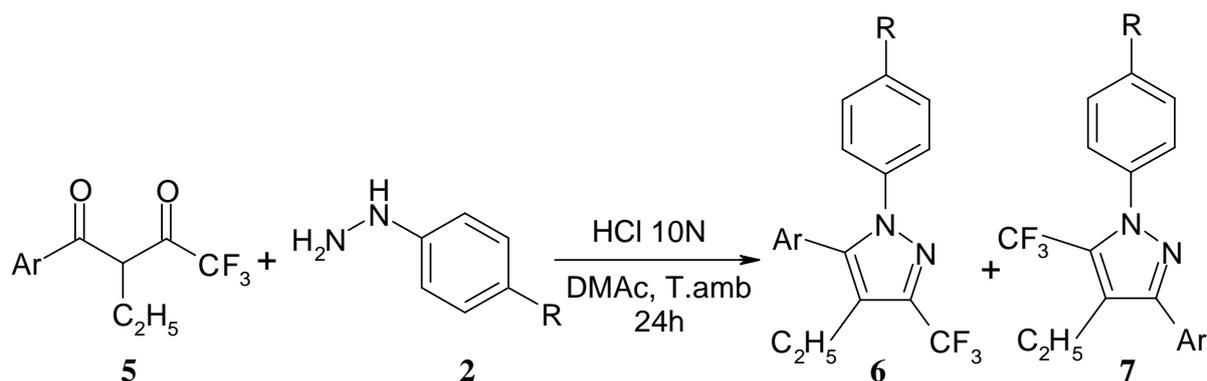
3b/4b Ar1=4-Br $\text{C}_6\text{H}_4$ ; R=Br, 74%; 97:3 (Ethanol; 50; 50)

$\text{R}'=\text{CHF}_2$  3c/4c Ar1=Ph; R= $\text{SO}_2\text{NH}_2$  66%; 95,8;4,2 (Ethanol ;91 ;9)

3d/4d Ar1=4-MeOC $_6\text{H}_4$ ; R=Br, 67%; 94 ;6 (Ethanol ;86 ;14)

$\text{R}_1=\text{CH}_3$  3e/4e Ar1=Ph; R= $\text{SO}_2\text{NH}_2$  77% ;94;6 (Ethanol ;86 ;14)

3f/4f Ar1=Ph ;R=H,83% :93 ;7 (Ethanol ;80 ;20)



6a/7a R= $\text{SO}_2\text{NH}_2$ , 79% ;>98,8 ;0,2 (Ethanol ;83 ;17)

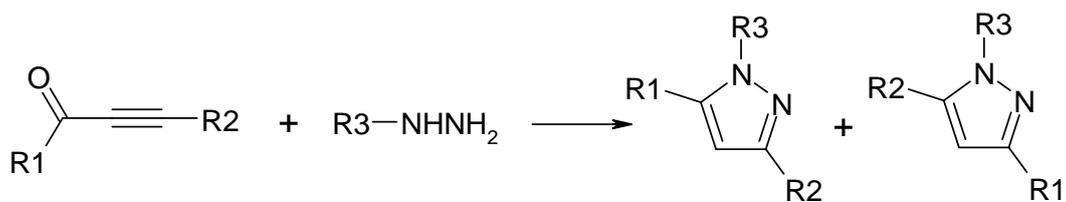
6b/7b R=H, 89% ;>99,8 ;0,2 (Ethanol ;75 ;25)

6c/7B R=Br, 83%.sup99,8 ;0,2 (Ethanol ;67 ; 33)

### Schéma II. 17 Condensation avec dérivés 1,3-dicarbonylés

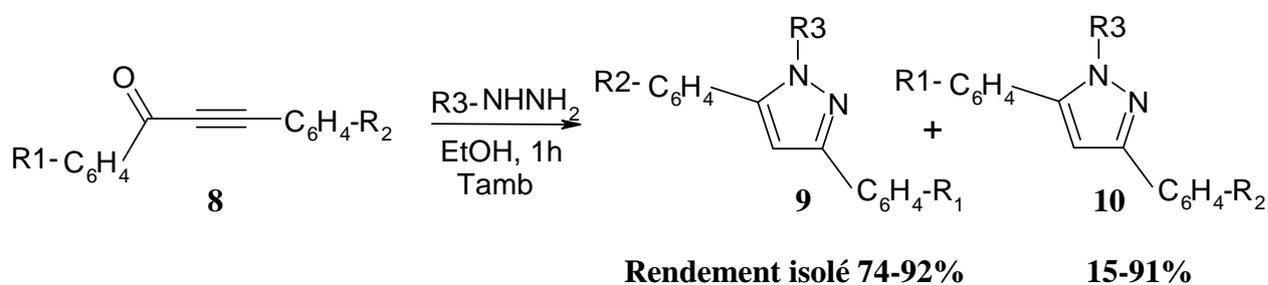
#### II. 2. 2. 3 A partir de cétone acétyléniques

La réaction de cyclocondensation de l'hydrazine sur les cétones acétyléniques pour former des pyrazoles est connue depuis plus de 100 ans [26] toutefois, la réaction aboutit, là encore à un mélange de régioisomères (Schéma II. 18).



**Schéma II. 18** Condensation avec les cétones acétyléniques

En 2004 **BICHONDENOP** et collaborateurs [27] sont intéressés aux facteurs déterminant la régiosélectivité de ce type de réaction dans le cadre de la synthèse de **3,5**-diarylpyrazoles. Ils ont étudié la cyclocondensation des cétones acétyléniques **8** sur la méthylhydrazine ou des hydrazines aryliques dans l'éthanol, laquelle fournit deux pyrazoles régioisomères **9** et **10** difficilement séparables (**Schéma II. 19**).



R1 ou R2=H, Me, NO<sub>2</sub>, Cl, OMe,    Majoritaire pour R3=Me    Majoritaire pour R3=Ar  
 R3=Ph, 4-MeOC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, 4-O<sub>2</sub>NC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>    (Ratio **9/10**=93 :7 à 97 :3)    (Ratio **10/9**=87 :13 à 99 :1)

**Schéma II. 19** Synthèse des pyrazoles à partir des acétyléniques

La différence de régiosélectivité observée lors de l'utilisation de méthylhydrazine ou d'une hydrazine arylique est expliquée par le fait que l'azote porteur d'un groupement méthyle est beaucoup plus nucléophile et réagira par une addition de type **MICHAEL** sur la triple liaison de la cétone acétylénique suivie de la formation intramoléculaire d'une imine. Dans le cas d'une hydrazine substituée par un groupement arylique, l'amine primaire et la plus nucléophile et réagira sur la triple liaison suivie de l'attaque de l'amine secondaire sur le carbonyle. Pour appuyer ce mécanisme, les auteurs ont isolé le 5-hydroxy-dihydropyrazole **11** (**Figure II. 6**).

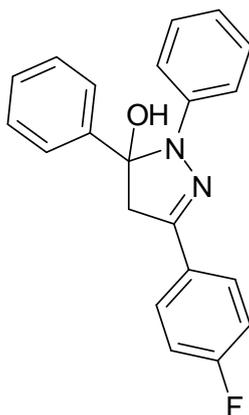


Figure II. 6 Pyrazole 11 intermédiaire isolé

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

La réaction de cyclocondensation entre une cétone  $\alpha,\beta$ -éthylénique et un dérivé de l'hydrazine aboutit à la synthèse de pyrazolines qui après oxydation, fournissent le noyau pyrazole (Schéma II. 20).

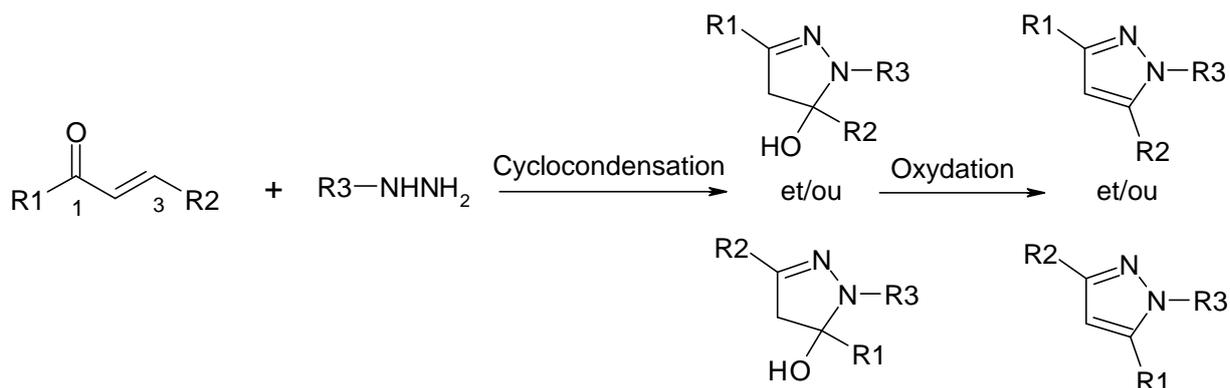
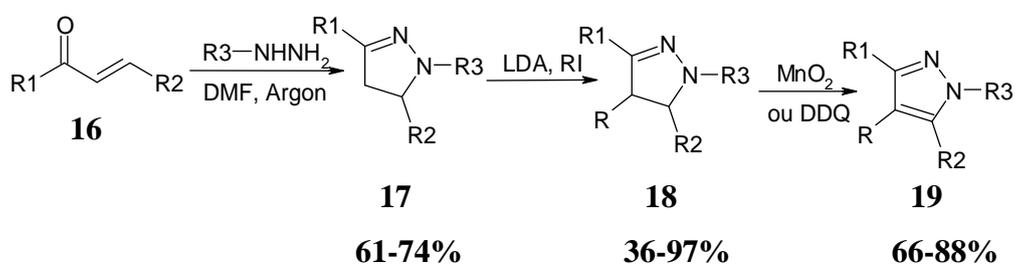
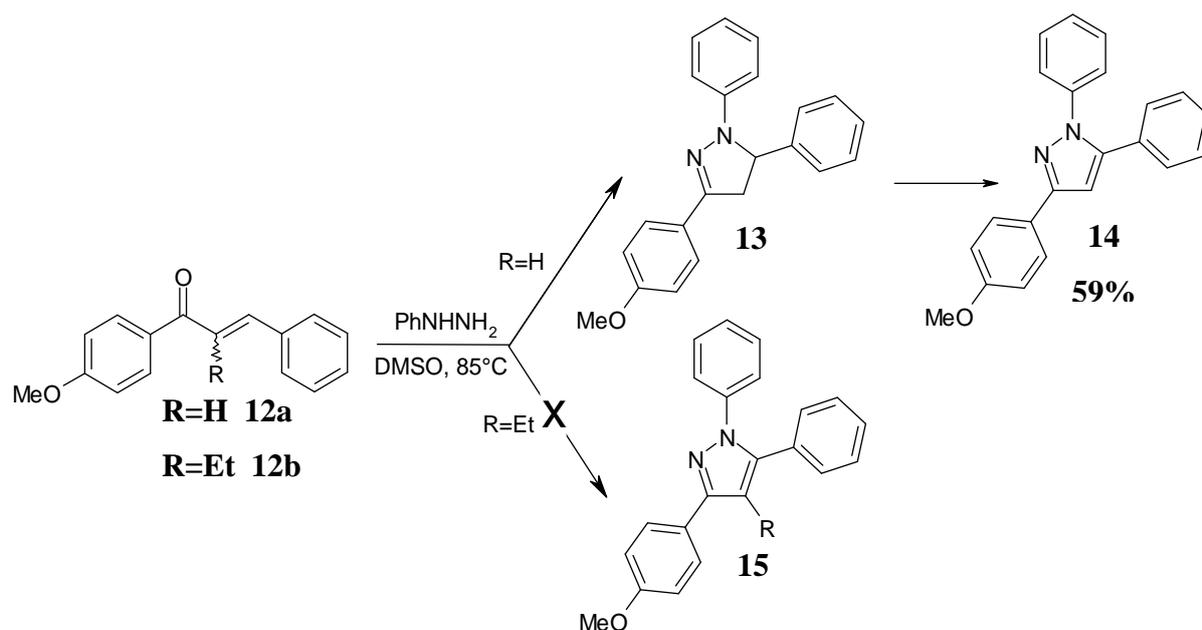


Schéma II. 20 Synthèse des pyrazoles à partir des vinyliques

En 2000 HUANG et KATZENELLENBOGEN ont tenté sans succès d'effectuer la condensation d'hydrazines sur des cétones  $\alpha,\beta$ -éthyléniques **12** substitués en  $\alpha$  par des groupements alkyles afin d'accéder à des nouveaux ligands du récepteur d'estrogène de type 4-alkylpyrazoles, toutefois les produits ciblés ont pu être obtenus par alkylation des pyrazolines **17** en présence de LDA, avant de subir la réaction d'oxydation (Schéma II. 21) [28].



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

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

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

### Schéma II. 21 Synthèse des pyrazoles à partir des dérivés chalcones

Les auteurs proposent deux mécanismes pour expliquer la régiosélectivité obtenue. La première voie passerait par l'addition de l'amine secondaire de l'hydrazine sur le carbone en position  $\beta$  de la cétone vinylique suivie de la formation intramoléculaire de l'imine **20** pour donner la pyrazoline **17**. La deuxième voie proposée passe d'abord par la formation de l'imine **21** suivie de l'addition de type **MICHAEL** de l'amine secondaire, un réarrangement prototropique fournirait ensuite la pyrazoline **17** désirée (*Schéma II. 22*).

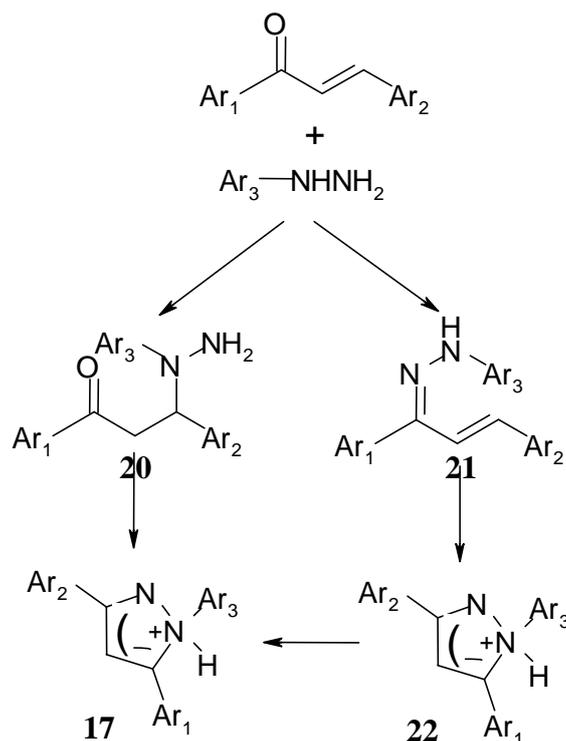


Schéma II. 22 Mécanisme d'obtention des pyrazoles à partir des chalcones

BHAT et collaborateurs [29] ont décrit une méthode de synthèse de 3,5-diaryll-1H-pyrazoles **26** à partir de  $\alpha$ -arylchalcone **23** ne nécessitant pas d'étape d'oxydation de l'intermédiaire pyrazoline **25** sont préalablement époxydes puis les époxycétones **24** ainsi obtenues sont mises en réaction avec l'hydrazine pour conduire, après déshydratation, à la formation des pyrales **26** souhaités (Schéma II. 23).

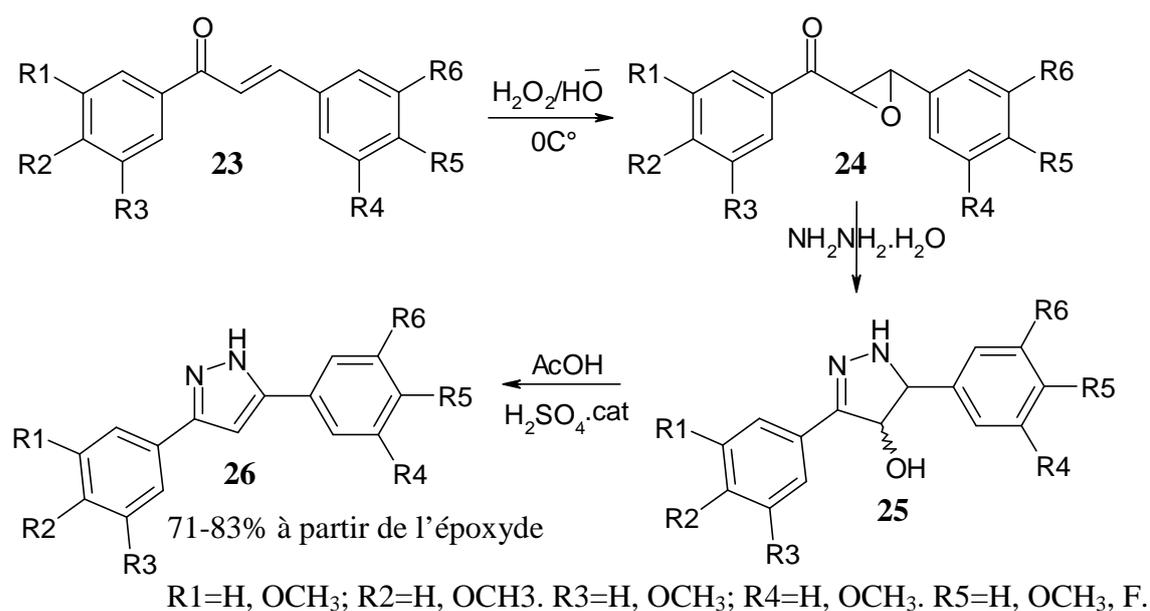
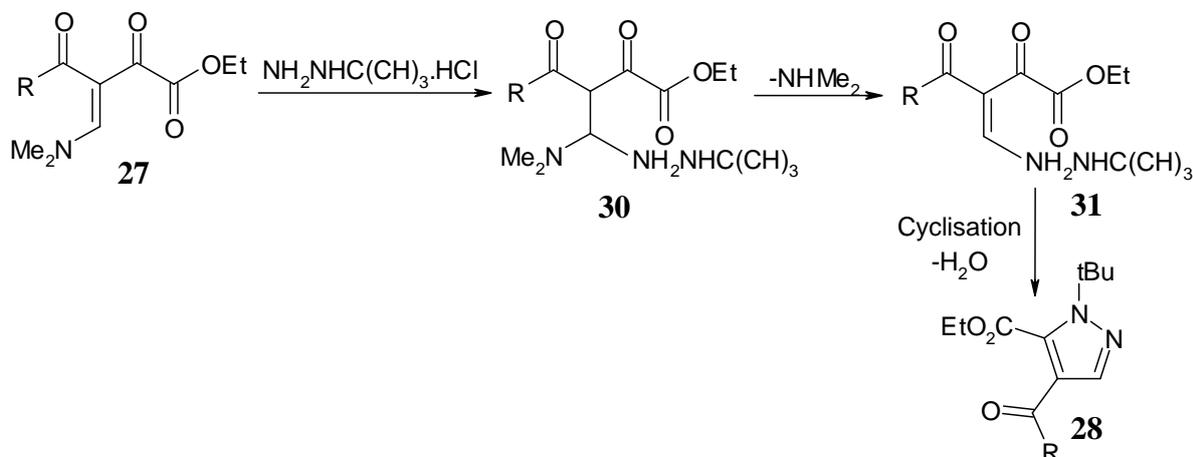


Schéma II. 23 Synthèse des pyrazoles à partir des époxydes chalcones



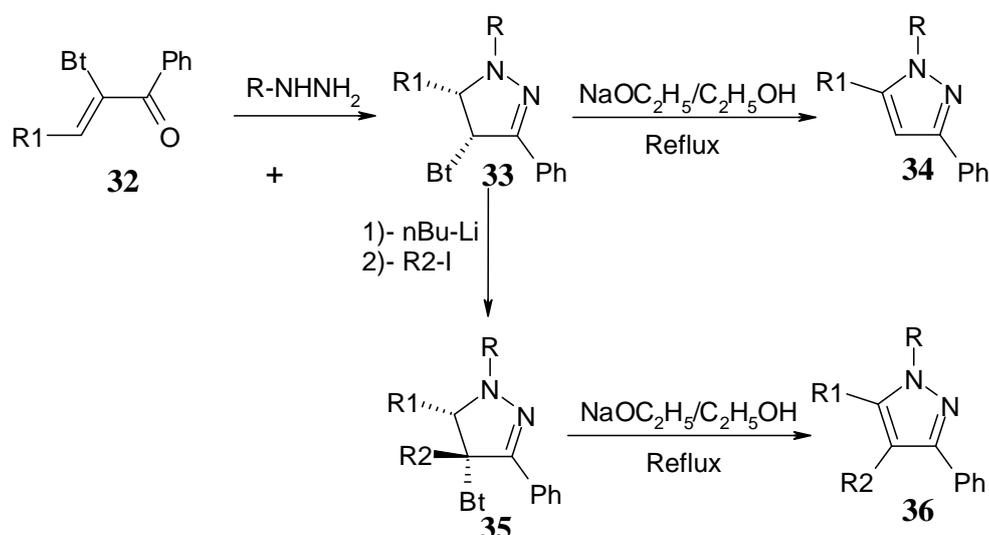
ensuite le composé insaturé **31**, lequel subit une réaction de cyclisation intramoléculaire déshydratante pour conduire au pyrazole **28** correspondant (*Schéma II. 26*).



*Schéma II. 26 Mécanisme d'obtention des pyrazoles à partir énamino-dicéto*

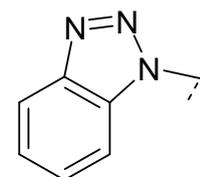
### II. 2. 2. 5 A partir des benzotriazolyl énonés

En 2001 **KATRITZKY** et collaborateurs décrivent la synthèse des 1-méthyl(aryl)-3-phényl-5-Alkyl(aryl)pyrazoles **34** grâce à une réaction de condensation régiosélective des benzotriazolylénonés **32** sur les méthyl et phénylhydrazines [31]. Les pyrazolines intermédiaire **33** sont ensuite traitées en milieu basique pour donner les pyrazoles attendus avec des rendements de 50 à 94% après élimination de benzotriazole. L'intérêt de l'utilisation du groupement benzotriazole réside dans le fait que le proton en position 4 est rendu plus acide et permet donc une fonctionnalisation en position 4 du noyau pyrazoline, permettant ainsi d'accéder à des pyrazoles tétrasubstitués **36** (*Schéma II. 27*).



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

Bt: Benzotriazole



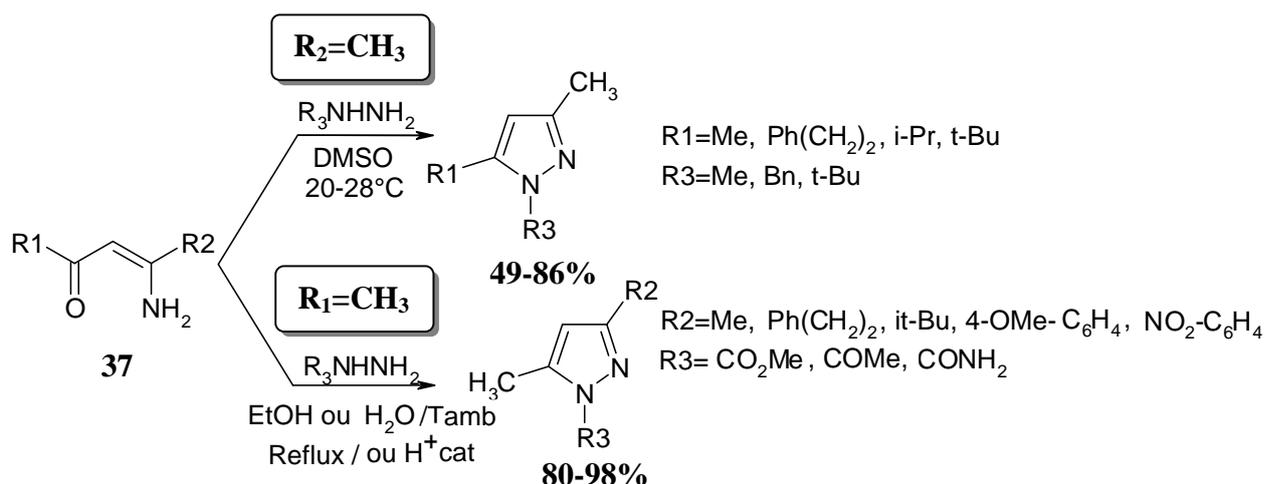
R= Ph, R1=4-MeC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, 81%; 3-pyridyl, 94%; i-pr, 60%

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

**Schéma II. 27 Mécanisme d'obtention des pyrazoles à partir benzotriazolyl énones**

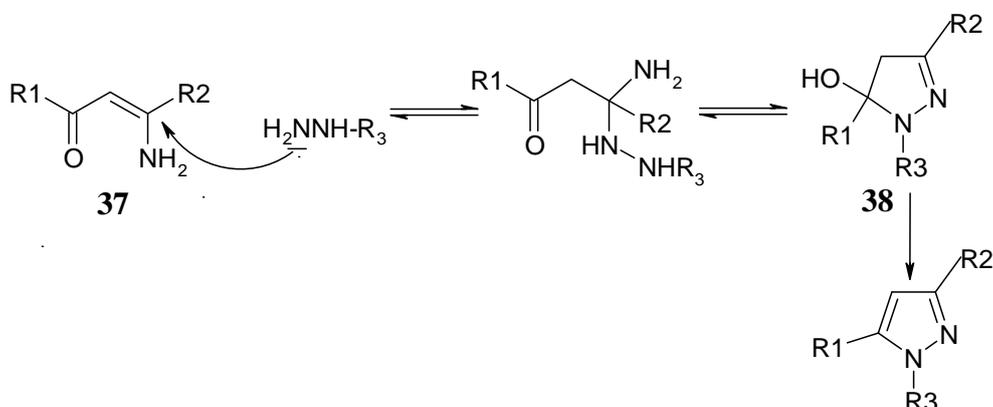
**II. 2. 2. 6 A partir des -aminoénones**

**ALBEROLA** et collaborateurs ont étudié la régiosélectivité de la réaction de diverses -aminoénones **37** sur différentes monoalkyl, acétyl, méthoxycarbonyl-hydrazines et semicarbazide. Le mécanisme proposé passe par addition de type **MICHAEL** de l'amine primaire de l'hydrazine, suivie d'une réaction de cyclisation puis d'une déshydratation (voies *a*). Lorsque les groupements R1=R3=tBu les auteurs ont caractérisé l'intermédiaire **38** qui valide le mécanisme proposé. Ces derniers suggèrent également deux mécanismes (voies *b* ou *c*) pour la formation de l'autre régioisomère (**Schéma II. 28**) [32, 33].



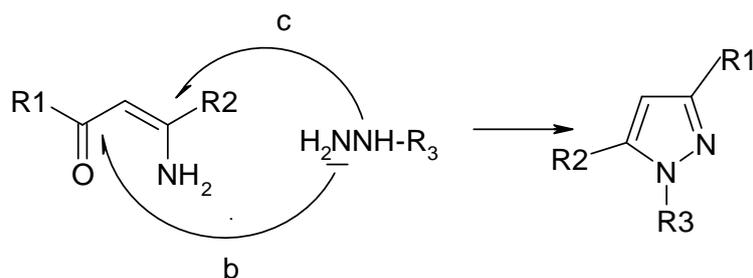
**Schéma II. 28 Synthèse des pyrazoles à partir des -aminoénones**

**Voie a**



**Schéma II. 29 Mécanisme de formation des pyrazoles (Voies a)**

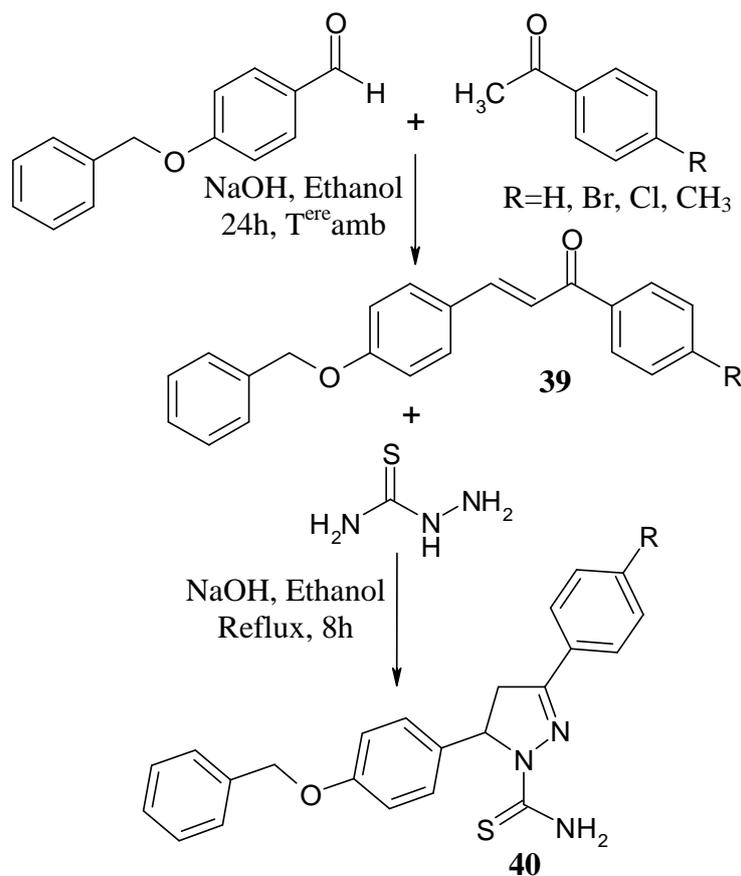
**Voie b et c**



**Schéma II. 30 Mécanisme de formation des pyrazoles (Voies b et c)**

**II. 2. 2. 6 A partir des chalcones**

Les dérivés de chalcones **39** préparés par condensation de diverses acétophénone avec des dérivés de benzaldéhyde, peuvent être de bons précurseurs pour accéder aux pyrazoles (pyrazolines) **40**, lorsqu'ils réagissent avec l'hydrazine ou ces dérivés (thiosemicarbazide). Cette réaction s'effectue dans solvant polaire, généralement l'éthanol ou méthanol et nécessite un chauffage à reflux pendant une durée de 8h au plus (**Schéma II. 31**) [34].



**Schéma II. 31 Synthèse des pyrazoles à partir des chalcones**

### II. 2. 2. 7 A partir des -bromoétones

Les -bromoétones **43** dérivées de chalcones **41** sont également d'excellents substrats pour la formation de pyrazoles **44** par des réactions de cyclocondensation avec des dérivés de l'hydrazine [35]. Celles-ci sont générées in situ à partir de dibromochalcones **42**, ces dernières étant préparées en deux étapes par condensation de **CLAISEN-SCHIMIDT** d'une méthylarylécétone **39** sur divers aldéhydes **40** en milieu basique, suivie d'une dibromation des chalcones ainsi obtenues (**Schéma II. 32**).

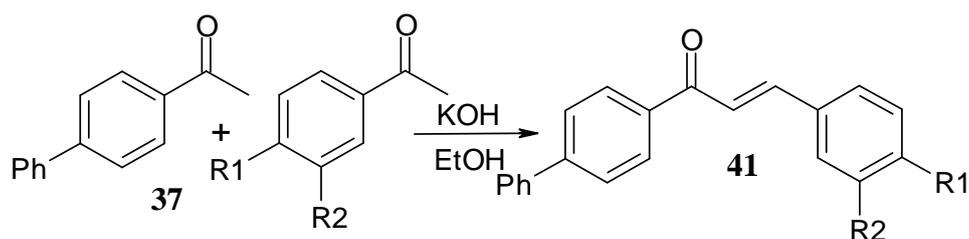


Schéma II. 32 Synthèse des chalcones

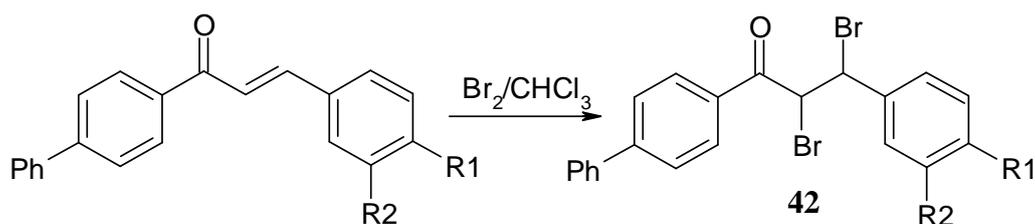


Schéma II. 33 Bromation des chalcones

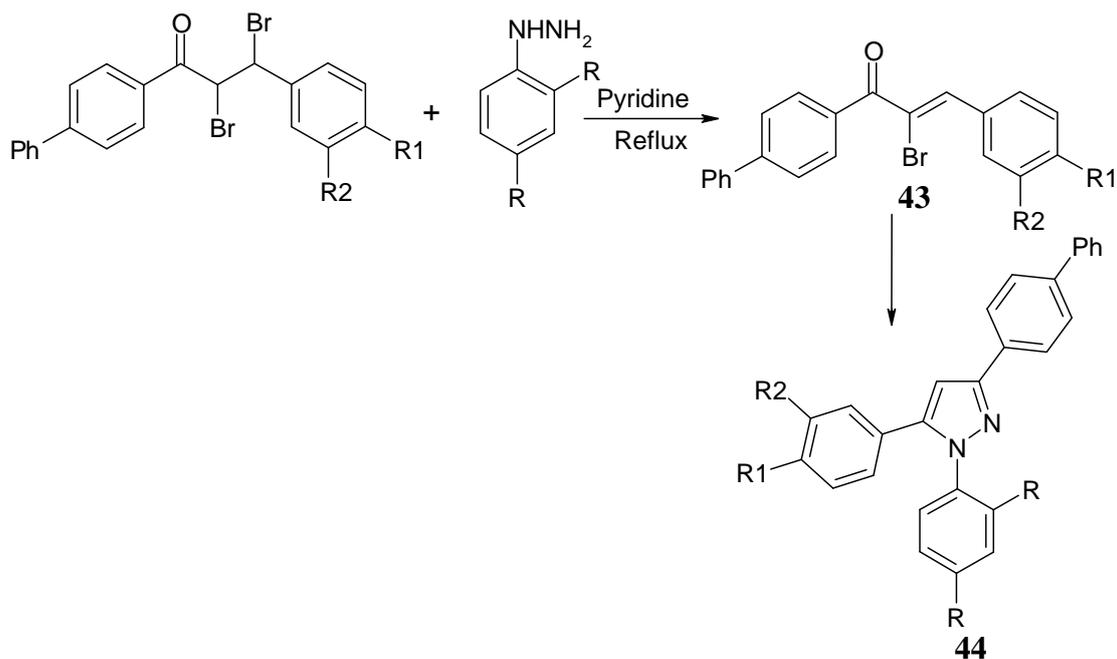


Schéma II. 34 Synthèse des pyrazoles à partir de dibromochalcone

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

Au cours de ces dernières années, la chimie des composés diazoliques a évolué de façon intensive. Cet intérêt pour les pyrazoles et en particulier les molécules 3,5-disubstitués provient de leurs propriétés particulières, notamment, leurs propriétés biologiques et pharmaceutiques en tant que d'analgésique, anti-inflammatoire, antipyrétique, anti-arythmique, calmant, de relaxant musculaire, psychoanaleptique, anticonvulsivant, et pour leurs activités antidiabétiques et antibactérien. [36,37]. Récemment les hétérocycles pyrazoles et pyrrolidines ont émergé en tant que nouvelle classe d'inhibiteurs de corrosion des métaux en milieu acide. Ces inhibiteurs sont très efficaces même à très faible concentration, ce qui permet de limiter leur impact sur l'environnement [38].

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

L'efficacité inhibitrice de quelques composés organiques hétérocycliques de type pyrazoliques, à savoir, 1-acetyl-4, 5-dihydro-5-Bromophenyl-3-(thiophen-2yl) pyrazole sur l'inhibition de la corrosion de l'acier en milieu acide sulfurique  $H_2SO_4$  1M et chlorhydrique HCl 1M, a été étudiée. En effet ce composé inhibe la corrosion à faible concentration et le pouvoir inhibiteur obtenu en milieu sulfurique (83%,  $H_2SO_4$ ) est plus élevé que celui trouvé en solution chlorhydrique (66%, HCl) pour la même concentration en inhibiteur à  $T=28^\circ C$ . Le pyrazole agit par adsorption à la surface de l'acier selon l'isotherme de Langmuir. Cette étude a été réalisée en utilisant la méthode gravimétrique et les courbes de polarisation [39].

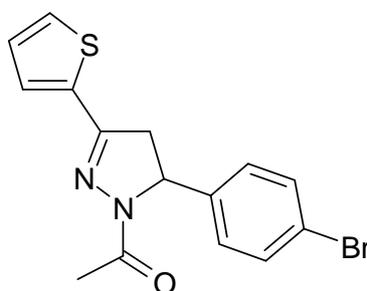


Figure. II. 7 Structure moléculaire de l'inhibiteurs pyrazolique

Autres chercheurs ont étudié l'effet d'un dérivé pyrazolique contenant l'entité thiol (S-H), à savoir, le 2-(1-méthyl-4-((E)-(2-méthylbenzylidène)amino)-2-phényl-1H-pyrazol-3(2H)-ylidène)-hydrazinecarbothioamide (**HCB**) sur la corrosion de l'acier doux en milieu acide chlorhydrique à 1M en utilisant la méthode électrochimique [40]. L'étude a montré que ce composé est un bon inhibiteur vis-à-vis de la corrosion de l'acier dans le HCl. L'efficacité inhibitrice obtenue est de l'ordre 96% à  $0.5 \times 10^{-3} \text{M}$  pour  $T=30^\circ\text{C}$ . Les mesures électrochimiques révèlent que ce composé agit comme un inhibiteur mixte. L'adsorption de cet inhibiteur obéit à l'isotherme d'adsorption de L. Langmuir.

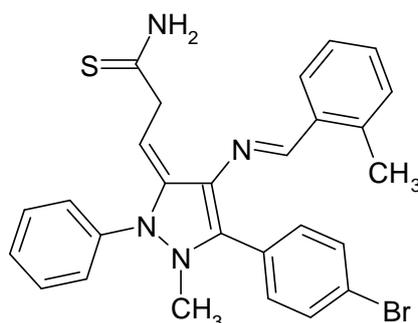


Figure. II. 8 Structure moléculaire de l'inhibiteur pyrazolique HCB

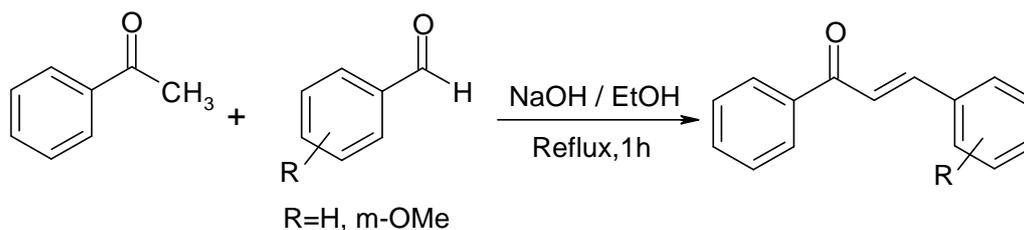
## II. 4 Partie Expérimentale

### II. 4. 1 Synthèse des chalcones et pyrazoles

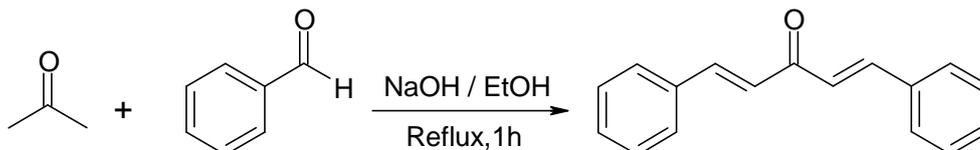
Dans cette partie nous avons présenté la méthode de synthèse des composés ciblés et qui seront utilisés dans la suite de ce travail comme inhibiteurs de corrosion de l'acier C38 en milieu acide chlorhydrique 1M. La synthèse des inhibiteurs est subdivisée en deux parties. La première est consacrée à la préparation des dérivés de la chalcone en utilisant la condensation de Claisen-Schmidt qui consiste à faire réagir l'acétophénone sur les dérivés de benzaldéhyde en présence d'un catalyseur basique tel l'hydroxyde de sodium [41-43]. Dans la deuxième partie, les chalcones ainsi obtenus sont ensuite réagissent avec le thiosemicarbaside en milieu basique dans l'éthanol comme solvant. La réaction nécessite un chauffage à reflux durant 8h au plus [34].

Le schéma II. 35 suivant donne le plan général de synthèse des chalcone et pyrazoles.

✓ Synthèse des chalcones par réaction de Claisen-Schmidt



✓ Synthèse des dibenzylidèneacétone



✓ Synthèse des pyrazoles par condensation des chalcones avec thiosemicarbazide

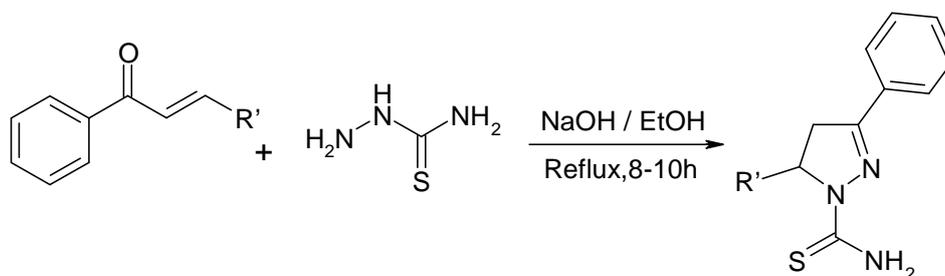


Figure. II. 22 Plan générale de synthèse des pyrazoles

II. 4. 1. 1 Synthèses des chalcones et dérivés dibenzylacétone

II. 4. 1. 1 a Synthèse des chalcones a partir de l'acétophénone et le benzaldéhyde

✓ a- Mode opératoire

Dans un ballon de 250 ml muni d'une agitation, surmonté d'un réfrigérant à reflux on dissout 2g (0,05mol) d'hydroxyde de potassium dans un mélange eau-éthanol (20ml, 20ml). En ajoute à cette solution 6g (0,05mol) d'acétophénone fraîchement distillés et 5,3g de benzaldéhyde pur. En chauffe le mélange à T=50-60°C en agitant pendant 1h à 2h, ensuite le mélange est refroidi dans un bain de glace, la chacone précipite au bout de 30 mn, le produit est filtré puis recristallisé dans l'éthanol.

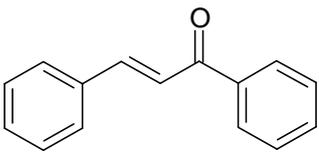
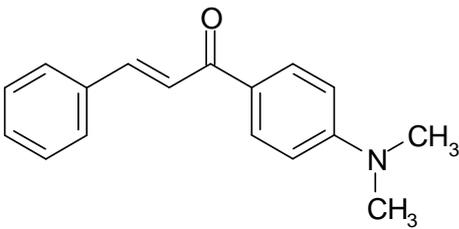
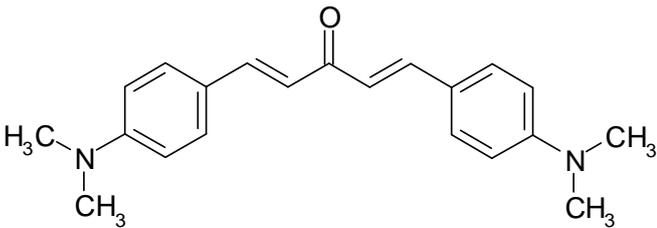
### II. 4. 1. 1 b Synthèse de dibenzylacétone

#### ✓ b- Mode opératoire

On pèse 6.7g de la soude NaOH en la dissout dans 50 ml d'eau distillée puis en lui rajouté 40 ml d'éthanol en appelle cette solution **A**. On mélange 6.2 ml de benzaldéhyde avec 3 ml d'acétone en appelle cette solution **B**.

On met la solution **A** dans un ballon et en lui ajouté la moitié de la solution **B** on chauffe à reflux pendant 15 mn après on ajoute la deuxième moitié de la solution **B** et en continue le chauffage à reflux pendant 30 mn. En laisse le produit refroidir à température ambiante. Le dibenzylacétone obtenu est filtré, puis recristallisé dans l'éthanol.

*Tableau II. 1 Chalcones préparés par réaction de Claisen et Schmidt*

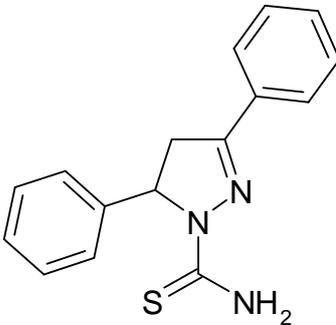
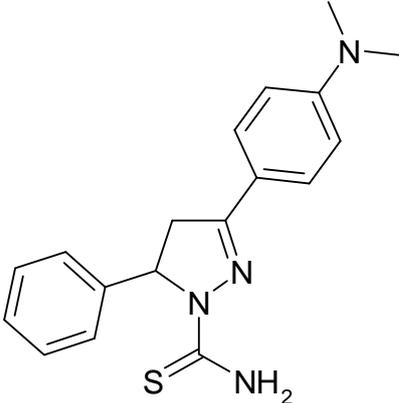
Structure	T <sub>f</sub>	Rt
 <p>1,3-diphénylprop-2-ène-1-one</p>	50°C	74.54%
 <p>3-(4-(diméthylamino)phényl)-1-phénylprop-2-en-1-one</p>	80°C	29.63%
 <p>1,5-bis(4-(diméthylamino)phényl)penta-1,4-dien-3-one</p>	192°C	43.85%

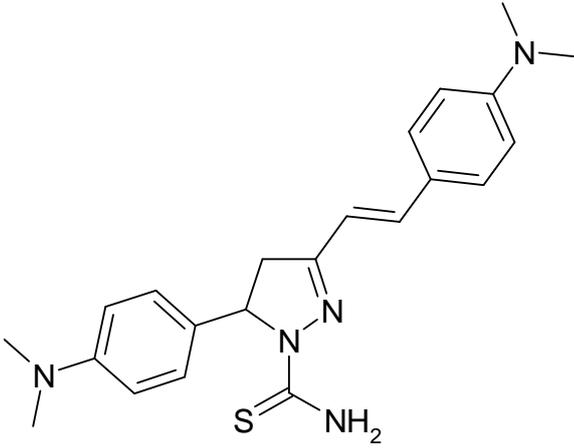
### II. 4. 1. 2 Synthèses des pyrazoles

✓ c-Mode opératoire.

Dans un ballon de 250ml, on met 1,4g, de **NaOH** dans 30 ml d'éthanol ensuite on ajoute 3g (0,014mol) de la chalcone et 1,3g (0,014mol) de thiosemicarbazide en agitant le mélange et on le porte à reflux pendant 8-10h. Puis le mélange réactionnel est refroidi dans un bain de glace. Le pyrazole obtenu est recristallisé dans un mélange eau-éthanol.

**Tableau II. 2** Pyrazoles préparés par condensation des chalcones avec le thiosemicarbazide

Structure	T <sub>f</sub>	Rt
 <p>3,5-diphenyl-4,5-dihydro-1H-pyrazole-1-carbothioamide</p>	202°C	37.35%
 <p>5-(4-(dimethylamino)phenyl)-3-phenyl-4,5-dihydro-1H-pyrazole-1-carbothioamide</p>	220°C	67.36%

 <p>5-(4-(dimethylamino)phenyl)-3-(4-(dimethylamino)styryl)-4,5-dihydro-1H-pyrazole-1-carbothioamide</p>	<p>185°C</p>	<p>77.77%</p>
---	--------------	---------------

#### II. 4. 2 Résultats et discussions

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 R.M.N. 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 ( ) sont exprimés en ppm.

##### ✓ 1,3-diphénylprop-2-ène-1-one :

IR ( $\text{Cm}^{-1}$ ): 3055.77-3027.94 (C-H, aromatique), 1661.51 (C=O, carbonyle), 1573,79 (C=C, oléfine).

RMN  $H^1$  (DMSO, 300 MHz, (ppm)): 8.18 (Ha, m), 7.99 (Hb, m), 7.58 (Hc, m), 7.45-7.65 (Hd, m).

RMN  $C^{13}$  (DMSO, 300 MHz, (ppm)): 189.67 ( $C_1$ ), 122.51 ( $C_2$ ), 144.51 ( $C_3$ ), 138.01 ( $C_4$ ), 135.11 ( $C_4$ ), 133.64 ( $C_7$ ), 131.12 ( $C_7$ ), 128.61-129.27 ( $C_5$ ,  $C_6$ ,  $C_8$  et  $C_9$ ), 128.11-128.38 ( $C_5$ ,  $C_6$ ,  $C_8$  et  $C_9$ ).

##### ✓ 3,5-diphényl-4,5-dihydro-1H-pyrazole-1-carbothioamide:

IR ( $\text{Cm}^{-1}$ ): 3479.08-3344.21 ( $\text{NH}_2$ ), 3053.44 (C-H, aromatique), 1599,20 (C=C, aromatique).

RMN  $H^1$  (DMSO, 300 MHz, (ppm)): 8.084 (H, -NH<sub>2</sub>, s), 7.11-7.89 (10H aromatiques, m), 3.95 (Ha, d), 3.85 (Hb, t).

RMN  $C^{13}$  (DMSO, 300 MHz, (ppm)): 176.57 (C<sub>10</sub>), 155.39 (C<sub>1</sub>), 143.46 (C<sub>4</sub>), 131.35 (C<sub>4'</sub>), 125.74-131.02 (C<sub>5</sub>- C<sub>9</sub> et C<sub>5'</sub>- C<sub>9'</sub>), 63.30 (C<sub>3</sub>), 42.85 (C<sub>2</sub>).

Les hétérocycles de pyrazole obtenus sont caractérisés par des spectres IR qui montrent des bandes d'absorptions à environ 3479.08-3344.21 cm<sup>-1</sup>, attribuées à la fonction amine primaire -NH<sub>2</sub> lie à l'atome d'azote du cycle pyrazole. L'absence des bandes d'absorption observées à 1661-1665 cm<sup>-1</sup> dans le cas des chalcones indique clairement la formation probable du noyau pyrazolique [44].

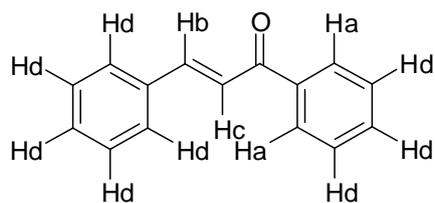
Par ailleurs la forme amine de l'entité carbothioamide est confirmée par la RMN  $H^1$  du proton par l'apparition d'un singulet, situé à 8.04-8.09 ppm correspondant au groupement (-NH<sub>2</sub>) en accord avec la structure proposée (forme thione). Les protons des carbones 2 et 3 sont observés à 3.95 (Ha) et 3.85 (Hb) respectivement confirme la cyclocondensation des chalcones avec le thiosemicarbazide. La présence des motifs aromatiques dans les composés est toute fois confirmée par l'apparition d'un massif complexe situé à 7.11-7.89 ppm correspondant au groupement (Ar-H) et en accord avec les résultats de la littérature [45, 46].

## **II. 5 Conclusion**

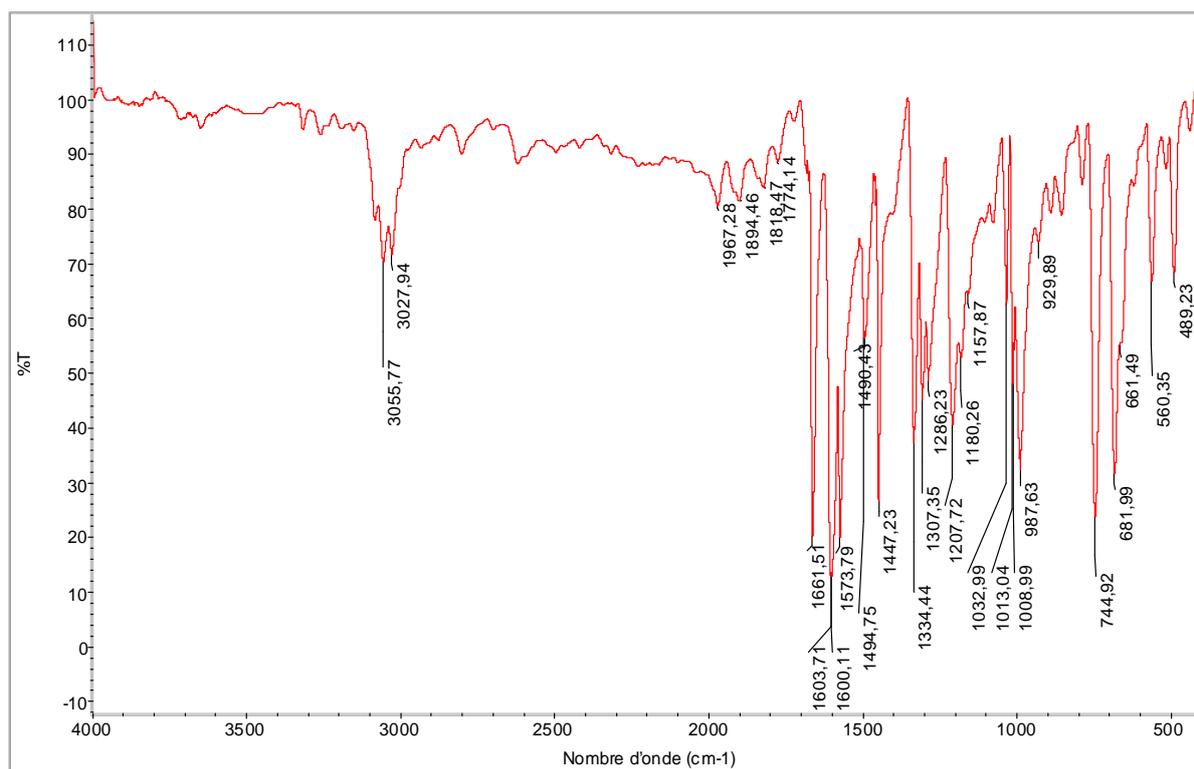
Les pyrazole 3,5-disubstitués ont été préparés par la méthode de cyclocondensation d'une dérive hydrazine substituée tel que thiosemicarbazide avec diverse dérivées de chalcones. Ces dernières sont préalablement préparées par condensation de **CLAISEN-SCHIMIDT** d'une acétophénone avec des aldéhydes substitués. La méthode utilisée constitue une stratégie facile à mise en œuvre et donne de bons résultats. Elle consiste à faire réagir des différentes chalcones avec le thiosemicarbazide dans l'éthanol comme solvant et en présence d'une base (NaOH) permettant la réalisation du cyclocondensation. La réaction nécessite un chauffage à reflux pendant une durée compris entre 8 à 10h, est parfois 24h selon le cas (chalcone).

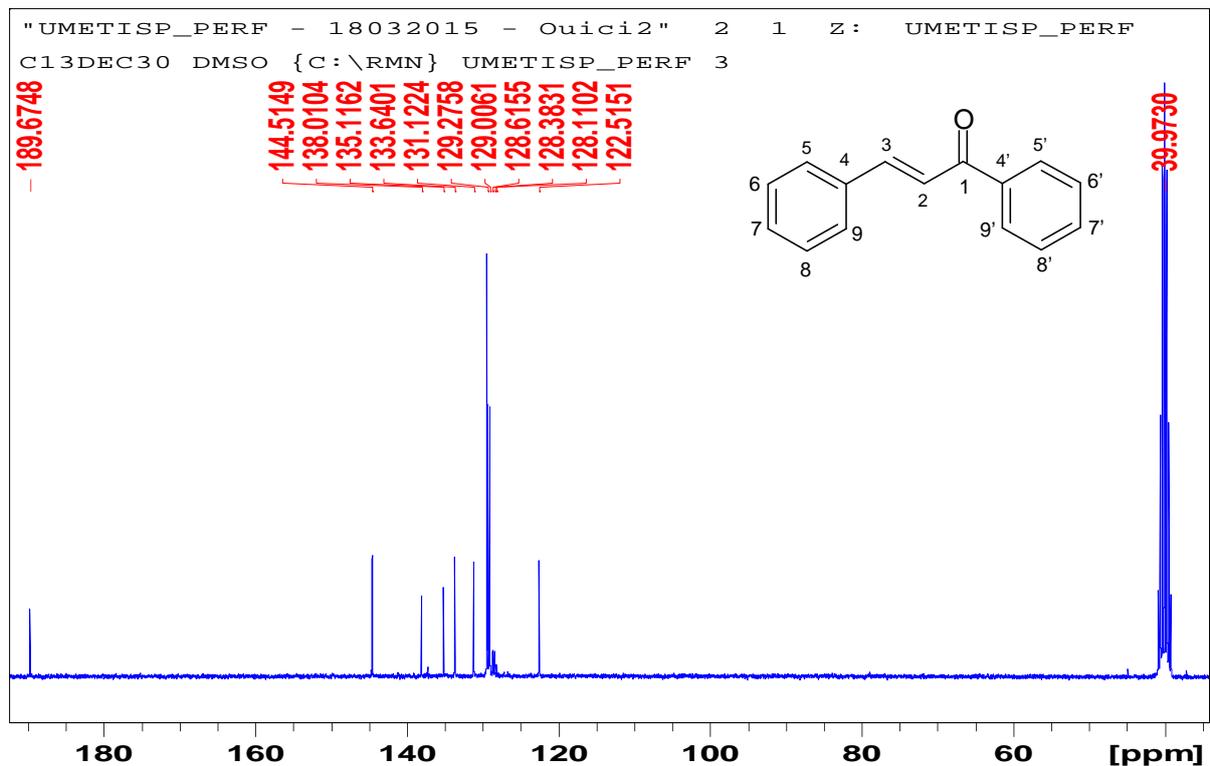
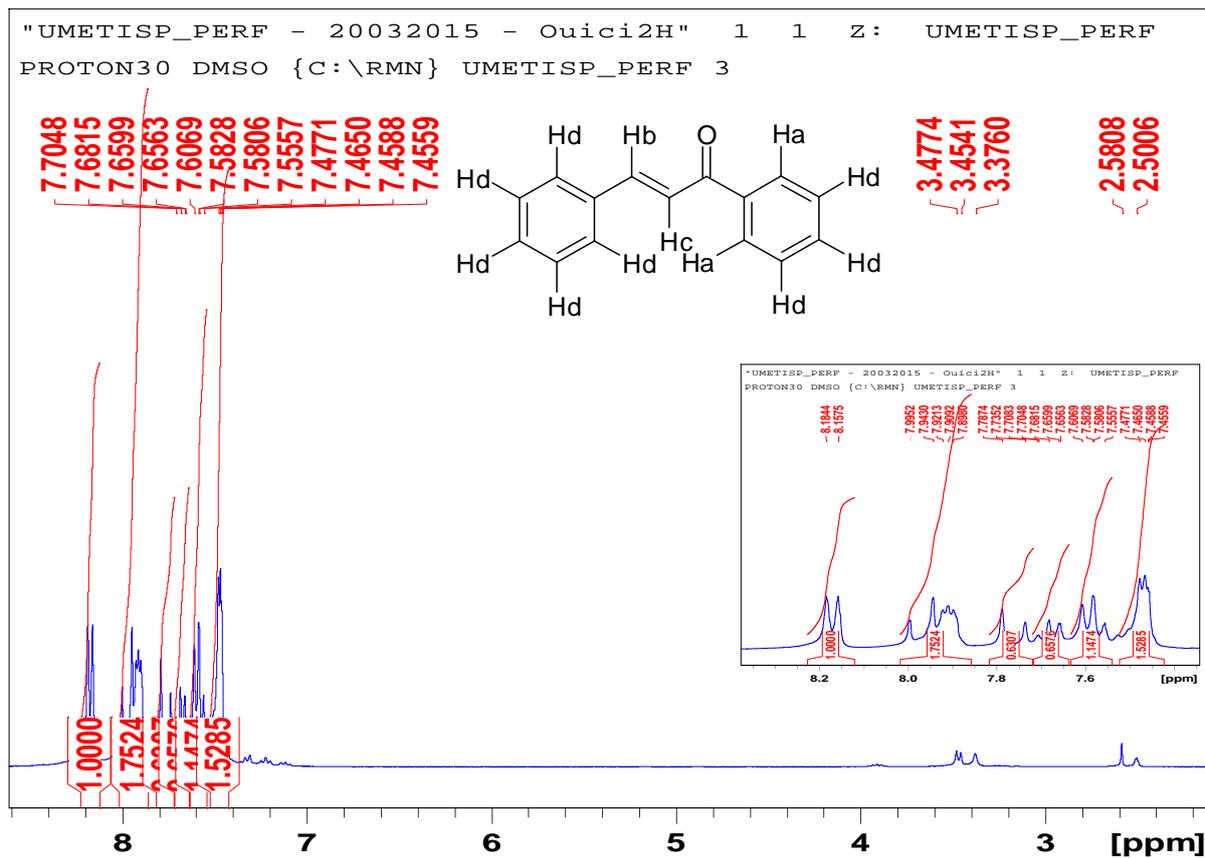
La méthode de synthèse des chalcones et pyrazoles décrite plus haut est simple pour être appliquée à la préparation des composés organiques qui peuvent être testés en tant qu'inhibiteurs de corrosion de l'acier C38 en milieu HCl 1M dans la suite de ce travail. La facilité des protocoles expérimentaux, le faible coût des composés de départ ainsi que les rendements élevés font que des quantités importantes de produits peuvent être préparées avec de bonne pureté.

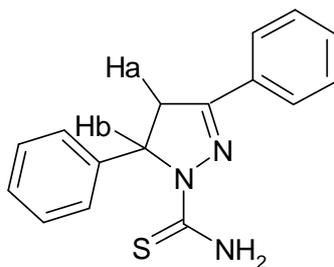
## Analyses spectrales (IR, RMN $^1\text{H}$ et RMN $^{13}\text{C}$ )



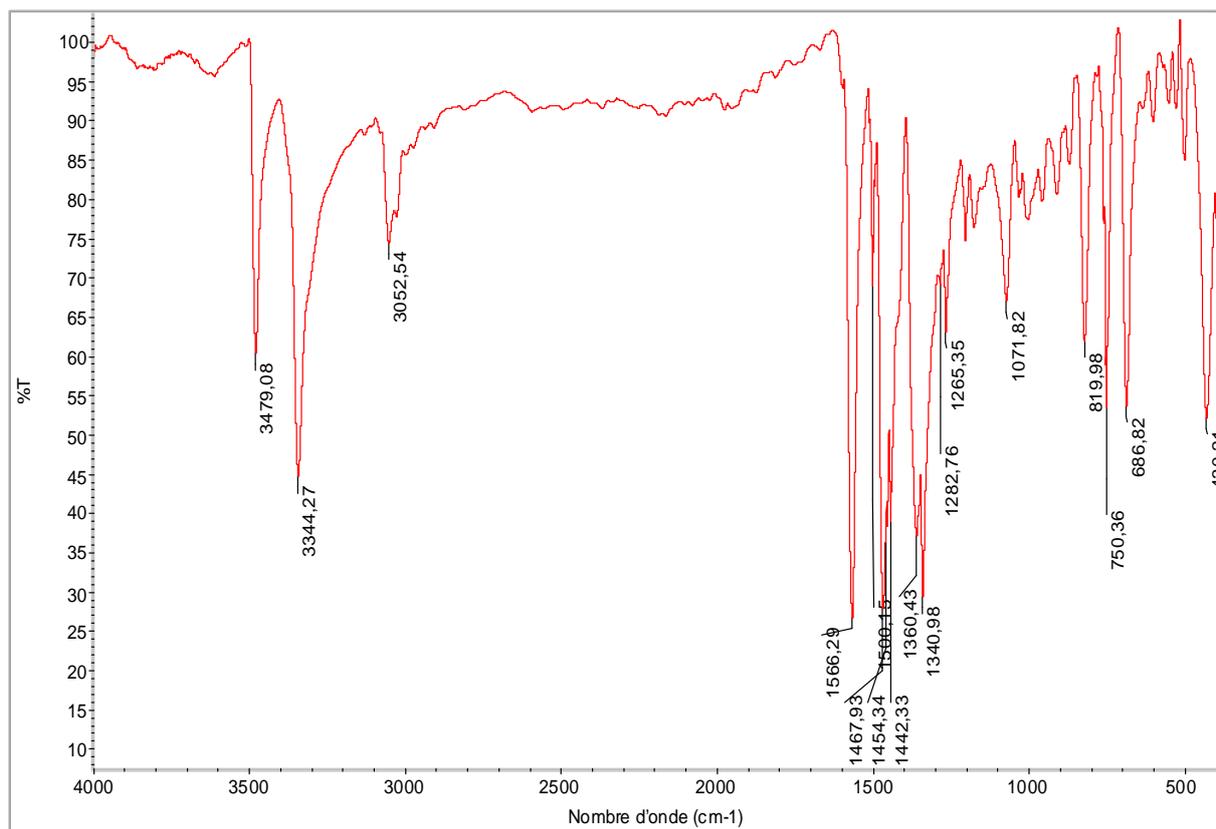
### *1,3-diphénylprop-2-éne-1-one*

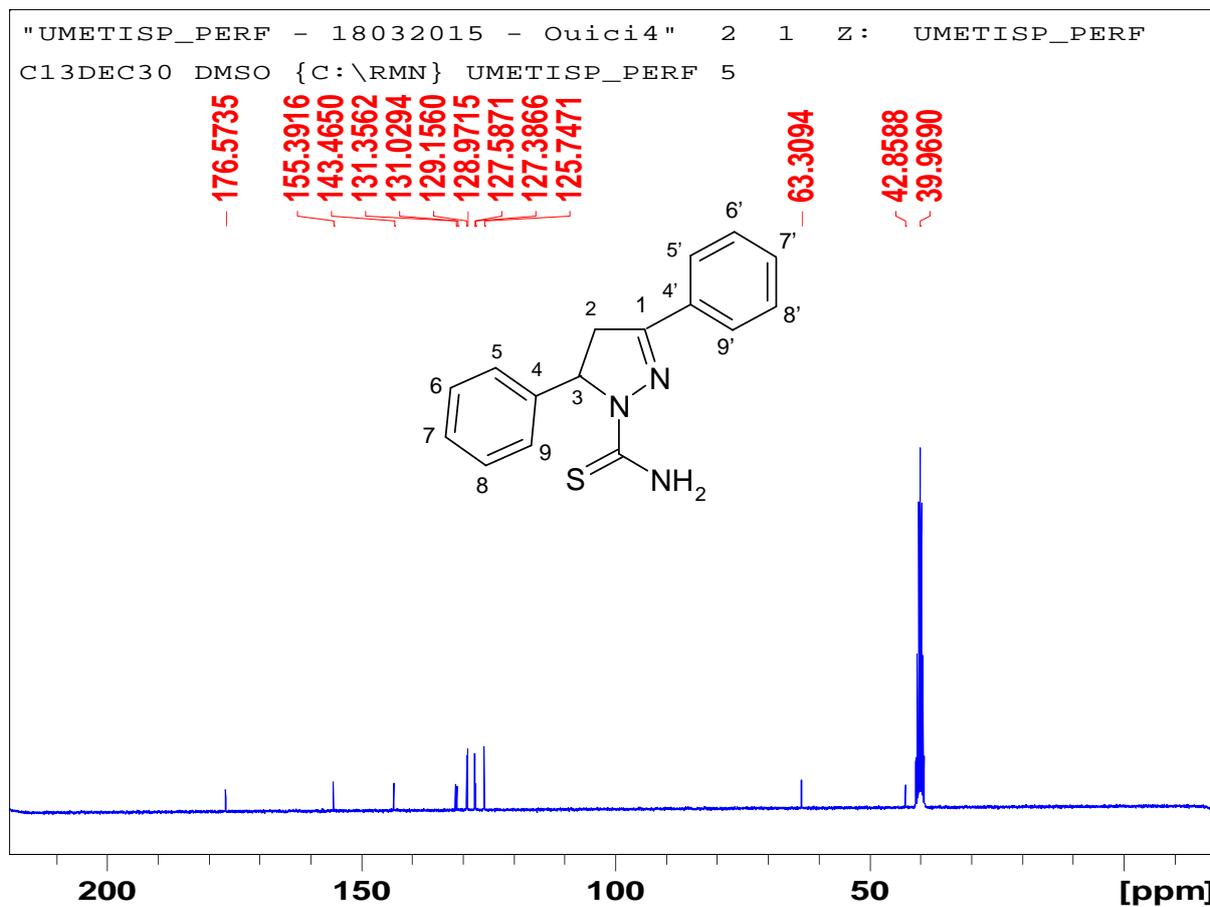
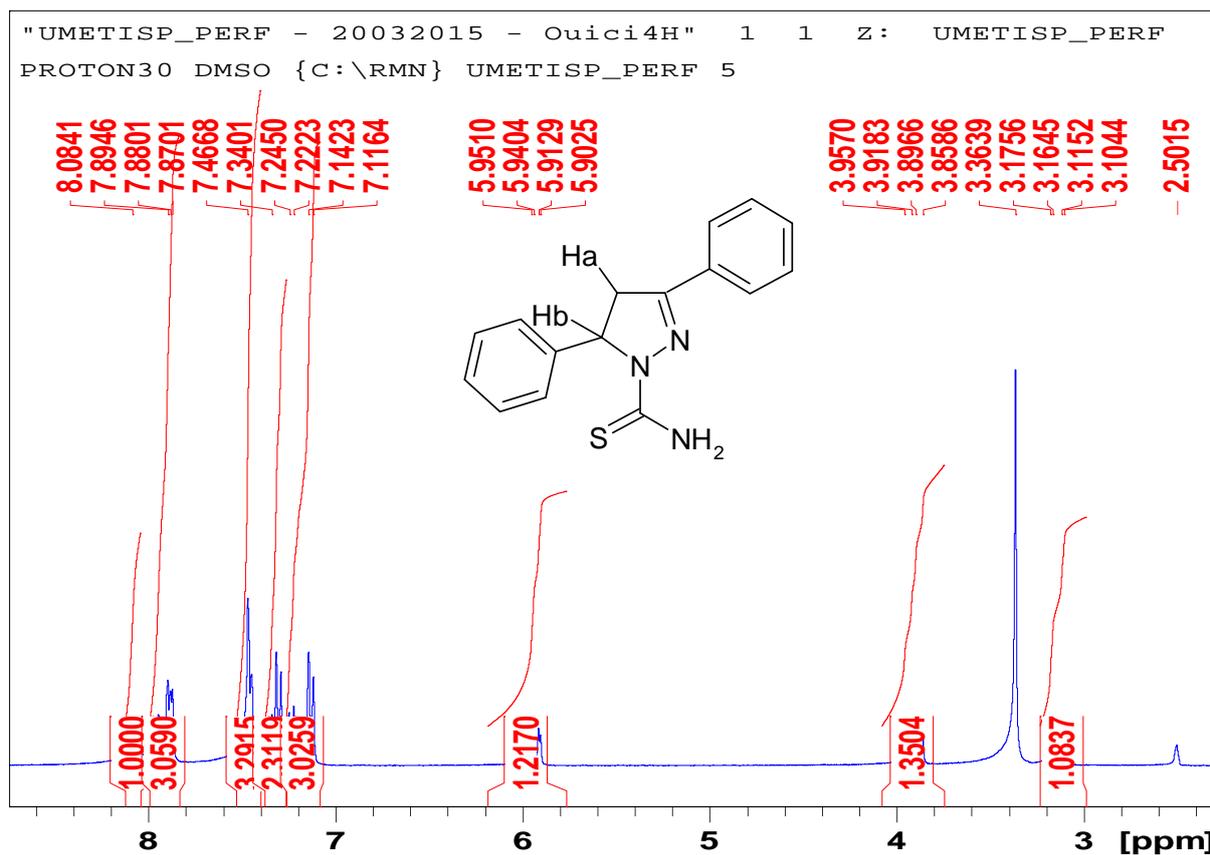






**3,5-diphenyl-4,5-dihydro-1H-pyrazole-1-carbothioamide**





## REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] Haraguchi, H.; Ishikawa, H.; Mizutani, K.; Tamura, Y.; Kinoshita, T. *Bioorg. Med. Chem.* 1998, 6, 339.
- [2] Hua, Z. S.; Luo, J. G.; Wang, X. B.; Wang, J. S.; Kong, L. *Bioorg. Med. Chem Lett.* 2009, 19, 2728.
- [3] Wu, X.; Wilairat, P. et Go, M. *Bioorg. Med. Chem.* 2002, 12, 2299.
- [4] Kumar, S. K.; Hager, E.; Pettit, c.; Gurulingappa, H.; Davidson, N. E. et Khan, S. R.1. *Med. Chem.* 2003, 46, 2813.
- [5] Hsieh, H.; Lee, T.; Wang, J. et Lin, C. *Phm'm. Res.* 1998, 15, 39.
- [6] 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.
- [7] Rajendra Prasad, Y; Praveen Kumar, P.; Ravi Kumar, P. et Srinivasa Rao, A E.-I. *Chem.* 2008, 5, 144.
- [8] VogeJ, S.; Ohmayer, S.; Brunner, G.; HeilmalID, J. *Bioorg. Med. Chem.* 2008, 16, 4286.
- [9] (a) Claisen, L.; Claparede, A. *Ber. Dtsch. Chem. Ges* 1881, 14, 2460; (b) Schmidt, J. G. *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* 1881, 14, 1459.
- [10] Dhar, D. N.; LaI, J. B. 1. *Org. Chem.* 1958, 23, 1159.
- [11] Konej, Sashidhara, v.; Jammikuntla, Rosaiah, N. et Abdhel, K. *Synth. Commun* 2009, 39, 2288.
- [12] Eddarir, S.; Cotelte, N.; Bakkour, Y; Ronaldo, C. *Tetrahedron Lett.* 2003, 44, 5359.
- [13] Braun, R. U.; Ansorge, M.; Müller, T. J. J. *Chem. Eur. J.* 2006, 12, 9081.
- [14] Wadsworth, William, S. *Organic Reactions* 1977, 25, 214.
- [15] Wiberg, E.; Wiberg, N. *Inorganic chemistry*, Academie Press, 2001, Page: 719.
- [16] Zhan, Z.; Yu, 1.; Liu, H.; Cui, Y; Yang, R.; Yang, W., Li, 1. *J Org. Chem.* 2006, 71, 8298.
- [17] (a) N.-T. Ha-Duong, S. Dijols, C. Marques-Soares, C. Minoletti, P. M. Dansette, D. Mansuy, *J. Med. Chem.*, **2001**, 44, 3622. (b) T. de Paulis, K. Hemstapat, Y. Chen, Y. Zang, S. Saleh, D. Alagille, R. M. Baldwin, G. D. Tamagnan, P.J. Conn. *J. Med. Chem.*, **2006**, 49, 3332.
- [18] C. Lamberth, *Heterocycles*, **2007**, 71, 1467.
- [19] H. B. Schroter, D. Neumann, A. R. Katritzky, R. J. Swinbourne, *Tetrahedron*, **1966**, 22, 2895.

- [20] T. Eicher, S. Hauptmann, *The Chemistry of Heterocycles*, Edition George Thieme Verlag Stuttgart-New York, **1995**, 179.
- [21] L. Knorr, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, **1883**, *16*, 2597.
- [22] H. v. Pechmann, *Chem Ber*, **1898**, *31*, 2950.
- [23] (a) R. Huisgen, R. Grashley; H. Gotthardt, R. Schmidt, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1962**, *1*, 48. (b) J. S. Clovis, W. Fliege, R. Huisgen, *Chem. Ber*, **1983**, *116*, 3062.
- [24] L. Knorr, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, **1883**, *16*, 2597.
- [25] F. Gosselin, P.D. O'Shea, R.A. Webster, R.A. Reamer, R. D. Tillyer, E. J. J. Grabowski, *Synlett*, **2006**, 3267.
- [26] C. Moureu, R. Delange, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, **1901**, *25*, 302.
- [27] B. C. Bishop, K. M. J. Brands, A. D. Gibb, D. J. Kennedy, *Synthesis*, **2004**, 43.
- [28] Y. R. Huang, J. A. Katzenellenbogen, *Org. Lett.*, **2000**, *2*, 2833.
- [29] B. A. Bhat, S. C. Puri, M. A. Qurishi, K. L. Dhar, G. N. Qazi, *Synth. Commun.*, **2005**, *35*, 1135.
- [30] F. A. Rosa, P. Machado, P. S. Vargas, H. G. Bonacorso, N. Zanatta, M. A. P. Martins, *Synlett*, **2008**, 1673.
- [32] A. R. Katritzky, M. Wang, S. Zhang and M. V. Voronkov, *J. Org. Chem.*, **2001**, *66*, 6787.
- [33] A. Alberola, A. G. Ortega, M. L. Sadaba, M. C. Sanudo, *J. Chem. Soc., Perkin Trans 1*, **1998**, 4061
- [34] O. I. El-Sabbagh, *European Journal of Medicinal Chemistry*; **44** (2009) 3746-3753.  
**1999**, *51*, 2675.
- [35] A. A.-H Abdel-Rahman, A. E.-S. Abdel-Megied, M. A. M. Hawata, E. R. Kasem, M. T. Shabaan, *Monatsh. Chem.*, **2007**, *138*, 889.
- [36] H. v. Pechmann, *Chem. Ber.*, **1898**, *31*, 2950.
- [37] Y. Kobayashi, T. Yamashita, K. Takahashi, H. Kuroda, I. Kumadaki, *Chem. Pharm. Bull*, **1984**, *32*, 4402.
- [38] N. Jiang, C-J. Li, *Chem. Commun.*, **2004**, 394.
- [39] X. Qi, J. M. Ready, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2007**, *46*, 3242.
- [40] M. J. Barnes, R. Conroy; D. J. Miller, J. S. Mills, J. G. Montana, P. K. Pooni, G. A. Showell, L. M. Walsh, J. B. H.

Warneck, *Bioorg. Med. Chem. Lett.*, **2007**, *17*, 354.

[41] D. Vuluga, J. Legros, B. Crousse, D. Bonnet-Delpon, *Green Chem.*, **2009**, *11*, 156.

[42] J.-W. Xie, Z. Wang, W.-J. Yang, L.-C. Kong, D.-C. Xu, *Org. Biomol. Chem.*, **2009**, *7*, 4352.

[43] A. M. Gonzalez-Nogal, M. Calle, P. Cuadrado, R. Valero, *Tetrahedron*, **2007**, *63*, 224.

[44] Y. Hari, S. Tsuchida, R. Sone, T. Aoyama, *Synthesis*, **2007**, 3371.

[45] D. Browne, J. Taylor, A. Plant, J. Harrity, *J. Org. Chem.*, **2009**, *74*, 396.

[46] H. B. Ouici, O. Benali, A. Guendouzi, *Res Chem Intermed.*, DOI 10.1007/s11164-016-2520-0 (2016).

## 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 piqure**

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



*Fig. I. 2 Corrosion par piqure*

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

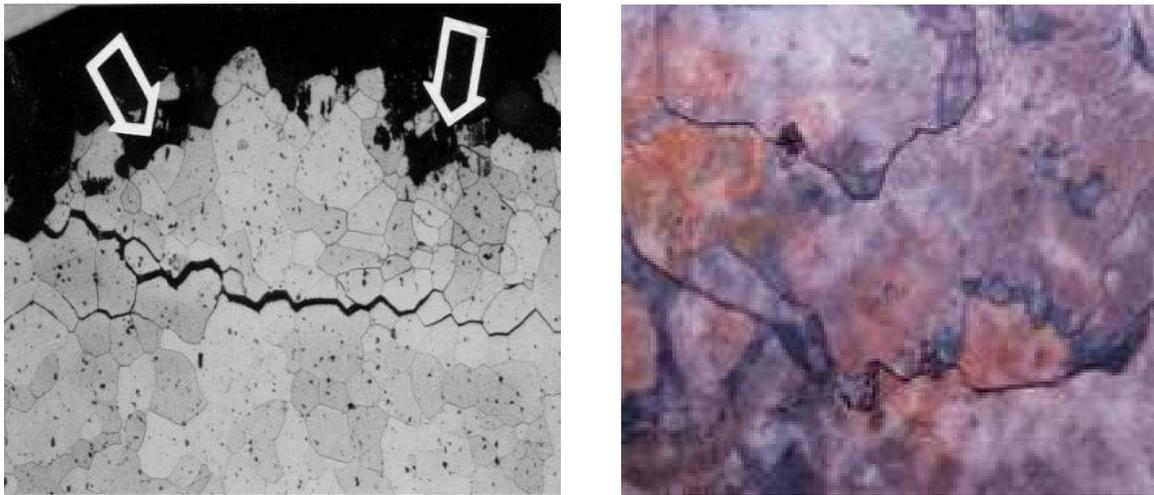
Ce type de corrosion résulte du couplage électrique de deux métaux différents et immergés dans la même solution. Le moins noble (l'anode) se corrode et le plus noble (la cathode) est protégé. Elle résulte de la formation d'une pile électrochimique.



*Fig. I. 3 Corrosion Galvanisée*

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

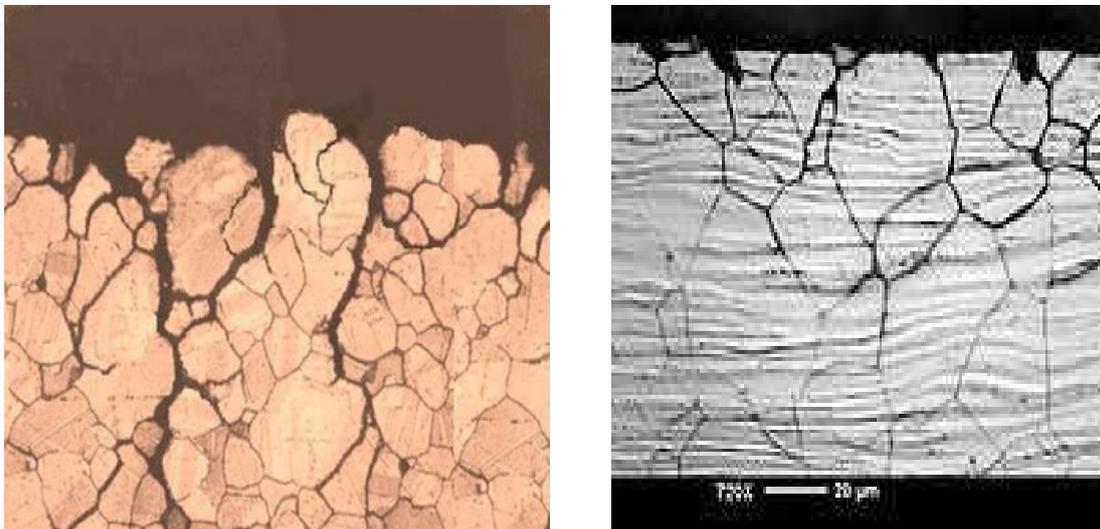
La corrosion sous contrainte résulte de l'action conjuguée d'une contrainte mécanique (résiduelle ou appliquée), et d'un milieu agressif vis-à-vis du matériau, chacun de ces facteurs pris séparément n'étant pas susceptible à lui seul d'endommager la structure.



*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 adaptée, 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:

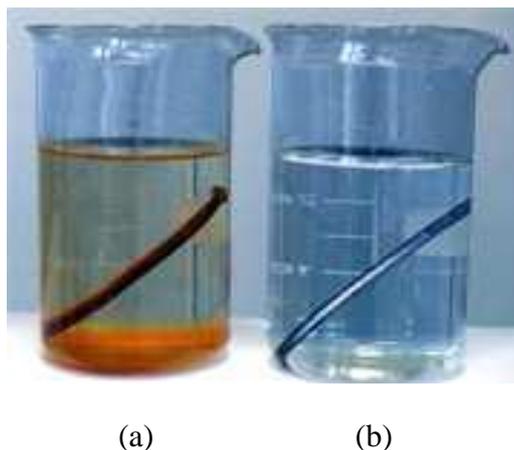
- Revêtements métalliques qui peuvent être anodiques ou cathodiques.
- Revêtements non métalliques (peintures, matière plastique...).
- Des oxydes protecteurs.

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

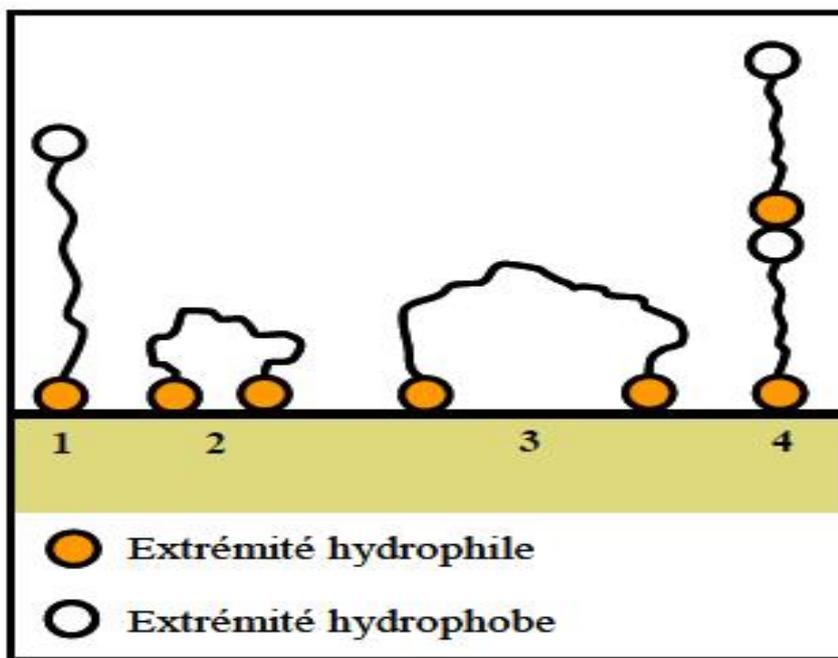
Les molécules organiques utilisées comme inhibiteurs, contiennent une partie non polaire, hydrophobe et relativement volumineuse, constituée principalement d'atomes de carbone et d'hydrogène, et une partie polaire, hydrophile, constituée d'un ou plusieurs groupes fonctionnels, tels que  $-NH_2$  (amine),  $-SH$  (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. 2*).

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. 2*) [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. 6: 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.

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

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

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

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

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:

$$bC_{inh} = \frac{\exp(a\theta) - 1}{1 - \exp[-a(1 - \theta)]} \quad (6)$$

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.

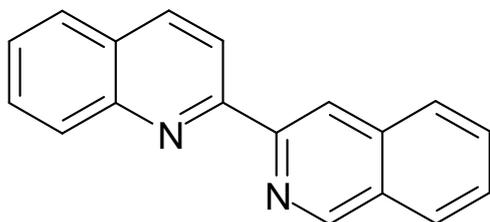
#### I. 6. HETEROCYCLES UTILISES COMME INHIBITEURS DE CORROSION EN MILIEU ACIDE

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].

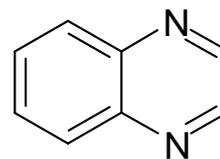
Des composés contenant les hétéroatomes N et S se sont révélés être de bons inhibiteurs de corrosion [53]. Machu a recommandé l'utilisation des composés contenant du soufre pour inhiber la corrosion en milieu sulfurique et de composés contenant de l'azote en milieu chlorhydrique [43]. Hackerman a montré 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

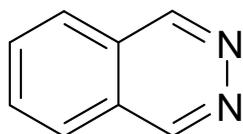
phtalazine (3) et la 2-mercaptopyrimidine (4). Ces substances ont montré des bonnes efficacités inhibitrices (80-90 %) dans un domaine de température de 25 à 60 °C.



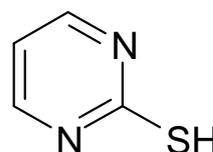
1



2

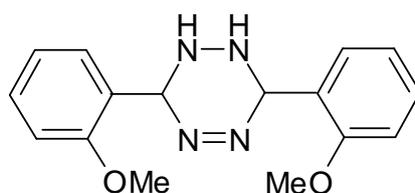


3

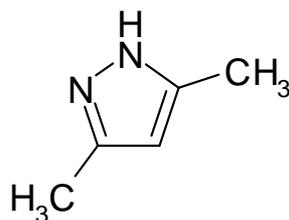


4

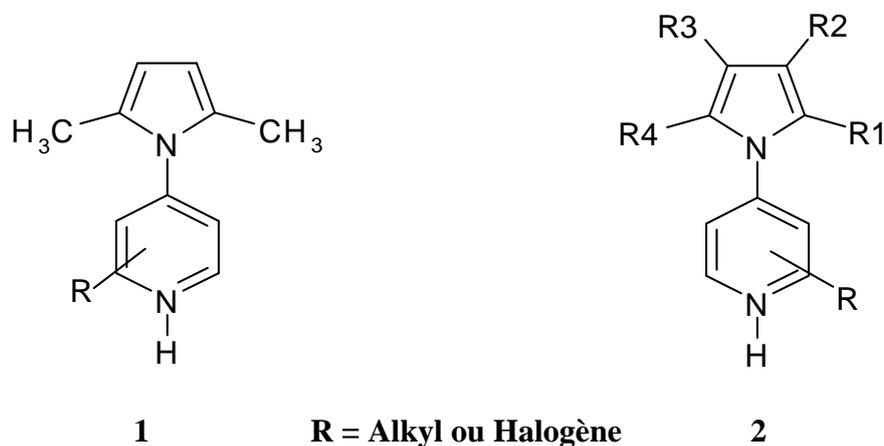
Elkadi et coll. [61] ont étudié l'influence du 3,6-bis(2-methoxyphenyl)-1,2-dihydro-1,2,4,5-tétrazine sur la corrosion de l'acier en milieu acide par la perte de poids, les courbes de polarisation et la spectroscopie d'impédance électrochimique. Une meilleure efficacité inhibitrice a été trouvée en milieu 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.



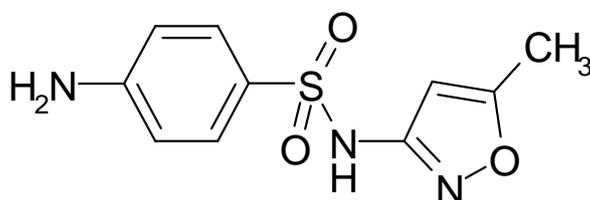
Touhami et coll. [62] ont étudié quelques composés pyrazoliques comme inhibiteurs de corrosion pour le fer en milieu chlorhydrique molaire. Le 3,5-diméthyl-pyrazole s'est avéré le meilleur inhibiteur et son efficacité inhibitrice atteint une valeur de l'ordre de 83% à 10<sup>-3</sup> M.



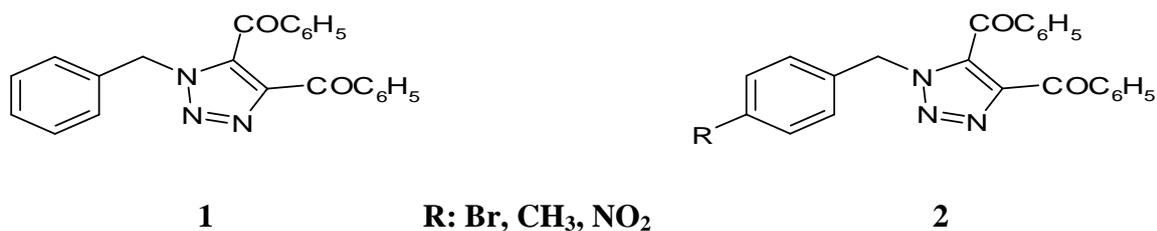
Stupnisek et coll. ont étudié l'effet des divers pyrroles substitués (**1**, **2**) sur la corrosion de fer en milieu acide en utilisant des méthodes électrochimiques [63]. Une corrélation entre la structure moléculaire et l'efficacité inhibitrice a montré que l'efficacité des pyrroles est influencée 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.



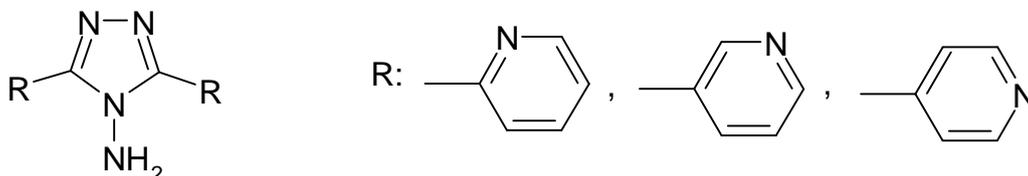
L'effet du sulphaméthoxazole sur l'inhibition de la corrosion de l'acier en milieu chlorhydrique 1 M a été étudié en utilisant les courbes de polarisation et la spectroscopie d'impédance électrochimique. Ce composé a montré des meilleures efficacités inhibitrices [64].



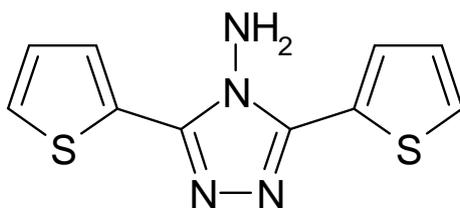
L'effet du 1-benzyl-1-H-4,5-dibenzoyl-1, 2,3-triazole (**1**) sur l'inhibition de la corrosion de l'acier en milieu chlorhydrique 1% a été étudié par Abdennabi et coll. [65]. Une efficacité inhibitrice de l'ordre de 95% a été obtenue pour l'inhibiteur étudié. Les mêmes auteurs ont également étudié l'effet 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>.



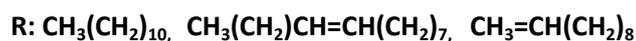
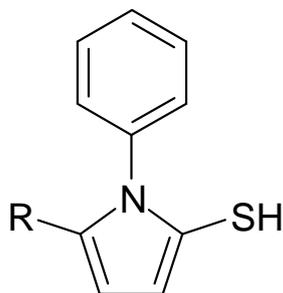
L'influence du 2,5-bis(n-pyridyl)-4-amino-1,3,4-triazoles ( $n = 1, 2, 3$ ) sur la corrosion de l'acier en milieu chlorhydrique molaire a été étudié par Mernari et coll. [66]. Le 2,5-bis(3-pyridyl)-4-amino-1,3,4-triazole s'est avéré le meilleur inhibiteur.



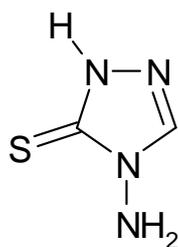
L'effet du 3,5-bis(2-thienyl)-4-amino-1,2,4-triazole sur la corrosion de l'acier dans les solutions HCl 1M et H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,5 M a été étudié par Bentiss et coll. [67] en utilisant la perte de poids et la spectroscopie d'impédance électrochimique. Ce composé est fortement adsorbé sur la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



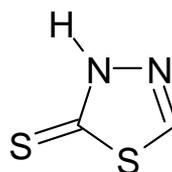
L'influence de quelques triazoles substitués sur la corrosion de l'acier en milieu HCl 1M et H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,5 M a été étudiée par Quraishi et coll. [68]. Les valeurs de l'énergie d'activation et de l'énergie libre d'adsorption ont été calculées pour étudier le mécanisme de l'inhibition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

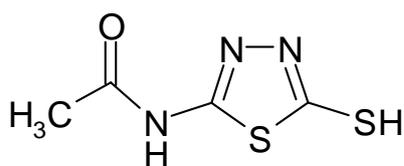


1

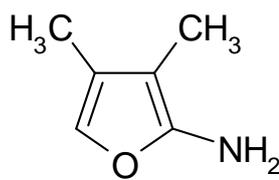


2

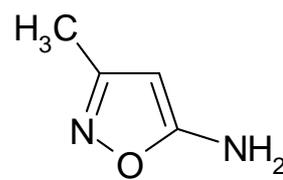
L'efficacité inhibitrice de quelques composés organiques hétérocycliques à savoir le 2-acetylamino-5-mercapto-1, 3,4-thiadiazole (**1**), le 3, 4-diméthyl-5-aminoisoxazole (**2**), le 3-méthyl-5-aminoisoxazole (**3**), le 2-acetylamino-5-sulphamoyl-1,3,4-oxadiazole (**4**), le 4-méthyl-5-oxazole-carboxamide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



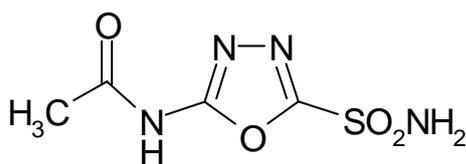
1



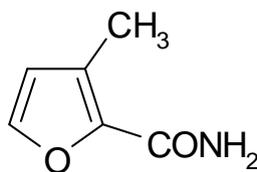
2



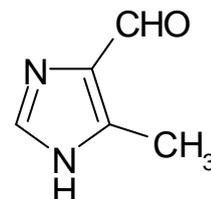
3



4

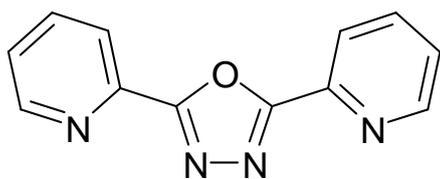


5

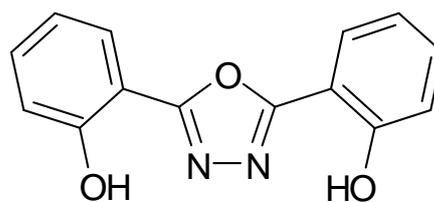


6

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.

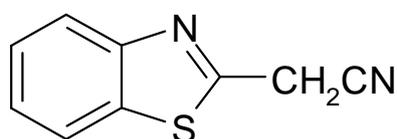


1

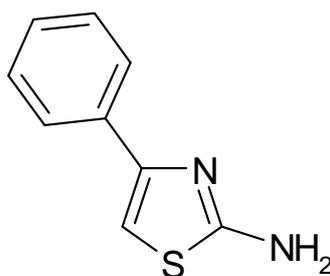


2

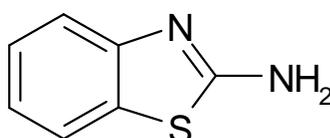
L'effet du 2-cyanométhyl-benzothiazole sur l'inhibition de la corrosion de l'acier en milieu chlorhydrique molaire dans un domaine de température de 25 à 60 °C a été étudié par El-Rehim et coll. [71]. Ils ont constaté que l'efficacité inhibitrice augmente avec l'augmentation de la concentration et diminue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



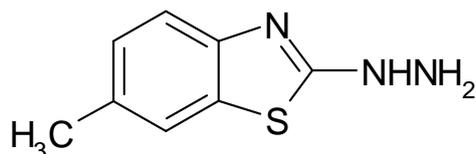
Le 2-amino-4-phenyl-thiazole et quelques imines ont été étudiés comme inhibiteurs de corrosion de l'acier en milieu chlorhydrique et sulfurique par gravimétrie et courbe de polarisation. Ces composés ont révélé une meilleure efficacité inhibitrice en milieu chlorhydrique qu'en milieu sulfurique [72,73].



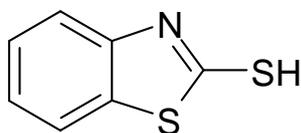
L'influence du 2-amino-benzothiazole et de quelques dérivés substitués a été étudiée sur l'inhibition de la corrosion de l'acier en milieu sulfurique dans un domaine de température de 35 à 60 °C [74]. L'efficacité inhibitrice diminue avec l'augmentation de la température.



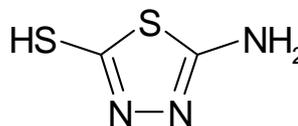
Ajmal et coll. [75] ont étudié le pouvoir inhibiteur du 2-hydrazino-6-méthylbenzothiazole sur la corrosion de l'acier en milieux HCl 1M et H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,5M par les courbes de polarisation et la spectroscopie d'impédance électrochimique. Ce composé a montré des efficacités inhibitrices 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.

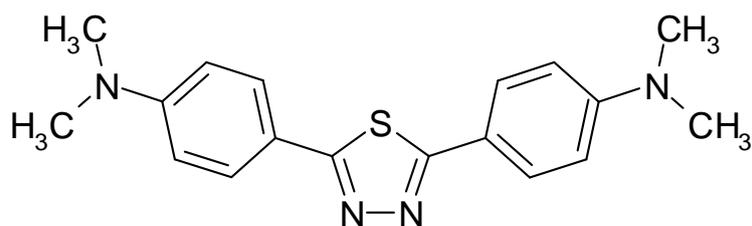


1

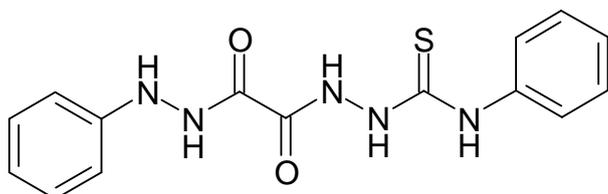


2

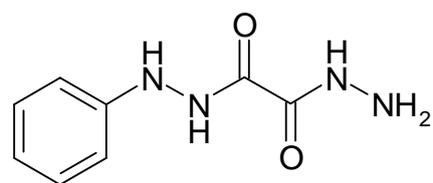
Bentiss et coll. [77] ont synthétisé une nouvelle classe d'inhibiteurs de corrosion, à savoir le 2,5-bis(4-diméthylaminophenyl)-1,3,4-thiadiazole. Son pouvoir inhibiteur sur la corrosion de l'acier en milieu chlorhydrique et sulfurique a été étudié par la perte de poids, les courbes de polarisation et 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 montré que l'inhibiteur est chimisorbé sur la surface métallique.



Larabi et coll. ont consacré leur études 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].

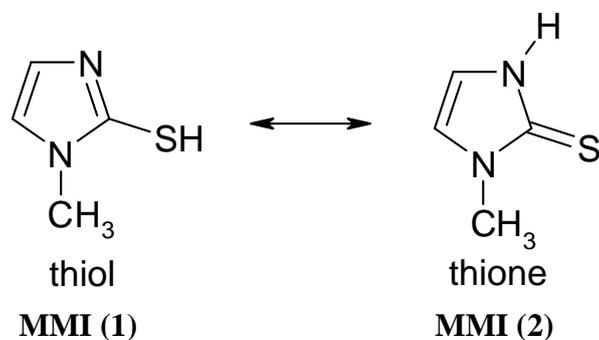


**PHPTO**

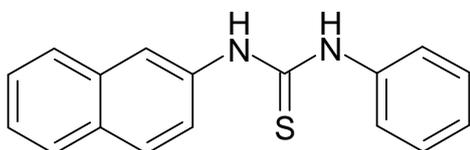


**PDHO**

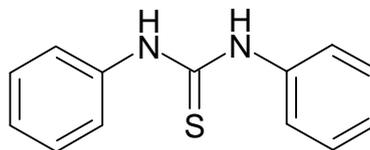
Benali et coll. ont étudié l'influence du 2-Mercapto 1-méthyl imidazole (**MMI**) sur le taux d'inhibition de la corrosion de l'acier C38 dans deux milieux ; H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,5M et HClO<sub>4</sub> 1M [83, 84] et du cuivre dans H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,5M et HCl 1M [85, 86]. On autre, 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.



**NPTU**



**DPTU**

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:

$$V_{corr} = \frac{\Delta m}{S \cdot t} \quad (7)$$

$V_{corr}$  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 :

$$P(\%) = \frac{V_{corr} - V_{inh}}{V_{corr}} \times 100 \quad (8)$$

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 (XPS)**

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

#### **I. 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-Vieillissement*, **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. Touham, 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.

Ce chapitre porte sur l'étude de l'action inhibitrice de quelques composés synthétisés vis-à-vis de la corrosion de l'acier C 38 en milieu acide chlorhydrique 1M. Les composés partir aux quels nous nous somme intéressés sont deux dérivés de chacone et un hétérocycle pyrazoliques à savoir, le 4-diméthylaminochalcone (**DMC**), le 4-diméthylaminodibenzylidène (**DAB**) et le 5-(4-(diméthylamino)phényl)-3-(4-(diméthylamino)styril)-4,5-dihydro-1H-pyrazole-1-carbothioamide (**DMP**). Évaluation du pouvoir inhibiteur des composés testé est effectué en utilisant la méthode de perte de masse ou encore la gravimétrie. Cette dernière constitue une première approche pour étudier l'inhibition de la corrosion d'un métal dans une solution agressive tel que HCl 1M. Elle présente l'avantage d'être d'une mise en œuvre simple et de ne pas nécessiter un appareillage important.

Lors de notre étude gravimétrique, nous avons choisi comme système électrochimique l'acier XC38 (électrode) et une solution acide chlorhydrique 1M. Nous avons étudié l'influence de la concentration et la température sur le l'efficacité d'inhibition des inhibiteurs vis-à-vis la corrosion de l'acier en milieu HCl. L'effet du temps d'immersion sur la variation du comportement des inhibiteurs utilisés a été également étudié. Par ailleurs, nous avons calculé et discuté quelques grandeurs cinétiques et thermodynamiques du processus électrochimique à partir des isothermes d'adsorption.

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

L'acier est un matériau bien connu et largement utilisé dans diverses industries. Un de ses défauts, c'est qu'il subit la corrosion dans différents environnements d'exploitation, mais dans une plus large mesure dans les acides. Or, les solutions aqueuses acides constituent généralement des milieux agressifs pour les métaux et alliages. Pour pallier ce phénomène indésirable, les inhibiteurs organiques dont le mode d'action résulte généralement de leur adsorption sur la surface du métal sont les plus fréquemment employés. Leurs sélections dépendent du type d'acide, de sa concentration, de la température et du matériau métallique exposé à l'action de la solution acide. Ainsi, les hétérocycles contenant du soufre sont efficaces dans l'acide sulfurique [1-4], tandis que ceux contenant l'azote [5-7] sont efficaces en milieux chlorhydriques. Dans le but de montrer l'action inhibitrice de nos composés synthétisés, nous présentons dans ce chapitre un aperçu sur le comportement inhibiteur des composés décrit plus haut, à savoir, le (**DMC**), (**DAB**) et le (**DMP**) contre la corrosion d'un acier C38 en milieu HCl 1M avec différentes concentrations et sous diverses conditions expérimentales en utilisant la gravimétrie.

### III. 2. Etude de l'efficacité inhibitrice de MCH, DAB et DMP

#### III. 2. 1. Matériel et conditions

##### III. 2. 1. 1. Inhibiteurs testés

Les composés testés sont le **(DMC)** qui se présente sous forme de poudre jaunâtre, le **(DAB)** sous forme de poudre orange le **(DMP)** qui est un solide rouge brique. La masse molaire des différents inhibiteurs est égale à 238g/mol, 320g/mol et 391 g/mol respectivement. La structure moléculaire des inhibiteurs est donnée dans la figure suivante.

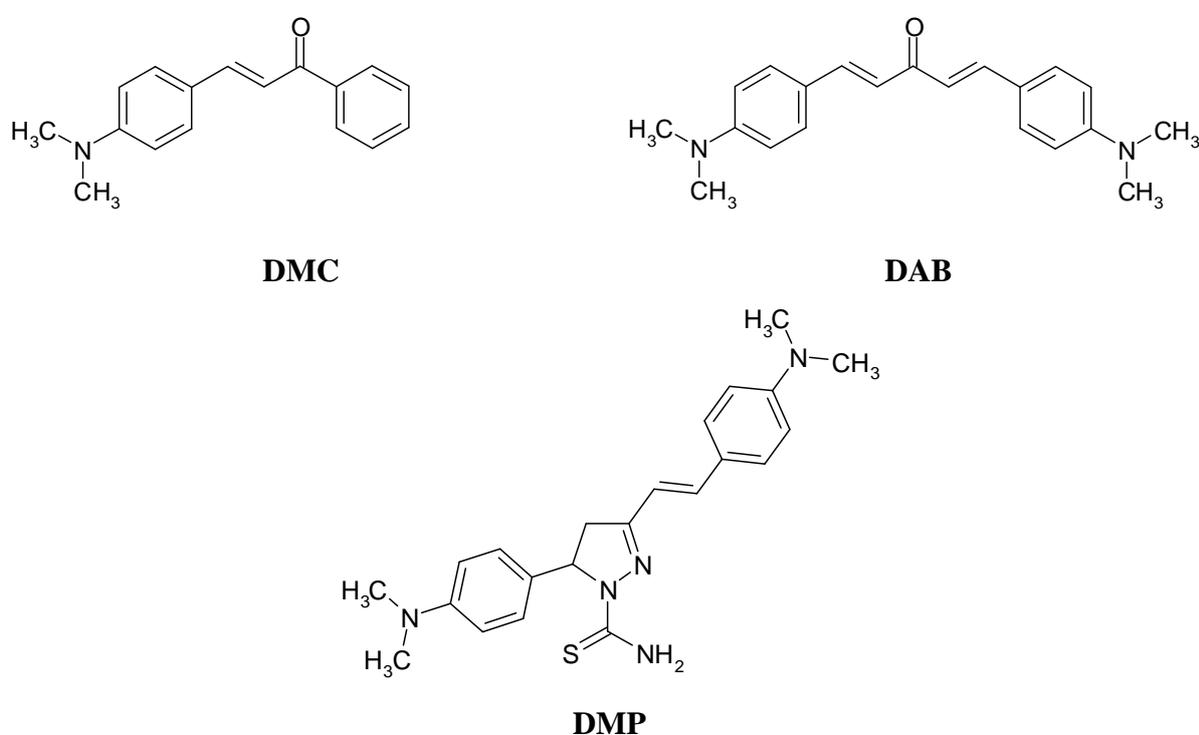


Figure III. 1 Structure moléculaire de DMC, DAB et DMP

##### III. 2. 1. 2 Acier utilisé

Dans cette étude, nous avons utilisé des échantillons d'acier doux dont la composition est comme suit (pourcentage massique): C 0.370%, Si 0.230% %, Mn 0.0680, S 0.016%, Cr 0.077%, Ni 0.059%, Co 0.009%, Cu 0.160% et le reste du Fer utilisé comme électrode de travail. La solution corrosive est une solution HCl 1M obtenue par dilution de l'acide chlorhydrique 37% de l'eau distillée.

### III. 2. 1. 3. Préparation des échantillons d'acier C38

Pour éliminer les dépôts d'oxyde ainsi que les différents impuretés qui se forment sur la surface des plaques d'acier afin que celles-ci soient lisses, planes et plus uniformes, on procède avant toute mesure gravimétrique à un polissage mécanique à l'aide du papier verre à différents degrés de granulation (SiC #400, #600, #800, #1000 et #1200), suivi d'un lavage à l'eau distillée, un dégraissage par l'acétone. Ensuite, on sèche les plaques à l'air propulsé chaud.

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

Pendant toutes les expériences de perte de masse, nous avons utilisé comme milieu agressif une solution aqueuse d'acide chlorhydrique préparée à partir de la solution commerciale d'acide chlorhydrique (37%) avec de l'eau distillée. Les concentrations choisies ( $10^{-4}$  à  $5.10^{-4}$ M) sont basées sur la solubilité des inhibiteurs dans le HCl 1M pour obtenir des solutions homogènes en inhibiteurs.

## III. 3. Résultats et discussions

### III. 3. 1. Mesures gravimétriques

#### III. 3. 1. 1. Influence de la concentration sur l'action inhibitrice

La variation de l'effet inhibiteur en fonction de la concentration des composés testés est réalisée par des échantillons d'acier C38 de dimension 14.30 x 12.17 x 3.30 mm immergés dans HCl 1M, sans et avec addition de différentes concentrations en inhibiteurs. L'efficacité inhibitrice est calculée après 1 h d'immersion dans la solution électrochimique à une température de 30 et 40°C à l'aide d'un bain thermostaté. La vitesse de corrosion de l'acier dans le milieu considéré est donnée par la relation suivante.

$$V_{corr} = \frac{\Delta m}{s \times t} \quad (1)$$

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

$$P(\%) = \frac{V_{corr} - V'_{corr}}{V_{corr}} \times 100 \quad \left( \frac{m_g}{cm^2 \cdot h} \right) \quad (2)$$

Avec  $V_{corr}$  et  $V'_{corr}$  sont la vitesse de corrosion de l'acier après 1h d'immersion sans et avec des inhibiteurs.

Le tableau. III. 1 présente les vitesses de corrosion et l'efficacité inhibitrice calculées par gravimétrie pour différentes concentrations en DMC, DAB et DMP dans le HCl 1M à T= 30°C.

Les résultats obtenus (**Tableau. III. 1**) montre que la vitesse de corrosion ( $V_{corr}$ ) diminue tandis que l'efficacité inhibitrice croît avec la concentration en inhibiteur, et atteint une valeur maximale de l'ordre (90%, 97%, et 88%) pour la même concentration ( $5.10^{-4}M$ ) en **DMC**, **DAB** et **DMP** à 30°C [8, 9]. Ces résultats illustrent clairement que l'introduction du nouveaux groupement tel que motif diméthylamino, ainsi qu'un motif benzénique la structure du chalcone a fait augmenté considérablement le pouvoir inhibiteur des dérivés chalcone en améliorant leurs propriétés inhibitrices. En outre le DMP présente une action inhibitrice importante dans le HCl 1M, chose récemment signalée dans la littérature [10].

**Tableau. III. 1 Vitesses de corrosion et efficacités inhibitrices pour différentes concentrations en DMC, DAB et DMP dans HCl 1 M à 1h à 30°C.**

Inhibiteur	Conc. (Mol/L)	$V_{corr}$ (mg/cm <sup>2</sup> .h)	P (%)
<b>DMC</b>	Blanc	0.60	----
	$10^{-4}$	0.22	<b>63.00</b>
	$2.10^{-4}$	0.18	<b>69.00</b>
	$4.10^{-4}$	0.13	<b>78.00</b>
	$5.10^{-4}$	0.06	<b>90.00</b>
<b>DAB</b>	$10^{-4}$	0.29	<b>51.01</b>
	$2.10^{-4}$	0.15	<b>75.00</b>
	$4.10^{-4}$	0.05	<b>91.66</b>
	$5.10^{-4}$	0.01	<b>97.16</b>
<b>DMP</b>	$10^{-4}$	0.27	<b>55.00</b>
	$2.10^{-4}$	0.18	<b>68.50</b>
	$4.10^{-4}$	0.13	<b>78.33</b>
	$5.10^{-4}$	0.07	<b>88.33</b>

La figure III. 2, 3 révèle l'évolution de la vitesse de corrosion de l'acier immergé dans le HCl 1M en fonction de la concentration des inhibiteurs. Les courbes indiquent une diminution de la vitesse de corrosion avec la concentration des composés étudiés. Par ailleurs, nous pouvant constater que cette diminution est importante dans le cas **DAB**, cela montre la

forte adsorption de ce composé sur la surface de l'acier sous étude. D'autre par l'élévation de la température se traduit par une augmentation de la vitesse de corrosion même en présence des inhibiteurs, cela indique l'influence de la température sur les réactions électrochimiques.

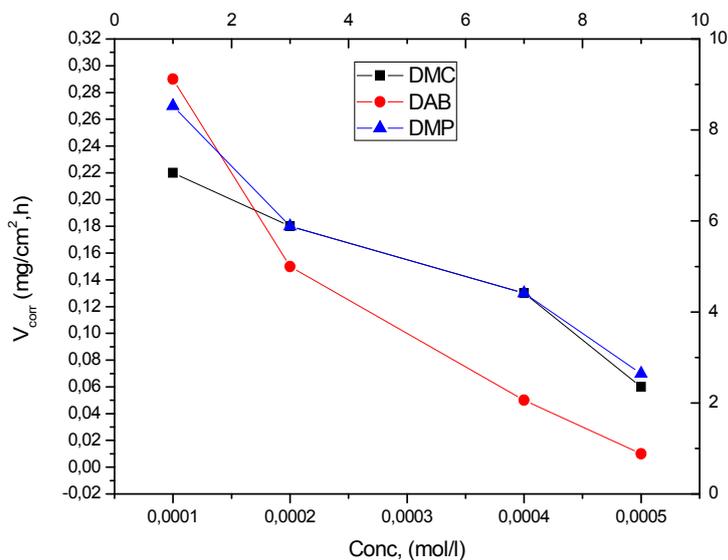


Figure III. 2 Variation de la vitesse de corrosion de l'acier C38 dans HCl 1M avec addition de DMC, DAB et DMP à différentes concentrations à T= 30°C

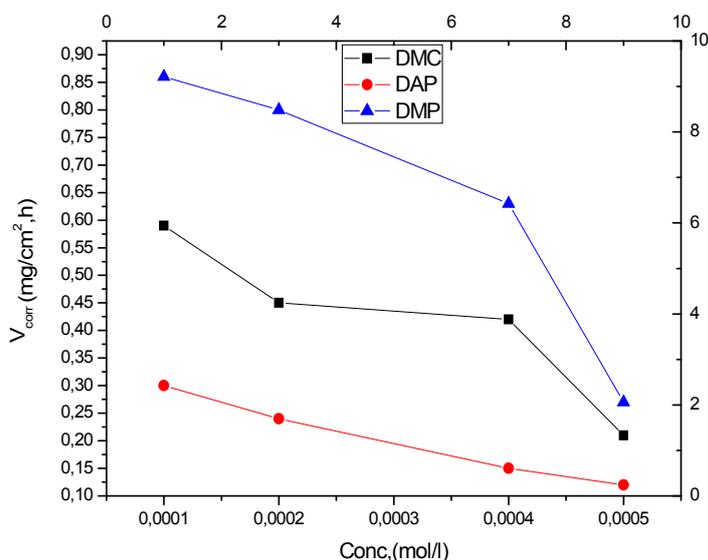
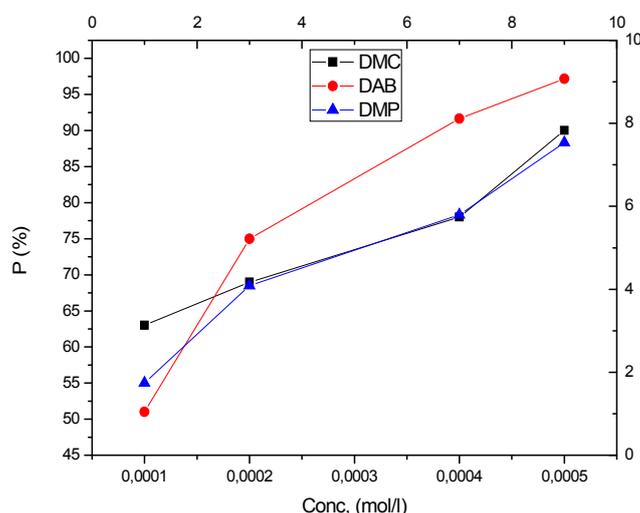


Figure III. 3 Variation de la vitesse de corrosion de l'acier C38 dans HCl 1M avec addition de DMC, DAB et DMP à différentes concentrations à T= 40°C

La Figure III. 4, 5 la variation du pouvoir inhibiteur en fonction de différentes température à partir du quelle on remarque une augmentation de l'efficacité d'inhibition avec la concentration pour atteindre une valeur au voisinage de (90%, 97% et 88%) pour **DMC**, **DAB** et **DMP** à T=30°C. Par ailleurs la figure III. 5, révèle que l'augmentation de la température s'accompagne par une diminution de taux d'inhibition des différents inhibiteur au voisinage de (82%, 90% et 77%) à T=40°C [11]. Cet effet est dû au changement dans la nature du mode d'adsorption, l'inhibiteur est physisorbé à basses températures, alors que la chimisorption est favorisée à mesure que la température augmente [12, 13]. Ces résultats indiquent clairement que ces deux composés possèdent une excellente propriété inhibitrice de la corrosion de l'acier en milieu HCl à 1M à 30°C, chose déjà décrite par d'autres chercheurs avec des composés de même famille [14, 15].



**Figure III. 4 Evolution du taux d'inhibition de l'acier C38 dans HCl 1M en présence des différentes concentrations de DMC, DAB et DMP à T=30°C.**

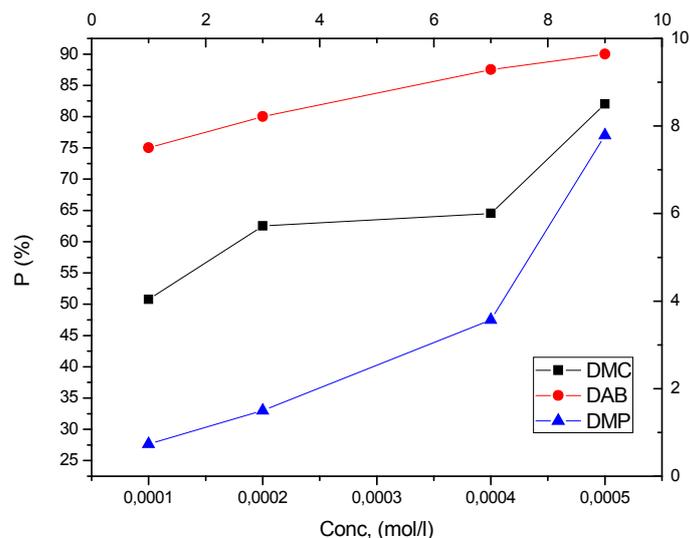


Figure III. 5 Evolution du taux d'inhibition de l'acier C38 dans HCl 1M en présence des différentes concentrations de DMC, DAB et DMP à T=40°C.

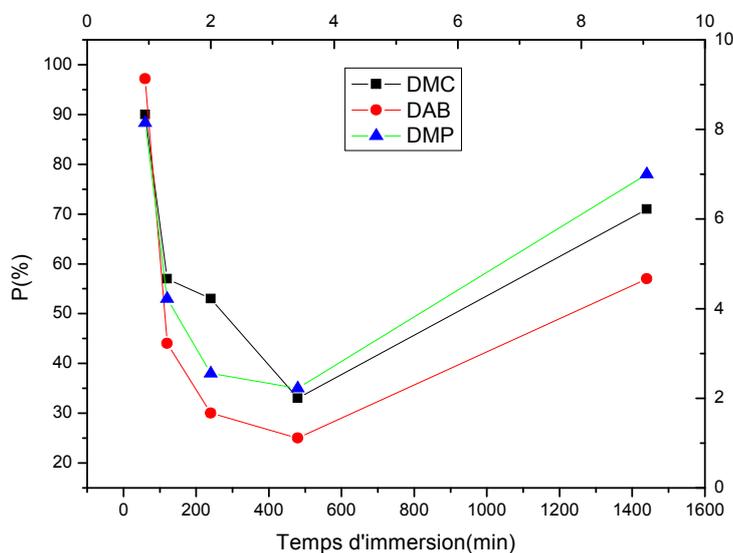
### III. 3. 1. 2. Influence du temps d'immersion sur la vitesse de corrosion.

L'influence du temps d'immersion sur le comportement des inhibiteurs a également été étudiée en utilisant des échantillons d'acier C38 émergées dans la solution corrosif pendant un intervalle de temps allant de 60min à 1440 min, , pour la concentration de  $5.10^{-4}M$  en **DMC**, **DAB** et **DMP** à T=30°C. Le choix de cette concentration est due au fait qu'à cette concentration le pouvoir inhibiteur des composés est maximale. Cette expérience nous a permet de suivre l'évolution du pouvoir protecteur des composés testés. Les résultats obtenus sont donnés dans le tableau ci-dessous.

Tableau. III. 2 Taux d'inhibition en fonction du temps d'immersion de l'acier dans HCl 1M en présence de DMC ( $5.10^{-4}M$ ), DAB ( $5.10^{-4}M$ ) et DMP ( $5.10^{-4}M$ ) à T=30°C.

Temps (min)	DMC (P%)	DAB (P%)	DMP (P%)
60	90.00	97.16	88.33
120	57.00	44.00	53.00
240	53.00	30.00	38.00
480	33.00	25.00	35.00
1440	71.00	57.00	78.00

D'après le tableau III. 2, nous pouvons remarquer que le pouvoir inhibiteurs des composés est considérablement diminuer avec le temps d'immersion, jusqu'à  $t=24h$  ou l'efficacité des différents inhibiteurs testés augmente à une valeur importante de l'ordre de 71%, 57% et 78% pour le DMC, DAB et le DMP respectivement [16]. Cependant, Shriver et coll. [17] et Ishtiaque et coll. [18] ont expliqués la diminution de l'inhibition pour une longue période d'immersion à la désorption des molécules inhibitrices. A partir de ces observations, nous pouvons conclure que l'utilisation des dérivés de cette famille (chalcone et pyrazole) comme inhibiteurs de corrosion est préféré pour une courte durée pour l'acier C38 dans l'acide chlorhydrique 1M [10]. La Figure III. 6. représente variation de l'efficacité inhibitrice en fonction du temps d'immersion en présence de DMC, DAB et DMP dans HCl 1M à  $T=30^{\circ}C$ .



**Figure III. 6** Variation de l'efficacité inhibitrice en fonction du temps d'immersion en présence de DMC, DAB et DMP dans HCl 1M à  $T=30^{\circ}C$ .

### III. 3. 3 Effet de la température sur la corrosion de l'acier C38.

La température est l'un des facteurs qui peuvent modifier à la fois le comportement des inhibiteurs et des substrats dans un milieu agressif donné. Les composés organiques ou les complexes formés peuvent se dissoudre plus facilement quand la température augmente. L'augmentation de la température peut ainsi provoquer un affaiblissement de la résistance à la corrosion de l'acier [19]. Dans l'objectif d'examiner l'influence de ce paramètre sur l'efficacité inhibitrice de **DMC**, **DAB** et **DMP**, nous avons réalisé des mesures gravimétriques pour la température de  $40^{\circ}C$ . Les résultats obtenus après 1h d'immersion sont récapitulés dans le tableau III. 3.

**Tableau. III. 3 Vitesses de corrosion et efficacités inhibitrices pour différentes concentrations en DMC, DAB et DMP dans HCl 1 M à 40°C.**

Inhibiteur	Conc. (Mol/L)	$V_{\text{corr}}$ (mg/cm <sup>2</sup> .h)	P (%)
<b>DMC</b>	Blanc	1.20	----
	10 <sup>-4</sup>	0.59	<b>50.75</b>
	2.10 <sup>-4</sup>	0.45	<b>62.50</b>
	4.10 <sup>-4</sup>	0.42	<b>64.50</b>
	5.10 <sup>-4</sup>	0.21	<b>82.00</b>
<b>DAB</b>	10 <sup>-4</sup>	0.30	<b>75.00</b>
	2.10 <sup>-4</sup>	0.24	<b>80.00</b>
	4.10 <sup>-4</sup>	0.15	<b>87.50</b>
	5.10 <sup>-4</sup>	0.12	<b>90.00</b>
<b>DMP</b>	10 <sup>-4</sup>	0.86	<b>27.66</b>
	2.10 <sup>-4</sup>	0.80	<b>33.00</b>
	4.10 <sup>-4</sup>	0.63	<b>47.50</b>
	5.10 <sup>-4</sup>	0.27	<b>77.00</b>

Le tableau III. 3 montre que ( $V_{\text{corr}}$ ) dans le HCl 1M augmente avec l'accroissement de la température pour la plupart des cas étudié. Pour toutes les concentrations en inhibiteur, ( $V_{\text{corr}}$ ) croit également avec la température, mais prend des valeurs inférieures à des concentrations élevés en inhibiteur. Ce qui nous permet de constater que l'efficacité inhibitrice P(%) augmente lorsque la température diminue. Cette évolution est, cependant, plus marquée pour les plus fortes concentrations en inhibiteur. Par ailleurs, nous avons constaté, que dans le cas de DMP l'action inhibitrice est fortement diminuer pour atteindre une valeur de 77% à T=40°C.

### III. 3. 4 Isothermes d'adsorption

Il est à signaler que l'inhibition de la corrosion des métaux au moyen des composés organiques est expliquée par leur adsorption à la surface du métal. Cette dernière est sous trois formes très connues : 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 mise en œuvre par [20] :

- L'étude des isothermes d'adsorption.

- L'examen de la surface à l'aide des méthodes spécifiques (MEB, XPS).

Dans le but d'étudier la variation de la quantité adsorbée en fonction de la concentration des inhibiteurs, en supposant que l'adsorption de **DMC**, **DAB** et **DMP** suit l'isotherme d'adsorption de Langmuir. La vitesse de corrosion apparente de l'acier inhibé est proportionnelle au rapport de la partie de la surface couverte(  $\theta$  ), et de celle non couverte (  $1 - \theta$  ) par l'inhibiteur. En supposant que l'adsorption des l'inhibiteurs **DMC**, **DAB** et **DMP** suit l'isotherme d'adsorption de Langmuir. Le taux de recouvrement de la surface métallique est donné par la relation :

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

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 :

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

Les figures III. 7 à 12 montrent que la variation du rapport  $\frac{C}{\theta}$  en fonction de la concentration en inhibiteur est linéaire à T= 30 et 40°C pour le **DMC**, **DAB** et **DMP**. Ce qui indique que l'adsorption des composés sur la surface de l'acier en milieu HCl 1M obéit à l'isotherme d'adsorption de Langmuir. Ce même comportement est observé dans la pluparts des inhibiteurs de type organique. Par conséquent, l'inhibition de la corrosion est due à la formation d'une mono couche à la surface métallique, limitant l'accès de l'électrolyte. Les coefficients de corrélation ( $R^2$ ) sont tous proches de 1 ( $>0,98$ ), confirmant la validité du modèle choisi.

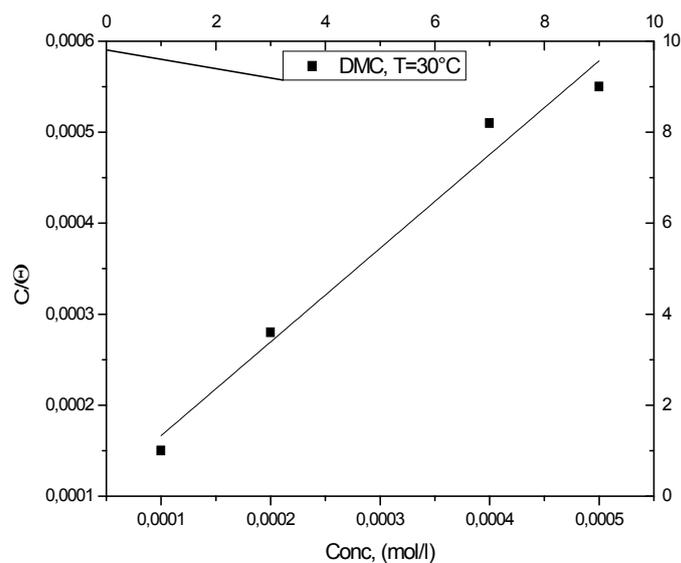


Figure. III. 7 Modèle de l'isotherme d'adsorption de Langmuir de l'acier C38 dans HCl 1M à différentes concentrations en DMC à  $T= 30^{\circ}\text{C}$ .

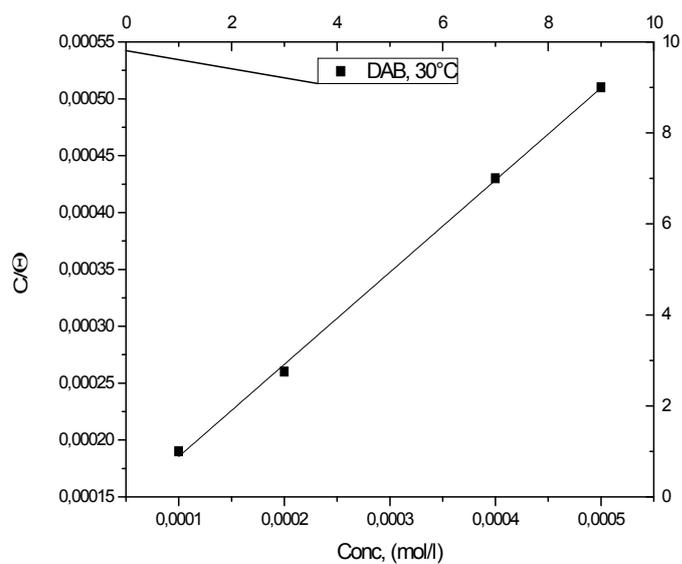


Figure. III. 8 Modèle de l'isotherme d'adsorption de Langmuir de l'acier C38 dans HCl 1M à différentes concentrations en DAB à  $T= 30^{\circ}\text{C}$ .

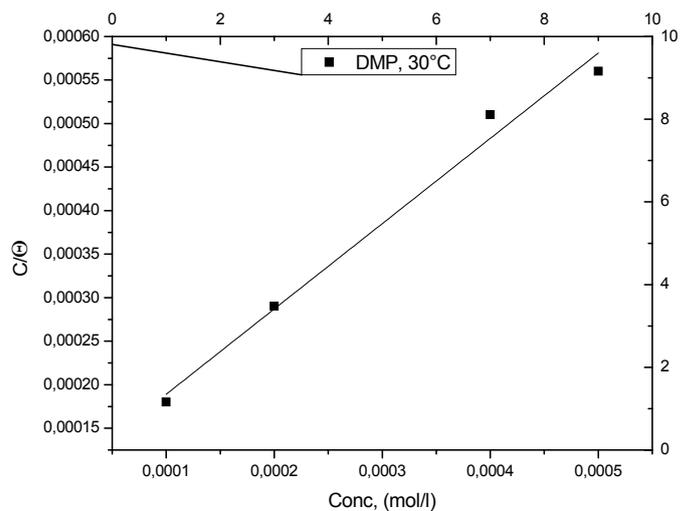


Figure. III. 9 Modèle de l'isotherme d'adsorption de Langmuir de l'acier C38 dans HCl 1M à différentes concentrations en DMP à  $T=30^{\circ}\text{C}$ .

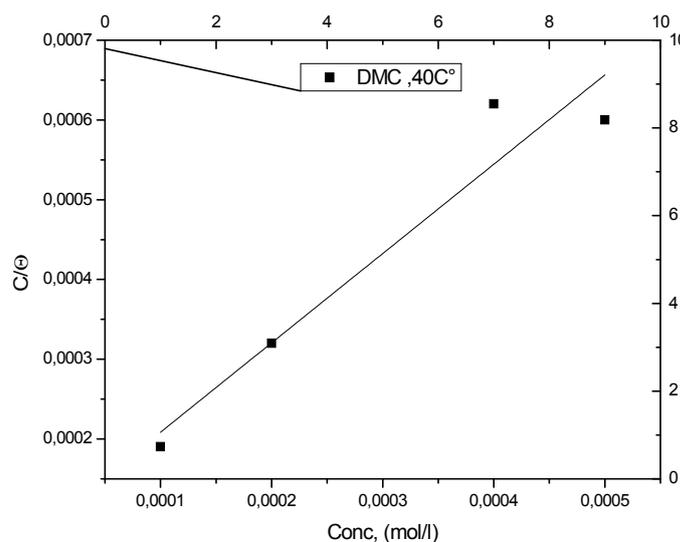


Figure. III. 10 Modèle de l'isotherme d'adsorption de Langmuir de l'acier C38 dans HCl 1M à différentes concentrations en DMC à  $T=40^{\circ}\text{C}$ .

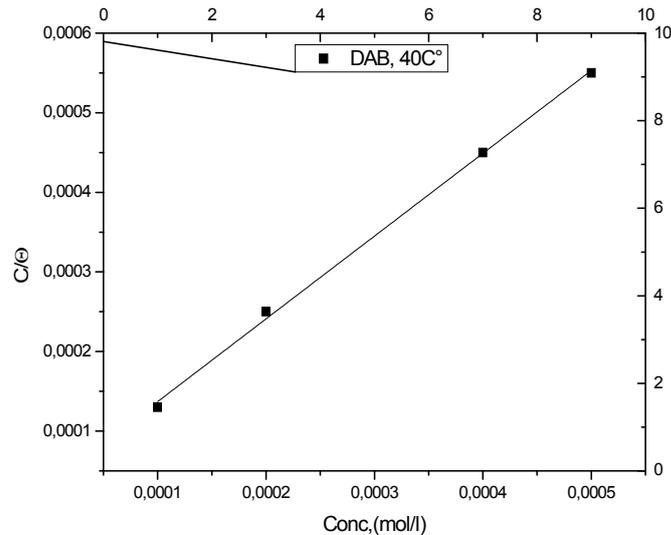


Figure. III. 11 Modèle de l'isotherme d'adsorption de Langmuir de l'acier C38 dans HCl 1M à différentes concentrations en DAB à T= 40°C.

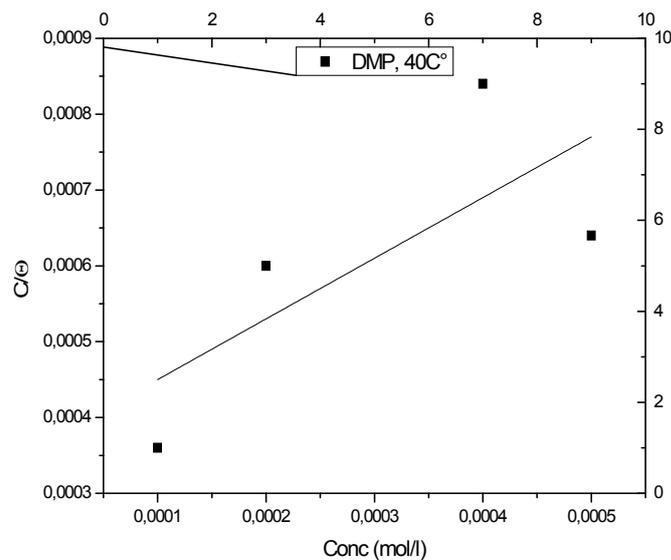


Figure. III. 12 Modèle de l'isotherme d'adsorption de Langmuir de l'acier C38 dans HCl 1M à différentes concentrations en DMP à T= 40°C.

Le coefficient de corrélation a été utilisé pour choisir l'isotherme convenable (Tableau. III. 4). On constate que les coefficients de corrélation linéaires sont proches de 1 et toutes les valeurs des pentes sont voisines de 1. Les valeurs de  $K$  ont été calculées aussi. La constante d'adsorption  $K$  est liée à l'énergie libre standard d'adsorption ( $G_{ads}$ ) par l'équation suivante :

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

La valeur 55,5 est la concentration de l'eau en solution ( $\text{mol.l}^{-1}$ ) [21]. La valeur de ( $G_{\text{ads}}$ ) calculée à partir de cette dernière est regroupée dans le tableau. III. 4.

**Tableau III. 4 Valeurs des paramètres d'adsorption de l'acier C38 dans HCl1 M à T = 30, 40°C.**

Inhibiteur	T (K)	R <sup>2</sup>	Pente	K	G <sub>ads</sub> (kJ/mol)
<b>DMC</b>	303	0.98	1.03	15,75.10 <sup>3</sup>	<b>-34.46</b>
	313	0.96	1.12	10,36.10 <sup>3</sup>	<b>-34.51</b>
<b>DAB</b>	303	0.99	0.81	9,57.10 <sup>3</sup>	<b>-33.20</b>
	313	0.99	1.04	30,30.10 <sup>3</sup>	<b>-37.30</b>
<b>DMP</b>	303	0.99	0.98	11,98.10 <sup>3</sup>	<b>-33,55</b>
	313	0.74	0.80	2,702.10 <sup>3</sup>	<b>-31.01</b>

Les valeurs négatives de ( $G_{\text{ads}}$ ) obtenues indiquent que l'adsorption des inhibiteurs sur la surface de la plaque est forte et spontanée. On outre, plusieurs chercheur propose que pour les valeurs de ( $G_{\text{ads}}$ ) supérieure à  $-20 \text{ kJ / mol}$ , cette énergie correspond aux interactions entre les molécules chargées et les charges du métal (physisorption), en revanche, lorsque ( $G_{\text{ads}}$ ) est inférieur à  $-40 \text{ kJ/mole}$ , elle correspond à un transfert de charges entre les molécules d'inhibiteur et la surface du métal en formant des liaisons de coordination [22,23]. Dans notre cas on peut remarquer que les valeurs de l'enthalpie libre d'adsorption sont autour de  $-33$  à  $-34 \text{ kJ / mol}$  à  $30^\circ\text{C}$  en présence des inhibiteurs. Ceci montre que l'inhibition de la corrosion par le DMC, DAB et DMP se fait au moyen d'une adsorption mixe, c'est d-à-dire que les deux forme d'adsorption (adsorption physique et chimique) peuvent intervenir dans le mécanisme d'inhibition. Par ailleurs, les valeurs ( $G_{\text{ads}}$ ), les pentes ainsi que les coefficients de corrélation calculées à  $40^\circ\text{C}$  indiquent qu'il y'a une déviation sur le model de Langmuir. Cela montre que les inhibiteurs sont fortement adsorbé sur la surface de l'acier par chimisorption comportant l'échange d'électrons entre les hétéroatomes (azote, soufre,..) et le fer [24] ou l'élévation de la température provoque des interactions entres les composés testés et la surface de l'acier. Cette conclusion est soutenue par le fait que le pouvoir inhibiteur augmente avec l'accroissement de la température de l'électrolyte pour quelques concentrations en inhibiteur [25-28].

### III. 4. Conclusion

L'étude de l'action inhibitrice des dérivés chalcones et pyrazoles, à savoir, le 4-diméthylaminochalcone (**DMC**), le 4-diméthylaminodibenzylidène (**DAB**) et le 5-(4-(diméthylamino)phényl)-3-(4-(diméthylamino)styril)-4,5-dihydro-1H-pyrazole-1-carbothioamide (**DMP**) vis-à-vis la corrosion d'un acier C38 en milieu HCl 1M nous a permis de confirmer la performance de ce type de composés de tirer les conclusions suivantes :

- **DMC**, **DAB** et **DMP** inhibe la corrosion de l'acier dans HCl 1M, même à faibles concentrations. En effet, le pouvoir protecteur des inhibiteurs augmente au fur et à mesure que la concentration augmente.
- L'élévation de la température affecte l'efficacité inhibitrice. Dans toutes les cas étudiés nous avons remarqué une diminution de l'efficacité inhibitrice avec la température du milieu.
- En milieu chlorhydrique, les données thermodynamiques obtenues montrent un double aspect d'adsorption (chimisorption et physisorption) des composés sur la surface métallique. En fait, l'enthalpie libre d'adsorption qui est plus élevée dans la présence de **DAB** à T=40°C vérifie le caractère chimisorptif de ce composé.
- Le mécanisme d'inhibition des inhibiteurs dans le milieu corrosif se fait par une simple adsorption des molécules inhibitrices sur la surface de l'acier en bloquant ainsi les sites anodiques du fer.
- Adsorption de **DMC**, **DAB** et **DMP** suit l'isotherme d'adsorption de Langmuir à des températures différentes T=30 et 40°C.
- Les molécules sont adsorbées avec les hétéroatomes ainsi qu'avec les systèmes conjugués des molécules testées en formant des liaisons de coordinations donneur-accepteur d'électrons non appariés entre des hétéroatomes et des centres actifs de la surface du métal et diminuant la vitesse de corrosion.

### REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] Note d'information. Centre belge d'études de la corrosion (Cebelcor, 1986).
- [2] R. Gasparac, E. Stupnisek, *corrosion.*, **55** (1999) 1031.
- [3] N. K. Patel, J. Fronco, S. Patel, *J. Indian Chem. Soc.*, **54** (1997) 815.
- [4] S. Yoshida, H. Ishida, *Appl. Surf. Sci.*, **20** (1985) 497.
- [5] G. Reihard, U. Rammelt, Proc 7<sup>th</sup> Eur. Symp. Corr. Inh. p. 873-883 Ferrara (1990).
- [6] A. Frignani, M. Tasinari, Proc 7<sup>th</sup> Eur. Symp. Corr. Inh. p. 895 Ferrara (1990).
- [7] A. Frignani, M. Tasinari, G. Trabanelli, 1<sup>st</sup> International Symposium on E.I.S., Bombannes, CS, 12, (1989).
- [8] S. Kertit, B. Hammouti, *Appl. Surf. Sci.*, **93** (1996) 59–66.
- [9] T.P. Zhao, G.N. Mu, *Corros. Sci.*, **41** (1999) 1937–1944.
- [10] H. B. Ouici, O. Benali, A. Guendouzi, *Res Chem Intermed.*, DOI 10.1007/s11164-016-2520-0 (2016).
- [11] X. Li, S. Deng, H. Fu, *Corrosion Science.*, **52** (2010) 3413–3420.
- [12] D.D.N. Singh, R.S. chadhary, B. Prakash, C.V. Agrawal, *Br. Corros. J.*, **14** (1979) 235.
- [13] E.S. Ivanov, *Inhibitors for Metal Corrosion in Acid Media*, Metallurgy, Moscow (1986)
- [14] M. Abdallah, M.M. El-Naggar, *Materials Chemistry and Physics*; **71** (2001) 291–298.
- [15] D. Ben Hmamou, R. Salghi, A. Zarrouk, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, doi:10.1016/j.jece.2015.03.018.
- [16] N. O. Obi-Egbedi, I. B. Obot, A.O. Eseola, *Arabian Journal of Chemistry.*, (2010) doi:10.1016/j.arabjc.2010.10.025
- [17] D.F. Shriver, P.W. Atkins, C.H. Langford, *Inorganic Chemistry.*, second ed., Oxford University Press, Oxford, 1994. pp. 238.
- [18] I. Ahamad, R. Prasad, M.A. Quraishi, *Corros. Sci.*, **52** (2010) 1472.
- [19] J. Crousier, C. Antonione, Y. Massiani, J.P. Crousier, *Mat. Chem.*, **7** (1982) 587.
- [20] E. Khamis, *Corrosion.*, **6** (1990) 46.
- [21] J. Flis, T. Zakroczymski, *J. Electrochem. Soc.*, **143** (1996) 2458 .
- [22] E. Kamis, F. Bellusci, R. M. Latanision, E. S. H. El-Ashry, *Corrosion.*, **47** (1991) 677.
- [23] F. Donahue, K. Nobe, *J. Electrochem. Soc.*, **112** (1965) 886.
- [24] W. Durnie, R.D. Marco, A. Jefferson, B. Kinsella, *J. Electrochem. Soc.*, **146** (1999) 1751.
- [25] O. Benali, L. Larabi, M. Traisnel, L. Gengenbre, Y. Harek, *Appl. Surf. Sci.*, **253** (2007) 6130.

[26] M. Dahmani, A. Et-Touhami, S.S. Al-Deyab , B. Hammouti, A. Bouyanzer, *Int. J. Electrochem. Sci.*, **5** (2010) 1060.

[27] A.H. Mehaute, G. Greppe, *Solid State Ionics.*, **17**(1989)910.

[28] G. Reinhard, U. Rammet, 6th European Symposium on Corrosion Inhibitors, Ann. Univ. Ferrara, Italy, **831** (1985).

## **Conclusion générale**

L'ensemble des travaux présentés dans 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 donne la synthèse et la caractérisation de nouveaux composés dérivés de chalcone ainsi que les pyrazoles, le 4-diméthylaminochalcone (**DMC**), le 4-diméthylaminodibenzylidène (**DAB**) et le 5-(4-(diméthylamino)phényl)-3-(4-(diméthylamino)styril)-4,5-dihydro-1H-pyrazole-1-carbothioamide (**DMP**). Au cours de cette synthèse, nous avons utilisé la réaction de **Claisen-Schmidt** ou la condensation aldolique pour accéder aux chalcones. Ces composés sont engagés dans une réaction de cyclisation intramoléculaire avec un dérivé de l'hydrazine, qui est dans notre cas le thiosemicarbazide pour obtenir les hétérocycles de pyrazole, en effet cette stratégie permettant l'obtention des produits de bonne pureté avec des rendements similaires à ceux trouvés dans la littérature.

L'action protectrice des composés sur la corrosion de l'acier C38 dans le HCl 1M a fait l'objet du troisième chapitre. Pour ce faire, l'influence de la concentration, le temps d'immersion ainsi que la température sur le pouvoir inhibiteur a été étudiée par les mesures de perte de poids.

Les résultats obtenus sur l'influence de la concentration révèlent qu'un maximum d'efficacité est obtenu pour une concentration de ( $5.10^{-4}M$ ), avec un pourcentage de (90%, 97 et 88%) pour le (**DMC**), (**DAB**) et (**DMP**) respectivement. Les résultats ont montré aussi une diminution de la vitesse de corrosion lorsqu'on augmente la concentration des inhibiteurs.

L'effet du temps d'immersion a également été réalisé, cette étude effectuée pour une concentration de  $5.10^{-4}M$  a permis d'avoir des informations sur la stabilité de la couche inhibitrice formée sur la surface métallique. Le pouvoir inhibiteur des composés diminue avec le temps jusqu'à 24 heures pour atteindre une valeur au voisinage de 78% pour **DMP**. Cette diminution est probablement due à la désorption des molécules inhibitrices, ce qui nous permet de constater que l'utilisation de ces dérivés comme inhibiteurs de corrosion est préférée pour une courte durée pour l'acier C38 dans l'acide chlorhydrique 1M.

Les essais concernant l'effet de la température ont été menés à 30 et 40°C. Ils ont montré que l'augmentation de la température se traduit par une diminution de l'activité

inhibitrice notamment pour le **DMP** (88%) à 30°C et (77%) à 40°C. En effet, nous avons constaté que la température de 40°C a peut influencer sur le pouvoir inhibiteur de **DAB** qui donne 90% pour la même température.

Le tracé du rapport de  $C/\infty$  en fonction de la concentration a montré que l'adsorption des inhibiteurs obéit à l'isotherme d'adsorption de Langmuir. Ce modèle suppose que l'adsorption est mono-moléculaire et que les interactions entre particules absorbées sont négligeables. Cette étude a également permis de mettre en évidence un chimisorption ayant une tendance à l'adsorption physique ou l'inverse des molécules pyrazoles sur la surface du métal.

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

- Synthèse de nouveaux composés hétérocycliques résistant à des températures élevées.
- L'étude électrochimique, à savoir, les courbes de polarisation et les impédances électrochimiques afin de déterminer le mécanisme d'action des inhibiteurs testés sur la surface de notre alliage.
- L'étude de l'inhibition de la corrosion d'autres alliages dans différents milieux agressifs en utilisant les mêmes composés.

# ***INTRODUCTION GENERALE***

---

# ***CHAPITRE I***

---

***Synthèse bibliographique sur la  
corrosion et les méthodes de protection***

# ***CHAPITRE II***

---

***Synthèse et réactivité des chalcones et  
pyrazoles***

# ***CHAPITRE III***

---

***Etude de l'action inhibitrice des  
composés synthétisés***

# ***CONCLUSION GENERALE***

---



République Algérienne Démocratique et Populaire  
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

UNIVERSITÉ Dr MOULAY TAHAR De SAÏDA

Faculté des Sciences

**Département de Chimie**

# MEMOIRE

Présenté par

**MIMOUNI BOUDJEMA**

*En vue de l'obtention du diplôme de MASTER*

**Spécialité : Chimie**

**Option : Matériaux Organiques**

## Thème

*Synthèse des hétérocycle pyrazoles a partir des  
chalcones et des drivés carbonylés , -epoxydés*

Soutenu le 05/06/2016, devant le jury composé de :

Président	<i>Guendouzi Abdelkrim</i>	<i>MCB</i>	<i>Université de Saida</i>
Encadreur	<i>Ouici. Houari. B</i>	<i>MCA</i>	<i>Université de Saida</i>
Examineur	<i>Ghali Noureddine</i>	<i>MCA</i>	<i>Université de Saida</i>
Examineur	<i>Kebir Tahar</i>	<i>MCB</i>	<i>Université de Saida</i>

Année universitaire 2015/2016



## REMERCIEMENTS

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

*Je tiens tout d'abord à remercier Dieu, le tout-puissant, qui m'a aidé à réaliser ce travail.*

*Ce travail a été effectué au laboratoire PFE du département de chimie de la faculté sciences de l'université Dr Tahar Moulay de Saida, sous la direction du Mr H. B. OUICI.*

*Je tiens à remercier vivement mon encadreur, Monsieur H. B. OUICI, à qui on doit beaucoup le thème de ce sujet, pour sa patience, son soutien, ses précieux conseils tout simplement sans lui ce travail n'aurait pas vu le jour.*

*Je remercie vivement Mr. Guendouzi Abdelkrim enseignant à l'université Dr .Taher Moulay de Saida, qui me fait l'honneur de présider le jury de ce mémoire.*

*Qu'il me soit permis d'adresser mes remerciements à Monsieur Ghali Nourdinne enseignant à l'université Dr: Taher Molay de Saida qui a aimablement accepté de siéger à ce jury.*

*Je remercie également Monsieur Kebir Tahar enseignant à l'université Dr: Taher Molay de Saida, qui a aimablement aussi accepté de siéger à ce jury.*

*Qui Mademoiselle F. Kourat, Ingénieur de laboratoire, trouve ici ma vive reconnaissance pour son aide technique si précieuse.*

*Mes remerciements s'adressent également à toutes les personnes qui m'ont aidée au sien du département de chimie.*

*J'exprime également mes sincères remerciements à tous mes collègues. Je ne saurai oublier tous ceux qui ont contribué de près ou de loin à la réalisation de ce travail.*



REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR  
ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE Dr MOULAY TAHAR DE SAIDA



Faculté des sciences  
Département de chimie

Mémoire de Master  
Spécialité : Chimie  
Option : Matériaux Organiques

## THÈME

*Synthèse des hétérocycles de pyrazoles à partir des cétones , -  
insaturés et le thiosemicarbazide :  
Application à l'inhibition de la corrosion de l'acier XC38 en  
milieu acide*

Présenté par : MIMOUNI BOUDJEMA

Soutenu le 05/06/2016  
Devant le jury composé de :

Président de jury	Mr	Guendouzi. A	MCB
Examineur	Mr	Ghali. N	MCA
Examineur	Mr	Kebir. T	MCB
Rapporteur	Mr	Ouici. H. B	MCA

# SOMMIRE

<b>Introduction générale</b> .....	1
<b>Chapitre I : Synthèse bibliographique sur la corrosion et les méthodes de protection</b>	
I. 1. La corrosion.....	3
I. 2. Facteurs de corrosion..	3
I. 2. 2 Facteurs métallurgiques.....	3
I. 2. 3 Facteurs les conditions d'emploi.....	3
I. 2. 4 Facteurs dépendant du temps.....	4
I. 2. 5 Effet de la température.....	4
I. 2. 6 Effet de l'acidité.....	4
I. 2. 7 Régime hydrodynamique.....	4
I. 2. 8 La salinité.....	4
I. 3. Formes de corrosion.....	4
I. 3. 1 Corrosion généralisée ou uniforme.....	5
I. 3. 2 Corrosion localisée.....	5
I. 3. 3 Corrosion par pique.....	5
I. 3. 4 Corrosion galvanique (bimétallique).....	6
I. 3. 5 Corrosion sous contrainte.....	6
I. 3. 6 Corrosion intergranulaire.....	7
I. 4. Lutte contre la corrosion.....	8
I. 4. 1 Applications de revêtements.....	8
I. 4. 2 Emploi d'alliage passivable.....	8
I. 4. 3 Par l'utilisation d'inhibiteurs.....	8
I. 5. Comportement des inhibiteurs en milieu acide.....	9
I. 5. 1. Type d'adsorption.....	10
I. 5. 1. 1 Adsorption physique.....	10
I. 5. 1. 2 Chimisorption.....	11
I. 5. 2 Structure moléculaire des inhibiteurs.....	11
I. 5. 3 Influence de la densité électronique.....	12

I. 5. 4 Influence de la concentration.....	13
I. 5. 4. 1 Isotherme de Langmuir.....	13
I. 5. 4. 2 Isotherme de Temkin.....	14
I. 6. Heterocycles utilises comme inhibiteurs de corrosion enmilieu 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. 7. 3. 1 La spectroscopie des photo-électrons (XPS).....	23
I. 7. 3. 2 La microscopie électronique à balayage.....	23
I. 8 Conclusion .....	24
Références bibliographiques.....	25

## **Chapitre II** : Synthèse et réactivité des chalcones et pyrazoles

II. 1 Chalcones .....	29
II. 1. 1 Généralités .....	29
II. 1. 2 Exemples de quelques chalconcs biologiquement actives .....	29
II. 1. 3 Méthodes de synthèse des chalcones.....	30
II. 1. 3. 1 Réaction Claisen et Schmidt .....	30
II. 1. 3. 2 Réaction de Suzuki.....	31
II. 1. 3. 3 Réaction de Sonogashira.....	31
II. 1. 3. 4 Réaction de Wittig-Horner.....	31
II. 1. 3. 5 Formation de compoés , -insaturés en utilisant le mésylate comme Groupement partant.....	32
II. 1. 3. 6. Formation de compoés , -insaturés en utilisant le para toluènesulfonique (APTS) comme catalyseur .....	32
II. 1. 3. 7. Formation de cétones , -insaturés en utilisant l'anhydride phosphorique (P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> ) comme catalyseur.....	33
II. 1. 3. 8. Formation de de cétones , -insaturés en utilisant le chlorure ferrique anhydre (FeCl <sub>3</sub> ) comme catalyseur.....	33
II. 2 Pyrazoles.....	34
II. 2. 1. Etude bibliographique portant sur les principales méthodes d'accès au noyau pyrazole.....	35

II. 2. 2 Formation et fonctionnalisation du noyau pyrazole.....	36
II. 2. 2. 1 Cyclocondensation de l'hydrazine et de ses dérivés sur des systèmes carbonylés.....	36
II. 2. 2. 2 A partir de 1,3 dicétone.....	37
II. 2. 2. 3 A partir de cétone acétyléniques.....	39
II. 2. 2. 3 A partir de cétones vinylique (Chalcones).....	41
II. 2. 2. 4 A partir de cétones vinyliques possédant un groupement partant.....	44
II. 2. 2. 5 A partir des énaminodicétone.....	44
II. 2. 2. 5 A partir des benzotriazolyl énonés.....	45
II. 2. 2. 6 A partir des -aminoénonés.....	46
II. 2. 2. 6 A partir des chalcones .....	47
II. 2. 2. 7 A partir des -bromoénonés.....	48
II. 3 Application des pyrazoles comme inhibiteurs de la corrosion.....	49
II. 4 Partie Expérimentale.....	50
II. 4. 1 Synthèse des chalcones et pyrazoles.....	50
II. 4. 1. 1 Synthèses des chalcones et dérivés dibenzylacétone.....	51
II. 4. 1. 1 a Synthèse des chalcones a partir de l'acétophénone et le benzaldéhyde.....	51
a- Mode opératoire .....	51
II. 4. 1. 1 b Synthèse de dibenzylacétone.....	52
b- Mode opératoire.....	52
II. 4. 1. 2 Synthèses des pyrazoles.....	53
c-Mode opératoire.....	53
II. 4. 2 Résultats et discussions.....	55
II. 5 Conclusion.....	56
Références bibliographiques.....	61

## **Chapitre III : Etude de l'action inhibitrice des composés synthétisés**

III. 1. Introduction .....	64
III. 2. Etude de l'efficacité inhibitrice de MCH, DAB et DMP.....	65
III. 2. 1. Matériel et conditions.....	65
III. 2. 1. 1. Inhibiteurs testés.....	65
III. 2. 1. 2 Acier utilisé.....	65
III. 2. 1. 3. Préparation des échantillons d'acier XC38.....	66
III. 2. 1. 4. Préparation de la solution électrolytique.....	66
III. 3. Résultats et discussions.....	66
III. 3. 1. Mesures gravimétrique .....	66
III. 3. 1. 1. Influence de la concentration sur l'action inhibitrice.....	66
III. 3. 1. 2. Influence du temps d'immersion sur la vitesse de corrosion.....	70
III. 3. 3 Effet de la température sur la corrosion de l'acier doux.....	72
III. 3. 4 Isothermes d'adsorption.....	72
III. 4. Conclusion.....	78
Références bibliographiques.....	79
Conclusion générale .....	81

## Liste des figures

### Chapitre I : Synthèse bibliographique sur la corrosion et les méthodes de protection

Figure. I. 1 Corrosion Généralisée .....	5
Figure. I. 2 Corrosion par piqure .....	6
Figure. I. 3 Corrosion Galvanisée.....	6
Figure. I. 4 Corrosion sous contrainte .....	7
Figure. I. 5 Corrosion Inter granulaire .....	7
Figure. I. 6 Métal au contact d'un milieu agressif : (a) sans inhibiteur de corrosion, (b) avec inhibiteur de corrosion .....	9

### Chapitre II : Synthèse et réactivité des chalcones et pyrazoles

Figure II. 1 Structure générale d'une chalcone.....	29
Figure II. 2 Différentes chalcones antioxydante isolées à partir de Glycyrrhiza inflata.....	29
Figure II. 3 Structures de chalcones synthétiques biologiquement actives.....	30
Figure II. 4 Dérivés pyrazoliques.....	35
Figure II. 5 Structure moléculaire du pyrazole .....	36
Figure II. 6 Pyrazole 11 intermédiaire isolé .....	41
Figure. II. 7 Structure moléculaire de l'inhibiteurs pyrazolique .....	49
Figure. II. 8 Structure moléculaire de l'inhibiteurs pyrazolique HCB .....	50
Figure. II. 22 Plan générale de synthèse des pyrazoles .....	51

### Chapitre III : Etude de l'action inhibitrice des composés synthétisés

Figure III. 1 Structure moléculaire de DMC, DAB et DMP .....	65
Figure III. 2 Variation de la vitesse de corrosion de l'acier XC38 dans HCl 1M avec addition de DMC, DAB et DMP à différentes concentrations à T= 30°C .....	68
Figure III. 3 Variation de la vitesse de corrosion de l'acier XC38 dans HCl 1M avec addition de DMC, DAB et DMP à différentes concentrations à T= 40°C .....	68
Figure III. 4 Evolution du taux d'inhibition de l'acier XC38 dans HCl 1M en présence des différentes concentrations de DMC, DAB et DMP à T=30°C.....	69
Figure III. 5 Evolution du taux d'inhibition de l'acier XC38 dans HCl 1M en présence des différentes concentrations de DMC, DAB et DMP à T=40°C.....	70

Figure III. 6 Variation de l'efficacité inhibitrice en fonction du temps d'immersion en présence de DMC, DAB et DMP dans HCl 1M à T=30°C.....	71
Figure. III. 7 Modèle de l'isotherme d'adsorption de Langmuir de l'acier XC38 dans HCl 1M à différentes concentrations en DMC à T= 30°C.....	74
Figure. III. 8 Modèle de l'isotherme d'adsorption de Langmuir de l'acier XC38 dans HCl 1M à différentes concentrations en DAB à T= 30°C.....	74
Figure. III. 9 Modèle de l'isotherme d'adsorption de Langmuir de l'acier XC38 dans HCl 1M à différentes concentrations en DMP à T= 30°C.....	75
Figure. III. 10 Modèle de l'isotherme d'adsorption de Langmuir de l'acier XC38 dans HCl 1M à différentes concentrations en DMC à T= 40°C.....	75
Figure. III. 11 Modèle de l'isotherme d'adsorption de Langmuir de l'acier XC38 dans HCl 1M à différentes concentrations en DAB à T= 40°C.....	76
Figure. III. 12 Modèle de l'isotherme d'adsorption de Langmuir de l'acier XC38 dans HCl 1M à différentes concentrations en DMP à T= 40°C.....	76

## Liste des tableaux

### Chapitre II : Synthèse et réactivité des chalcones et pyrazoles

Tableau II. 1 Chalcones préparés par réaction de Claisen et Schmidt.....52

Tableau II. 2 Pyrazoles préparés par condensation des chalcones avec le thiosemicarbazide.....53

### Chapitre III : Etude de l'action inhibitrice des composés synthétisés

Tableau. III. 1 Vitesses de corrosion et efficacités inhibitrices

pour différentes concentrations en DMC, DAB et DMP dans HCl 1 M à 30°C.....67

Tableau. III. 2 Taux d'inhibition en fonction du temps d'immersion de l'acier dans HCl 1M

en présence de DMC ( $5 \cdot 10^{-4}M$ ), DAB ( $5 \cdot 10^{-4}M$ ) et DMP ( $5 \cdot 10^{-4}M$ ) à  $T=30^{\circ}C$ .....70

Tableau. III. 3 Vitesses de corrosion et efficacités inhibitrices pour différentes concentrations

en DMC, DAB et DMP dans HCl 1 M à 40°C.....72

Tableau III. 4 Valeurs des paramètres d'adsorption de l'acier doux

dans HCl 1 M à  $T = 30, 40^{\circ}C$ .....77

