

MINISTÈRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

Université de Saida– Dr. Moulay Tahar

Faculté des Sciences

Département de Chimie



THÈSE

En vue de l'obtention du diplôme de
Doctorat LMD en Chimie

Spécialité : Chimie pour l'environnement

Présentée par

SEHMI Abdelghani

Thème

Synthèse et Étude des Propriétés Inhibitrices de Corrosion des Hétérocycles Penta Atomique

Présentée et soutenue publiquement le 29 septembre 2021 devant le jury composé de :

Benali Omar	Prof	Université de Saida – Dr. Moulay Tahar	Président
Saidat Boubakeur	Prof	Université de Laghouat – Amar Telidji	Examineur
Ferhat Mahmoud	MCA	Université de Laghouat – Amar Telidji	Examineur
Ghali Noureddine	Prof	Université de Saida – Dr. Moulay Tahar	Examineur
Ouici Houari Boumediene	Prof	Université de Saida – Dr. Moulay Tahar	Directeur de thèse
Guendouzi Abdelkrim	MCA	Université de Saida – Dr. Moulay Tahar	Co-directeur de thèse

Année Universitaire 2020/2021

MINISTÈRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

Université de Saida– Dr. Moulay Tahar

Faculté des Sciences

Département de Chimie



THÈSE

En vue de l'obtention du diplôme de
Doctorat LMD en Chimie

Spécialité : Chimie pour l'environnement

Présentée par

SEHMI Abdelghani

Thème

**Synthèse et étude des propriétés inhibitrices de corrosion
des hétérocycles penta atomique**

Présentée et soutenue publiquement le 29 septembre 2021 devant le jury composé de :

Benali Omar	Prof	Université de Saida – Dr. Moulay Tahar	Président
Saidat Boubakeur	Prof	Université de Laghouat – Amar Telidji	Examineur
Ferhat Mahmoud	MCA	Université de Laghouat – Amar Telidji	Examineur
Ghali Nouredine	Prof	Université de Saida – Dr. Moulay Tahar	Examineur
Ouici Houari Boumediene	Prof	Université de Saida – Dr. Moulay Tahar	Directeur de thèse
Guendouzi Abdelkrim	MCA	Université de Saida – Dr. Moulay Tahar	Co-directeur de thèse

Année Universitaire 2020/2021

Remerciement

Ce travail de thèse a été réalisé à l'université "*Dr. Tahar Moulay* " de Saida au laboratoire *PFE "06"*, et à l'université "*Amar Telidji*" de Laghouat au laboratoire de mécanique.

Tout d'abord je tiens à remercier *ALLAH* le tout puissant de m'avoir donné la santé, la volonté, le courage et la patience d'achever ce modeste travail.

Je remercie mon directeur de thèse Monsieur *Houari Boumediene Ouici* professeur à université de Saida qui m'a fait confiance, merci pour toutes les libertés que vous m'avez accordé et toutes les fois où vous m'avez permis de mettre en pratique mes idées et d'explorer de nouvelles pistes.

Je remercie Monsieur *Benali Omar* Professeur à université de Saida de m'avoir fait l'honneur de présider mon jury. Que Messieurs *Saidat Boubakeur* Professeur à université de Laghouat et Monsieur *Ghali Noureddine* Professeur à université de Saida, soient également remerciés ici pour avoir accepté d'être examinateur de ce manuscrit.

J'adresse de chaleureux remerciement à Monsieur *Ferhat Mahmoud* Maître de conférences (A) à université de Amar Telidji de Laghouat pour l'accueil au niveau de l'équipe de chimie de laboratoire de mécanique, pour son soutien, sa gentillesse, sa générosité et de nous avoir permis de réaliser les analyses électrochimiques, merci pour les nombreuses discussions que nous avons pu avoir sur mes résultats.

Merci également pour avoir accepté d'examiné mon travail.

Je tien tout particulièrement à adresser mes plus vifs remerciement à mes camarades de laboratoire, avec qui j'ai partagé la plus grande partie de mon temps. Ils ont été les catalyseurs de tout ce qui s'est passé de positif tant du point de vue scientifique que du point de vue humain. Merci donc aux *Boudou Farouk, Zaoui Ossama et Bouchikhi Noria...*

Il m'est impossible d'oublier *Lakhache Mohamed Elhadi* et *Amine Zehouf* pour leurs amitiés, leurs encouragements, leurs écoutes et les délicieux repas qu'on a partagés durant toutes ces années.

Au cours de mon séjour à Madrid, j'ai eu la chance et le plaisir de rencontrer des personnes formidables qui sont devenues au fil du temps des amis. J'aimerais, à travers ces quelques lignes, remercier les deux algériens *Djamel Gaagaia et Taha Bia*, les deux marocains *Mohamed et Mourad*.

Ma reconnaissance s'adresse également, à tous les enseignants et techniciens, responsable des laboratoires, aux étudiants et administrateurs du département de chimie et à toutes les autres personnes qui m'ont aidé dans cette tâche.

Une pensée particulière va à ma famille et particulièrement à mes parents qui m'ont soutenu durant mes longues études qui ont eu un peu de mal à démarrer. Ils sont tous cru en moi, alors merci à vous tous, sans vous je n'en serais pas là aujourd'hui.

Encore un grand merci à tous pour m'avoir conduit à ce jour mémorable.

Merci !

Liste des abréviations

AFM	Microscope à force atomique
CCM	Chromatographie sur couche mince
DCE	1,2-Dichloroéthane
DFT	Density Functional Theory
DMF	N,N-Diméthylformamide
DMSO	Diméthylsulfoxyde
DPC-1	5-(4-(diméthylamino)phényl)-3-phényl-4,5-dihydro-1H-pyrazole-1-carboxamide
DPC-2	(E)-5-(4-(diméthylamino)phényl)-3-(4-(diméthylamino)styril)-4,5-dihydro-1H-pyrazole-1-carboxamide
EIS	Spectroscopie d'impédance électrochimique
HOMO	Highest Occupied Molecular Orbital
LUMO	Lowest Unoccupied Molecular Orbital
MCM-41	Mobil Composition of Matter
MEB	Microscopie électronique à balayage
Ms	Mild steel (Acier doux)
NACE	National association of corrosion engineers
OCP	Open circuit potential
RMN	Résonance magnétique nucléaire
THF	Tétrahydrofurane
Ts	Tosyle
XPS	Spectrométrie photoélectronique X
3-TNO	5-(3-nitrophényl)-1H-tétrazole
4-TCI	5-(4-chlorophényl)-1H-tétrazole
4-TDA	5-(4-diméthylaminophényl)-1H-tétrazole
4-TF	5-(4-fluorophényl)-1H-tétrazole

Tables des matières

Liste des Figures.....	I
Liste des Schemas.....	III
Liste des Tableaux.....	IV
Introduction générale.....	1

Chapitre I Synthèse bibliographique sur la corrosion et méthodes de protection

I-1. Définition de corrosion.....	5
I-2. Différents types de corrosion.....	5
I-2-1. Corrosion chimique.....	5
I-2-2. Corrosion électrochimique.....	5
I-2-3. Corrosion bactérienne (biocorrosion).....	6
I-3. Morphologie de corrosion.....	6
I-3-1. Corrosion uniforme.....	6
I-3-2. Corrosion localisée.....	7
I-3-2-1. Corrosion par piqure.....	7
I-3-2-2. Corrosion inter-granulaire.....	7
I-3-3. Corrosion par crevasse.....	7
I-3-4. Corrosion galvanique.....	7
I-3-5. Corrosion et dissolution sélective.....	8
I-3-6. Corrosion par frottement.....	8
I-3-7. Corrosion sous contrainte et fatigue-corrosion.....	8
I-3-8. Corrosion engendrée par les chlorures présents dans l'eau.....	8
I-3-9. Paramètres influant sur la corrosion par les eaux contenant des chlorures.....	8
I-4. Lutte contre la corrosion.....	9
I-5. Facteurs de corrosion.....	9
I-6. Les inhibiteurs de corrosion.....	9
I-6-1. Définition.....	10
I-6-2. Propriétés.....	10
I-6-3. Les classes d'inhibiteurs.....	10
I-6-3-1. Les inhibiteurs organiques.....	10
I-6-3-2. Les inhibiteurs minéraux.....	11
I-6-4. Mécanismes d'action électrochimique.....	11
I-6-4-1. Les inhibiteurs anodiques.....	11
I-6-4-2. Les inhibiteurs cathodiques.....	12
I-6-4-3. Les inhibiteurs mixtes.....	13
I-6-4-4. Mécanisme d'action interfaciale.....	13
I-6-5. Structure moléculaire des inhibiteurs.....	14
I-7. Influence de la densité électronique.....	15
I-8. Inhibition de corrosion en milieu acide.....	15

Tables des matières

I-9. Type d'adsorption.....	16
I-9-1. Adsorption physique.....	16
I-9-2. Adsorption chimique.....	17
I-10. Isothermes d'adsorption.....	17
I-10-1. Isotherme de Langmuir.....	17
I-10-2. Isotherme Freundlich.....	18
I-10-3. Isotherme Temkin.....	18
I-10-4. Isotherme Frumkin.....	19
I-10-5. Isotherme Flory-Huggins.....	19
I-11. Pyrazoles et Tetrazoles comme inhibiteurs de corrosion.....	19
I-12. Méthode d'étude et d'évaluation du pouvoir d'inhibiteur.....	23
I-12-1. Gravimétrie.....	23
I-12-2. Technique électrochimiques.....	24
I-12-2-1. Techniques stationnaires.....	25
I-12-2-1-1. Suivi du potentiel en circuit ouvert.....	25
I-12-2-1-2. Courbe de polarisation.....	25
I-12-2-2. Technique transitoire (la spectroscopie d'impédance électrochimique SIE).....	27
I-12-3. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR).....	28
I-12-4. Microscope électronique à balayage MEB.....	29
I-12-5. Spectroscopie UV-visible.....	29
I-12-6. Résonance magnétique nucléaire RMN.....	30
Références bibliographiques.....	31

Chapitre II Synthèse et caractérisation des pyrazoles et tétrazoles

II-1. Chalcones et ses dérivés.....	34
II-1-1. Méthodes de synthèses des chalcones.....	35
II-1-1-1. Réaction de <i>Claisen et Schmidt</i>	35
II-1-1-2. Réaction de <i>Suzuki</i>	37
II-1-1-3. Réaction de <i>Sonogashira</i>	37
II-1-1-4. Réaction de <i>Wittig-Horner</i>	38
II-2. Pyrazole et ses dérivés.....	38
II-2-1. Synthèse des pyrazoles.....	39
II-2-1-1. Synthèse à partir des systèmes carbonylés.....	39
II-2-1-2. Synthèse à partir de cétones vinylique.....	40
II-2-1-3. Synthèse à partir de cétone non conjugué.....	42
II-2-1-4. Synthèse à partir de 1,3-dicarbonyl.....	42
II-2-1-5. Synthèse à partir β -Tosylhydrazono Phosphonates.....	43
II-2-1-6. Synthèse à partir des hydrazones mono-substituées et les nitro-oléfines....	44

Tables des matières

II-2-1-7. Synthèse à partir de pyridone et dihydropyridine.....	45
II-2-1-8. Synthèse à partir d'Imidazole.....	45
II-2-1-9. Synthèse à partir d'Oxazole.....	46
II-2-1-10. Synthèse à partir de Tétrazole.....	46
II-2-1-11. Synthèse à partir de Triazine.....	47
II-2-1-12. Synthèse à partir de Benzodiazepin.....	47
II-3. Tétrazoles et ses dérivés.....	48
II-3-1. Application des tétrazoles.....	49
II-3-2. Synthèse des tétrazoles.....	50
II-3-2-1. Préparation de tétrazole à partir d'un nitrile avec un azidure.....	50
II-3-2-2. Préparation de tétrazole à partir d'amide.....	51
II-3-2-3. Préparation de tétrazoles à partir de cétones ou aldéhydes.....	52
II-3-2-4. Préparation de tétrazole à partir d'alcènes.....	54
II-3-2-5. Préparation de tétrazoles à partir d'imines d'hydrazines.....	55
II-4. Partie expérimentale.....	57
II-4-1. Synthèse des dérivés de pyrazole.....	57
II-4-1-1. Synthèse des chalcones DMC et NDBA.....	58
II-4-1-1a. Synthèse de (E)-3-(4-(diméthylamino) phényl)-1-phénylprop-2-en-1-one (DMC).....	52
II-4-1-1b. Synthèse de (1E, 4E)-1,5-bis (4-(diméthylamino)phényl) penta-1,4-diène-3-one (NDBA).....	59
II-4-1-2. Synthèse des pyrazoles carbothioamide 3,5-disubstitués.....	60
II-4-1-2a. Synthèse de 5-(4-(diméthylamino) phenyl)-3-phenyl-4,5-dihydro-1H-pyrazole-1-carboxamide (DPC-1).....	60
II-4-1-2b. Synthèse de (E)-5-(4-(diméthylamino) phenyl) -3-(4-(diméthylamino) styryl)-4,5-dihydro-1H-pyrazole-1-carboxamide (DPC2).....	61
II-4-1-3. Résultats spectrales.....	62
II-4-2. Synthèse des tétrazoles.....	64
II-4-2-1. Méthode proposée.....	64
II-4-2-2. Protocole expérimentale de synthèse des 5-aryles 1H-tétrazoles.....	66
II-4-2-2a. Synthèse des tétrazoles 4-TDA, 3-TNO et 4-TCL à partir d'un aldéhyde.....	66
II-4-2-2b. Synthèse de 5-(4-fluorophényl)-1H-tétrazole 4-TFL à partir d'un nitrile.....	66
II-4-2-3. Résultats spectrales.....	66
Références bibliographiques.....	71

Chapitre III Matériels et procédures expérimentales

III-2. Matériels et conditions expérimentales.....	78
III-2-1. Réactifs et solvants.....	78
III-2-2. Inhibiteurs étudiés.....	78

Tables des matières

III-2-3. Préparation des échantillons d'aciers.....	80
III-2-4. Préparation de la solution d'acide.....	81
III-2-5. Etude gravimétrique.....	82
III-2-6. Etude électrochimique.....	83
III-2-7. Analyse par microscopie électronique à balayage (MEB).....	85
III-2-8. Spectroscopie FT-IR et UV-visible.....	85
III-2-9. Spectroscopie RMN.....	86
III-2-10. Etude de la chimiques quantiques.....	86

Chapitre IV Etude de l'inhibition de la corrosion de l'acier doux en milieu acide par des dérivés pyrazoles carboxamides

IV-1. Introduction.....	88
IV-2. Résultats et discussion.....	89
IV-2-1. Effet de concentration sur le pouvoir inhibiteur de (DPC-1) et (DPC-2).....	89
IV-2-2. Effet de la température sur l'adsorption des pyrazoles.....	90
IV-2-3. Etude cinétique des paramètres d'activation	94
IV-2-4. Isotherme d'adsorption et paramètres thermodynamiques.....	97
IV-2-5. Etude électrochimique.....	102
IV-2-5-1. Mesure du potentiel libre OCP.....	102
IV-2-5-2. Les courbes de polarisation (mode potentiostatique).....	104
IV-2-5-2-1. Effet de la concentration.....	104
IV-2-5-2-2. Effet de la température.....	108
IV-2-5-3. La spectroscopie d'impédance électrochimique.....	111
IV-2-5-3-1. Effet de la concentration.....	111
IV-2-5-3-2. Effet de la température.....	114
VI-2-6. Analyse de surface par MEB.....	117
VI-2-7. Analyses spectroscopiques.....	119
VI-2-7-1. Analyses par spectroscopie FT-IR.....	119
VI-2-7-2. Analyses par spectroscopie UV-visible.....	120
VI-2-8. Mécanisme d'inhibition.....	121
VI-2-9. Etude théorique et calculs de la chimie quantique.....	122
VI-2-9-1. Calculs DFT.....	122
VI-2-9-2. Analyse des indices de Fukui.....	126
VI-3. Conclusion.....	130
Références bibliographiques.....	132

Chapitre V Etude de l'inhibition de la corrosion de l'acier XC38 en milieu acide par des dérivés tétrazoles

V-1. Introduction.....	137
V-2. Résultats et discussions	138

Tables des matières

V-2-1. Influence de la concentration.....	138
V-2-2. Influence de la température.....	140
V-2-3. Paramètres thermodynamique d'activation.....	141
V-2-4. Isothermes d'adsorption	142
V-2-5. Mécanisme d'inhibition.....	144
V-2-6. Etude théorique et calculs de la chimie quantique.....	144
V-2-6-1. Calculs DFT.....	144
V-2-6-2. Indice de Fukui.....	147
V-3. Conclusion.....	149
Références bibliographiques.....	150
Conclusion générale.....	152
Annexe	157
Travaux scientifiques	
Abstract	

Liste des Figures

Figure	Titre	page
I-1	Adsorption d'inhibiteur organique en milieu aqueux	11
I-2	Formation des couches barrières anodiques interférant avec les réactions électrochimiques, dans le cas d'une étude en milieu acide	12
I-3	Formation des couches barrières cathodiques interférant avec les réactions électrochimiques, dans le cas d'une étude en milieu acide	12
I-4	Modes d'adsorption des inhibiteurs organiques sur une surface métallique : (1) Adsorption simple ; (2) Chélation de surface ; (3) Pontage de surface ; (4) Adsorption en multicouche.	14
I-5	Evaluation du potentiel en fonction de temps d'immersion	25
I-6	Détermination des paramètres électrochimiques à partir des droites de Tafel	26
I-7	Dispositif de mesure d'une courbe de polarisation potentiostatique. ET : électrode de travail, ER : électrode de référence, CE : contre électrode	27
I-8	Le circuit équivalent B) Représentation de diagramme de Nyquist	28
II-1	Structure de base de la chalcone	34
II-2	Différentes chalcones antioxydante isolées à partir de Glycyrrhizinflata	34
II-3	Structure des chalcones synthétiques biologiquement actives	35
II-4	Structures de chalcones synthétiques inhibiteur de corrosion	35
II-5	Structure de base de pyrazole	38
II-6	Dérivés pyrazoliques	39
II-7	Structure de base du tétrazole	48
II-8	Principaux types de structure de tétrazoles	49
III-1	Structure moléculaire des pyrazoles carboxamides DPC-1 et DPC-2	79
III-2	Structure moléculaire des dérivés 5-aryl-1H-tétrazole	80
III-3	Echantillons d'acier doux découpé (a) Électrode de travail enrobé par la résine (b)	81
III-4	Diapositif de l'étude gravimétrique	82
III-5	Dispositif potentiostat de type SP-150	84
III-6	Microscope électronique à balayage MEB utilisée	85
III-7	Appareille utilisés FT-IR (a), UV-Vis (b)	86
IV-1	Évolution de la vitesse de corrosion (v) et l'efficacité d'inhibition (η (%)) en fonction de la concentration de DPC-1 et DPC-2 dans 1 M HCl à 303K.	90
IV-2	Évolution de l'efficacité inhibitrice (η (%)) en fonctions de la concentration en inhibiteur DPC-1 et DPC-2 à différentes températures dans 1M HCl	93

IV-3	Diagramme d'Arrhenius de la vitesse moyenne de corrosion de l'acier dans 1M HCl en absence et en présence des différentes concentrations en DPC-1 et DPC-2	94
IV-4	Tracés de l'état de transition pour l'acier doux en l'absence et en présence de différentes concentrations de DPC-1 et DPC-2	97
IV-5	Model isotherme d'adsorption de DPC-1. (a) Langmuir, (b) Temkin, (c) Flory-Huggins et (d) Frumkin.	98
IV-6	Model isotherme d'adsorption de DPC-2. (a) Langmuir, (b) Temkin, (c) Flory-Huggins et (d) Frumkin.	99
IV-7	Vérification de diagramme de ΔG_{ads} par rapport à T pour DPC-1 et DPC-2	102
IV-8	Evolution du potentiel libre en fonction du temps de l'acier doux dans HCl 1M à 30°C	103
IV-9	Suivi du potentiel en circuit ouvert de l'acier doux dans 1M HCl	103
IV-10	Courbes de polarisation de l'acier doux dans HCl 1M en différentes concentrations de DPC-1 à 30°C	104
IV-11	Courbes de polarisation de l'acier doux dans HCl 1M en différentes concentrations de DPC-2 à 30°C	105
IV-12	Courbe de polarisation à différentes températures relatives au comportement de l'acier doux dans HCl 1M	108
IV-13	Courbe de polarisation à différentes températures relatives au comportement de l'acier doux en présence de 4×10^{-4} de DPC-1	109
IV-14	Courbe de polarisation à différentes températures relatives au comportement de l'acier doux en présence de $1,6 \times 10^{-4}$ M de DPC-2	109
IV-15	Courbes d'impédances électrochimiques de l'acier doux à 30°C en absence et en présence de DPC-1	112
IV-16	Courbes d'impédances électrochimiques de l'acier doux à 30°C en absence et en présence de DPC-2	112
IV-17	Circuit équivalent des spectres d'impédance obtenus pour les pyrazoles dans 1 M HCl	114
IV-18	Diagramme de Nyquist de l'acier doux obtenu à différentes températures dans HCl 1M.	115
IV-19	Diagramme de Nyquist de l'acier doux obtenu à différentes températures en présence de 4×10^{-4} de DPC-1	115
IV-20	Diagramme de Nyquist de l'acier doux obtenu à différentes températures en présence de $1,6 \times 10^{-4}$ de DPC-2	116
IV-21	Les différents agrandissements X75 (a), X500(b), X2000(c) du Micrographie (MEB) de la surface d'acier doux après 24h d'immersion dans HCl 1M	118
IV-22	Les différents agrandissements X75 (a) ,X500 (b), X2000 (c) du Micrographie(MEB) de la surface d'acier doux après 24h d'immersion dans le HCl 1M + 4×10^{-4} M DPC-1 à T=30°C	118
IV-23	Les différents agrandissements X75 (a), X500(b), X2000 (c) du Micrographie (MEB) de la surface d'acier doux après 24h d'immersion dans le HCl 1M + 1.6×10^{-4} M DPC-2 à T=30°C	119

IV-24	Spectres FT-IR de DPC-1 et DPC-2 purs et leurs films adsorbés sur la surface MS après 24 heures d'immersion dans une solution de HCl 1 M	120
IV-25	Spectre UV-visible des solutions acides des inhibiteurs DPC-1 et DPC-2 avant et après immersion d'acier doux	121
IV-26	Mécanisme d'inhibition de la corrosion par DPC-1 et DPC-2	122
IV-27	La structure optimisée, la distribution électronique HOMO et LUMO des pyrazoles DPC-1 et DPC-2 obtenue par la méthode B3LYP/6-311++G**	124
IV-28	La configuration la plus stable pour l'adsorption du DPC-1 et du DPC-2 pyrazole sur la surface de l'acier	129
V-1	Evolution de la vitesse de corrosion en fonction de la concentration des dérivés phényltétrazole	139
V-2	Diagramme d'Arrhenius (a), Diagramme de l'état de transition (b) de l'acier XC38 dans HCl 1M en absence et en présence de 4-TDA et 3-TNO	141
V-3	Isotherme d'adsorption de Langmuir de dérivés phényltétrazole	143
V-4	Mécanisme plausible de l'inhibition de corrosion de l'acier XC38 dans 1M HCl en présence de dérivés phényltétrazole.	144
V-5	Structure optimisée, distribution électronique HOMO et LUMO des dérivés tétrazole obtenue par la méthode B3LYP/6-311++G**	146

Liste des Schémas

Schéma	Titre	page
II-1	Synthèse de chalcone catalysée par le diiode	35
II-2	Formation de chalcone catalysée par une base (KOH)	36
II-3	Formation de chalcone par condensation aldolique	36
II-4	Mécanisme de la réaction de <i>Claisen et Schmidt</i>	37
II-5	Formation d'une chalcone par réaction de <i>Suzuki</i>	37
II-6	Formation d'une chalcone via la réaction de <i>Sonogashira</i>	38
II-7	Formation d'une chalcone par réaction de <i>Wittig</i>	38
II-8	Cyclocondensation des dérivés hydrazine avec des systèmes 1,3-carbonylés	40
II-9	Synthèse de pyrazole à partir de cétone vinylique (α - β -cétoalcène)	40
II-10	Synthèse de 3,5 substitué carbothioamide/carbothioamide pyrazoles à partir de chalcones	41
II-11	Synthèse de pyrazole à partir de cétone vinylique (α - β -céto-alcyne)	42
II-12	Synthèse de pyrazole à partir de cétone non vinylique	42
II-13	Synthèse de pyrazole polysubstitué à partir des dérivés 1,3-dicarbonylés	43

II-14	Synthèse de 1,3,5-substitués pyrazoles à partir d'acetoacetate d'ethyl	43
II-15	Synthèse de pyrazole à partir de β -Tosylhydrazonophosphonate	44
II-16	Synthèse de pyrazole à partir de hydrazones N-monosubstitué et nitro-oléfine	44
II-17	Synthèse des pyrazoles à partir de pyridone et 1,4-dihydropyridine	45
II-18	Synthèse de pyrazole-5-carboxamide à partir d'Imidazole	46
II-19	Synthèse de pyrazole à partir d'oxazole	46
II-20	Synthèse de pyrazole à partir de tétrazole	47
II-21	Synthèse de pyrazole à partir de 1.2.4-triazine	47
II-22	Synthèse de pyrazole à partir benzodiazepin-2-thione	48
II-23	Tautomérisation entre 1H-tétrazole (1) et 2H-Tétrazole (3)	49
II-24	Schéma générale de formation de tétrazole à partir d'un dérivé nitrile et un dérivé azidure	50
II-25	Cycloaddition [3+2] intramoléculaire d'un groupement cyano avec un groupement azidure	50
II-26	Mécanisme générale de formation de tétrazole à partir d'amide	51
II-27	Formation d'un peptide contenant un noyau tétrazole	52
II-28	Schéma générale de la formation de tétrazole à partir de cétone/aldéhyde	52
II-29	Synthèse de tétrazole à partir d'une cétone	53
II-30	Différents chemin de la synthèse de 5-substitués 1H-tétrazole	54
II-31	Mécanisme de la synthèse du tétrazole à partir d'un alcène	54
II-32	Schéma générale de la formation de tétrazole à partir d'imine hydrazine	55
II-33	Synthèse de 5-phenyl-1H-tétrazol-1-ol par diazotation d'oxime benzylhydrazine	55
II-34	Conversion d'un amidrazone à un tétrazole	56
II-35	Formation d'un tétrazole dialkylé	56
II-36	Synthèse d'un β 3-lactames contenant un noyau tétrazoles	56
II-37	Synthèse des dérivés de chalcone DMC et NDBA	58
II-38	Synthèse des dérivés 3,5-diaryl, pyrazoles carboxamide DPC-1 et DPC-2	58
II-39	Mécanisme de formation de 3,5-diaryl, pyrazoles carboxamide	59
II-40	Plan générale de synthèse de 5-substitué 1H-tétrazole en présence du catalyseur Cu-MCM-41	64
II-41	Mécanisme de formation des tétrazoles	65
II-42	Synthèse de 5-(4-Fluorophenyl) 1H-tétrazole	68

II-43	Mécanisme proposé de la réaction de cyclocondensation	69
-------	---	----

<i>Liste des Tableaux</i>		
Figure	Titre	page
I-1	Dérivés pyrazolique comme inhibiteur de corrosion en milieu acide	20
I-2	Dérivés Tétrazolique comme inhibiteur de corrosion en milieu acide	22
II-1	Premières cyclisations 1,3-dipolaires intermoléculaires	51
II-2	Propriétés physicochimique des dérivés de Chalcones préparées par réaction de Claisen et Schmidt	60
II-3	Propriétés physicochimique des dérivés 3,5-pyrazole carboxamide	61
II-4	Propriétés physicochimique de 5-substitué 1 <i>H</i> -tétrazoles obtenue via une réaction de cyclocondensation [3+2]	74
IV-1	Vitesse de corrosion (v) et l'efficacité d'inhibition (η (%)) de la corrosion de l'acier doux dans 1 M HCl en l'absence et en présence de DPC-1 et DPC-2 à 303 K	89
IV-2	Vitesse de corrosion et l'efficacité inhibitrices η (%) de l'acier doux dans 1M HCl sans et avec addition de différentes concentrations de DPC-1 après 1h d'immersion à différentes températures	91
IV-3	Vitesse de corrosion et efficacités inhibitrices η (%) de l'acier doux dans 1M HCl sans et avec addition de différentes concentrations de DPC-2 après 1h d'immersion à différentes températures.	92
IV-4	Paramètres d'activation de la dissolution de l'acier doux dans 1M HCl en absence et en présence de différentes concentrations de DPC-1 et DPC-2	95
IV-5	Paramètres thermodynamiques de l'adsorption de DPC-1 et DPC-2 sur la surface d'acier doux dans 1M HCl à différentes températures 303, 313, 323 et 333 K	100
IV-6	Paramètres caractéristiques relevés des courbes de polarisation linéaire de l'acier doux en absence et en présence de différentes concentrations de DPC-1 et DPC-2 à 303 K.	106
IV-7	Paramètres électrochimiques obtenus par polarisation linéaire de l'acier doux sans et avec la concentration optimal en DPC-1 et DPC-2	110
IV-8	Paramètres électrochimiques obtenus par spectroscopie d'impédance électrochimique de l'acier doux en absence et en présence de différentes concentrations de DPC-1 et DPC-2.	113
IV-9	Paramètres électrochimiques obtenus par spectroscopie d'impédance électrochimique de l'acier doux en différentes température sans et avec la concentration optimal en DPC-1 et DPC-2.	116
IV-10	Paramètres chimiques quantiques de DPC-1 et du DPC-2 calculés à l'aide de DFT.	123
IV-11	Indices de Fukui (DPC-1) pyrazole estimés par l'analyse POP=NPA	127

IV-12	Les indices de Fukui (DPC-1) pyrazole estimés par l'analyse POP=NPA	128
IV-13	Valeurs d'énergie d'interaction et de liaison pour DPC-1 et DPC-2 en utilisant les calculs de DFT	129
V-1	Paramètres gravimétriques de l'acier XC38 sans et avec différentes concentrations d'inhibiteurs dans HCl 1M à 303 K.	138
V-2	Paramètres gravimétriques de l'acier XC38 à différentes températures pour les concentrations optimales.	140
V-3	Paramètres thermodynamique d'activation de l'acier XC38 dans HCl 1M en absence et en présence de 4-TDA et 3-TNO	142
V-4	Valeurs des paramètres d'adsorption de l'acier XC38 dans HCl 1M à 30	143
V-5	Paramètres chimiques quantiques des dérivés tétrazole calculés à l'aide de DFT.	145
V-6	Les indices de Fukui de 4-TDA et 3-TNO estimés par l'analyse POP=NPA	148
V-7	Les indices de Fukui de 4-TDA et 3-TNO estimés par l'analyse POP=NPA	149

Introduction générale

Introduction générale

La corrosion des métaux dans les milieux acide est l'un des plus grands défis face au secteur pétrolier et gazier, ce qui influe sur la production globale et entraîne en fin de compte d'énormes pertes économiques [1, 2], il s'agit d'un problème grave qui mérite une attention particulière. L'industrie pétrolière à chaque étape de production, comme le traitement des puits, le raffinage, en amont et en aval souffre de corrosion [3, 4]. Le processus du rajeunissement des vieux puits de pétrole se fait par injection d'acide sur eux [5, 6], parmi divers acides, l'acide chlorhydrique est plus utilisé d'une manière préférentielle dans le processus d'acidification en raison de sa tendance à dissoudre facilement les roches et de son coût en tant que solution économique [7, 8], inconvénient est que l'acide chlorhydrique corrode les tuyaux en acier pendant l'acidification des puits [9, 10]. Alors pour empêcher, réduire ou voire supprimer ces problèmes, les inhibiteurs de corrosion tels que les composés organiques ont pris sa place en tant que inhibiteurs performants contre la corrosion, ils jouent souvent un rôle importante dans le processus d'inhibition notamment ceux comportent un ou plusieurs hétéroatomes tels que l'oxygène, le soufre et l'azote [9-12].

Les hétérocycles à cinq chaînons forment une classe significative et particulièrement de composés organiques à savoir les pyrazoles, triazoles, oxadiazoles, imidazoles et les tetrazoles...etc. De plus, ils accordent la plus grande importance en raison de leurs facilité de synthèse au moindre coût, de leurs grande capacité de protéger les métaux contre la corrosion, de leurs stabilité à des hautes températures et de leur résistance à l'oxydation [13]. Leurs propriétés faisant partie dans plusieurs applications pharmaceutiques, biologiques, agrochimiques et industrielles [14-17]. En outre, ils peuvent être aussi utilisés comme inhibiteur efficace vis-à-vis la corrosion des métaux [9-12, 18].

Cependant, l'inhibition de la corrosion au moyen de ces composés reposent principalement à leurs adsorption à la surface métallique à travers formé une couche protectrice bloque l'accès direct du milieu agressive à la surface du métal [18-20]. Les inhibiteurs organiques contrôlent et limitent la corrosion en bloquant de manière sélective les réactions cathodique ou anodique ou bien les deux. Ce phénomène peut être décrit par

deux processus d'adsorption, l'adsorption physique et l'adsorption chimique. L'adsorption physique en d'autre terme la physisorption qui assure les interactions électrostatiques de Van de Waal's entre la surface métallique et les molécules chargées [9]. Tandis que le processus d'adsorption chimique ou bien la chimisorption résulte par le partage ou le transfert des paires d'électrons des hétéroatomes (S, N, O...), π électrons des cycles aromatiques, doubles/triples liaisons, vers l'orbitale inoccupée des atomes du fer de la surface métallique, ce mécanisme est purement chimique [20].

Dans ce travail, nous nous sommes intéressés à la synthèse et l'étude comparative de quelques composés hétérocycliques à cinq chaînons, entant qu'inhibiteurs de corrosion dans 1M HCl.

La thèse est subdivisée en cinq chapitres, le contenu de chaque chapitre est brièvement présenté ci-dessous :

- *Le premier chapitre* présente quelques informations générales sur l'inhibition de la corrosion, les méthodes de protection et les techniques d'évaluation de la corrosion en milieu acide. Le chapitre donne aussi quelques exemples des hétérocycles penta atomique inhibiteurs de la corrosion dans les solutions acides.
- *Le deuxième chapitre* décrit les différentes méthodes et procédés permettant la synthèse des α , β -insaturés (chalcones), dérivés pyrazoles ainsi que les dérivés tétrazole. Les protocoles expérimentaux et la caractérisation des molécules synthétisées sont rapportés dans ce chapitre.
- *Le troisième chapitre* expose les différentes structures des inhibiteurs, matériaux, solutions, méthodologie et dispositifs expérimentaux utilisées.
- *Le quatrième chapitre* est consacré à l'étude de l'action inhibitrice de deux dérivés pyrazole carboxamide vis-à-vis la corrosion de l'acier doux en milieu acide chlorhydrique 1M HCl, en faisant appel à la méthode gravimétrique et aux méthodes électrochimiques stationnaire (courbe de polarisation) et transitoire (spectroscopie d'impédance électrochimique). L'étude thermodynamique et cinétique, l'analyse de surface MEB, la spectroscopie FT-IR et UV-visible permettent d'expliquer le phénomène d'adsorption des inhibiteurs sur la surface

de l'acier doux ont été présenté dans ce chapitre.

- *Le cinquième chapitre* montre le pouvoir d'inhibiteur de quatre hétérocyclés contenant l'entité tétrazole contre la corrosion de l'acier XC38 en milieu acide chlorhydrique 1M HCl. La détermination des propriétés d'adsorption sont également présenté ici.

Références bibliographiques

1. Alamilla, J., et al., *Failure analysis and mechanical performance of an oil pipeline*. Materials & Design, 2013. **50**: p. 766-773.
2. Peng, C.-h., Z.-y. Liu, and X.-z. Wei, *Failure analysis of a steel tube joint perforated by corrosion in a well-drilling pipe*. Engineering Failure Analysis, 2012. **25**: p. 13-28.
3. Rajeev, P., A. Surendranathan, and C.S. Murthy, *Corrosion mitigation of the oil well steels using organic inhibitors—a review*. J. Mater. Environ. Sci, 2012. **3**(5): p. 856-869.
4. Zhong, X., et al., *In situ study of flow accelerated corrosion and its mitigation at different locations of a gradual contraction of N80 steel*. Journal of Alloys and Compounds, 2020. **824**: p. 153947.
5. Tan, Y., et al., *Experimental evaluation method for acid injection profiles of horizontal wells during a carbonate acidizing process*. Journal of Petroleum Science and Engineering, 2020. **192**: p. 107245.
6. Obot, I., S. Umoren, and N. Ankah, *Pyrazine derivatives as green oil field corrosion inhibitors for steel*. Journal of Molecular Liquids, 2019. **277**: p. 749-761.
7. Carvalho, R.T., et al., *Prospective acid microemulsions development for matrix acidizing petroleum reservoirs*. Fuel, 2019. **238**: p. 75-85.
8. Yoo, H., et al., *An experimental study on acid-rock reaction kinetics using dolomite in carbonate acidizing*. Journal of Petroleum Science and Engineering, 2018. **168**: p. 478-494.
9. Laggoun, R., et al., *Effect of p-toluenesulfonyl hydrazide on copper corrosion in hydrochloric acid solution*. Corrosion Science, 2020. **165**: p. 108363.
10. Ouici, H., et al., *Adsorption and corrosion inhibition properties of 5-amino 1, 3, 4-thiadiazole-2-thiol on the mild steel in hydrochloric acid medium: Thermodynamic, surface and electrochemical studies*. Journal of Electroanalytical Chemistry, 2017. **803**: p. 125-134.
11. Umoren, S.A. and M.M. Solomon, *Synergistic corrosion inhibition effect of metal cations and mixtures of organic compounds: a review*. Journal of environmental chemical engineering, 2017. **5**(1): p. 246-273.

12. Goyal, M., et al., *Organic corrosion inhibitors for industrial cleaning of ferrous and non-ferrous metals in acidic solutions: a review*. Journal of Molecular Liquids, 2018. **256**: p. 565-573.
13. Li, Z., et al., *New method for the corrosion resistance of AZ31 Mg alloy with a porous micro-arc oxidation membrane as an ionic corrosion inhibitor container*. Langmuir, 2018. **35**(5): p. 1134-1145.
14. Thomas, R., et al., *Synthesis and spectroscopic study of two new pyrazole derivatives with detailed computational evaluation of their reactivity and pharmaceutical potential*. Journal of Molecular Structure, 2019. **1181**: p. 599-612.
15. Zhao, B., et al., *Discovery of pyrazole derivatives as cellular active inhibitors of histone lysine specific demethylase 5B (KDM5B/JARID1B)*. European journal of medicinal chemistry, 2020. **192**: p. 112161.
16. Hargunani, P., et al., *Aryl-4, 5-dihydro-1H-pyrazole-1-carboxamide Derivatives Bearing a Sulfonamide Moiety Show Single-digit Nanomolar-to-Subnanomolar Inhibition Constants against the Tumor-associated Human Carbonic Anhydrases IX and XII*. International journal of molecular sciences, 2020. **21**(7): p. 2621.
17. Pedersen, I.F., et al., *Row-injected cattle slurry can replace mineral P starter fertiliser and reduce P surpluses without compromising final yields of silage maize*. European Journal of Agronomy, 2020. **116**: p. 126057.
18. Chugh, B., et al., *Comparative Investigation of Corrosion-Mitigating Behavior of Thiadiazole-Derived Bis-Schiff Bases for Mild Steel in Acid Medium: Experimental, Theoretical, and Surface Study*. ACS omega, 2020. **5**(23): p. 13503-13520.
19. Ichchou, I., et al., *Electrochemical evaluation and DFT calculations of aromatic sulfonohydrazides as corrosion inhibitors for XC38 carbon steel in acidic media*. Journal of Molecular Structure, 2019. **1198**: p. 126898.
20. Bentiss, F., et al., *Corrosion control of mild steel using 3, 5-bis (4-methoxyphenyl)-4-amino-1, 2, 4-triazole in normal hydrochloric acid medium*. Corrosion Science, 2009. **51**(8): p. 1628-1635.

Chapitre I

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

I-1. Définition de corrosion

La corrosion peut être simplement définie comme une réaction chimique ou électrochimique d'un métal avec son environnement, entraînant dans la plupart des cas, une détérioration ou une destruction du matériau, comme par exemple la rouille du fer. Cette définition limite seulement à la corrosion des métaux, les non-métaux ne se corrodent pas, comme les plastiques qui sont dits dégradés et non corrodés. La corrosion des métaux est un processus impliquant le mouvement d'électrons entre la surface métallique et la solution corrosive. Il existe deux principaux types de corrosion, à savoir la corrosion humide/aqueuse et la corrosion sèche. La corrosion humide/aqueuse implique le processus de corrosion qui se produit dans l'environnement par contacte d'eau ou de vapeur d'eau. La corrosion sèche d'une autre part implique la dégradation du métal lorsque il est en contact avec un gaz oxydant à très haute température où il n'y a probablement pas d'humidité, le processus se déroule dans le même contexte à celui le processus humide/aqueux [1, 2].

I-2. Types de corrosion

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

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

I-2-1. Corrosion chimique

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

I-2-2. Corrosion électrochimique

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

I-2-3. Corrosion bactérienne (biocorrosion)

Elle peut être définie comme le secteur de la corrosion dans lequel les processus sont accélérés par des micro-organismes sans modification du phénomène électrochimique de base. La plupart des cas de biocorrosion se produisent sous les biofilms et peuvent prendre diverses formes en termes de matériaux et de micro-organismes impliqués [4]. Dans notre travail, on s'est intéressé à la corrosion électrochimique des métaux, et en particulier de l'acier en milieu acide. La lutte contre la corrosion des métaux peut être envisagée de plusieurs manières, les trois principales sont les suivantes :

- ✓ Applications de revêtements
- ✓ Emploi d'alliages passivables
- ✓ Protection par inhibition.

I-3. Morphologie de corrosion

I-3-1. Corrosion uniforme

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

I-3-2. Corrosion localisée

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

I-3-2-1. Corrosion par piqure

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

I-3-2-2. Corrosion inter-granulaire

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

I-3-3. Corrosion par crevasse

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

I-3-4. Corrosion galvanique

Il s'agit de l'attaque préférentielle de la phase la moins noble d'un alliage comportant deux phases ou de la corrosion pouvant exister entre au moins deux matériaux métalliques placés dans le même environnement. Il y a formation d'une pile. En cas de couplage, plus les métaux en présence sont éloignés sur l'échelle galvanique, plus la pile

formée dispose d'énergie pour provoquer les transformations. Les phénomènes de corrosion sont amplifiés à la fois dans la cinétique de dégradation et dans la génération d'ions dans le milieu biologique [7].

I-3-5. Corrosion et dissolution sélective

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

I-3-6. Corrosion par frottement

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

I-3-7. Corrosion sous contrainte et fatigue-corrosion

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

I-3-8. Corrosion engendrée par les chlorures présents dans l'eau

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

I-3-9. Paramètres influant sur la corrosion par les eaux contenant des chlorures

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

- La concentration en ion chlorure, l'acidité et la température de l'eau
- Les conditions hydrodynamiques de faible vitesse de circulation sont aggravantes car elles favorisent la fixation des ions chlorures sur la couche passive. à l'opposé, de fortes vitesses sont bénéfiques
- La présence de l'oxygène dissous dans l'eau favorise ces corrosions localisées, la composition métallurgique est un paramètre permettant d'améliorer la résistance des aciers inoxydables car la teneur élevée en chrome, molybdène et azote, en renforçant la couche de

passivation et améliore la résistance à la corrosion par piqure et crevasses.

I-4. Lutte contre la corrosion

Le cout occasionné par la dégradation annuelle des matériaux, a provoqué la mise en œuvre de méthodes de protection. Ces derniers visent une économie de matière et d'énergie auxquelles s'additionnent de nombreuses contraintes, non pollution notamment. Toute solution efficace et durable ne peut être qu'un compromis tenant compte de l'ensemble de ces facteurs, notamment des contraintes économiques et scientifiques. En matière de protection contre la corrosion, il est possible d'agir sur le matériau lui-même (choix judicieux, forme adapté, contraintes en fonction des applications, ...), sur la surface du matériau (revêtement, peinture, tout type de traitement de surface,...) ou sur l'environnement avec lequel le matériau est en contact (inhibiteur de corrosion).

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

I-5. Facteurs de corrosion

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

- ✓ Facteurs du milieu corrosif : concentration du réactif, teneur en oxygène et pH du milieu.
- ✓ Facteurs métallurgiques : composition de l'alliage, traitement thermique et mécanique.
- ✓ Facteurs définissant les conditions d'emploi : l'état de surface, forme de pièces, type d'inhibiteur et procédés d'assemblage.
- ✓ Facteurs dépendant du temps : vieillissement, tensions mécaniques et modification des revêtements protecteurs [8, 9].

I-6. Les inhibiteurs de corrosion

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

I-6-1. Définition

La définition d'un inhibiteur de corrosion n'est pas unique, néanmoins celle retenue par la National Association of Corrosion Engineers (**NACE**) est la suivante : un inhibiteur est une substance chimique qui retarde la corrosion lorsqu'il est ajoutée à un environnement en faible concentration [10].

I-6-2. Propriétés

D'une manière générale, un inhibiteur doit :

- ✓ Abaisser la vitesse de corrosion d'un métal, sans en affecter les caractéristiques physicochimiques, en particulier la résistance mécanique,
- ✓ Etre stable en présence des autres constituants du milieu, en particulier vis-à-vis des oxydants.
- ✓ Etre stable aux températures d'utilisations.
- ✓ Etre efficace à faible concentration.
- ✓ Etre compatible avec les normes de non-toxicité.
- ✓ Etre peu onéreux [11].

I-6-3. Les classes d'inhibiteurs

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

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

I-6-3-1. Les inhibiteurs organiques

Les molécules organiques sont promises à un développement plus que certain en termes d'inhibiteur de corrosion : leur utilisation est actuellement préférée à celle des inhibiteurs inorganiques pour des raisons d'écotoxicité essentiellement. Les inhibiteurs organiques sont généralement constitués de sous-produits de l'industrie pétrolière [12]. Ils possèdent au moins un centre actif susceptible d'échanger des électrons avec le métal, tel l'azote, l'oxygène, le phosphore ou le soufre. Les groupes fonctionnels usuels, permettant leur fixation sur le métal, sont les suivants (-NH₂, -SH, -OH, -COOH,...).

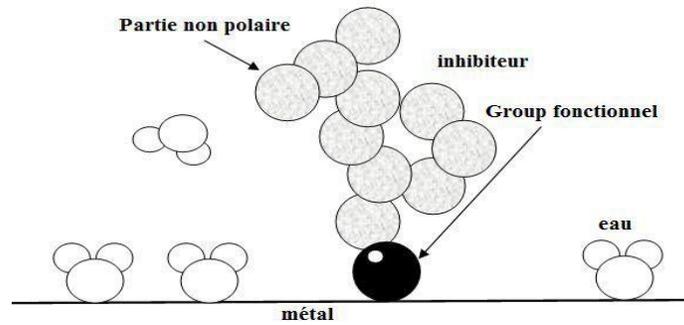


Figure I-1. Adsorption d'inhibiteur organique en milieu aqueux

I-6-3-2. Les inhibiteurs minéraux

Ces inhibiteurs sont souvent utilisés en milieu proche de la neutralité, voir en milieu alcalin, et plus rarement en milieu acide. Les produits se dissocient en solution et ce sont leurs produits de dissociation qui assurent les phénomènes d'inhibition (anions ou cations). Les principaux anions inhibiteurs sont les oxo-anions de type XO_4^{n-} tels les chromates, molybdates, phosphates, silicates, ... Les cations sont essentiellement Ca^{2+} et Zn^{2+} et ceux qui forment des sels insolubles avec certains anions tels que l'hydroxyle OH^- . L'utilisation des inhibiteurs minéraux reste à ce jour limitée, car la plupart des composés efficaces présentent un côté néfaste pour l'environnement.

I-6-4. Mécanismes d'action électrochimique

I-6-4-1. Les inhibiteurs anodiques

Les inhibiteurs anodiques sont très nombreux. Ce sont des substances inorganiques comme les ortho phosphates, silicates, chromates. Leur mode d'action consiste à élever la valeur du potentiel de corrosion du matériau afin de l'amener à une valeur pour laquelle il y a formation d'un film passif protecteur sur l'anode. Même si les inhibiteurs anodiques sont très efficaces et souvent utilisés, ils ont généralement une propriété indésirable : si la teneur en inhibiteur est/ou devient progressivement abaissée, la surface métallique n'est plus entièrement couverte, et elle fonctionne comme anode, obtenant ainsi une combinaison dangereuse, une petite anode et une grande cathode, conduisant à la corrosion par piqûres. Dans ce cas, l'inhibiteur fait plus de mal que de bien. C'est pour ça que les inhibiteurs anodiques sont souvent désignés comme dangereux. L'ion benzoate semble être une exception, parce qu'une très faible concentration d'inhibiteur entraîne seulement la corrosion généralisée [13].

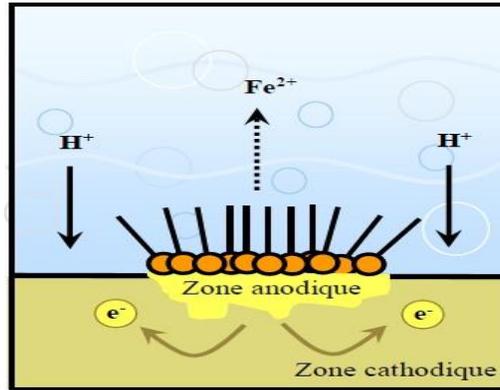


Figure I-2. Formation des couches barrières anodiques interférant avec les réactions électrochimiques, dans le cas d'une étude en milieu acide

I-6-4-2. Les inhibiteurs cathodiques

L'action de ces inhibiteurs se traduit par une diminution de la vitesse de la réaction cathodique et donc par un déplacement du potentiel de corrosion vers des valeurs moins nobles. Ce sont généralement des cations qui peuvent migrer vers la surface cathodique, où ils précipitent sous formes de sels basiques ou d'hydroxydes, formant des films adhérents et compacts. Les inhibiteurs cathodiques incluent des combinaisons de zinc, de nickel, de magnésium, des phosphates alcalins [13].

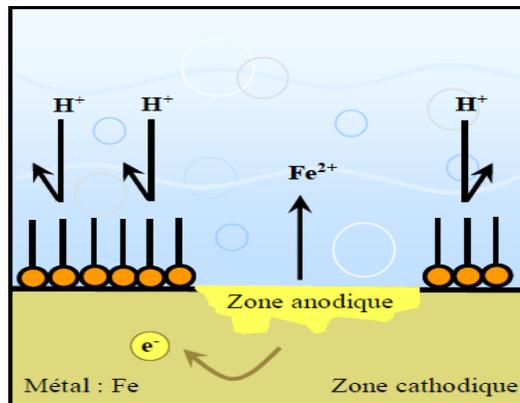


Figure I-3. Formation des couches barrières cathodiques interférant avec les réactions électrochimiques, dans le cas d'une étude en milieu acide

I-6-4-3. Les inhibiteurs mixtes

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

I-6-4-4. Mécanisme d'action inter faciale

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

- a) La corrosion étant un processus essentiellement électrochimique, l'action de l'inhibiteur ne peut se faire qu'au niveau d'une des étapes des réactions élémentaires (transport d'espèce en solution, formation d'intermédiaires superficiels, adsorption des espèces à la surface des phases solides, transfert de charges électroniques).
- b) L'intervention de l'inhibiteur dans le processus de transport des espèces électro actives (oxygène, protons, produits de réaction) au sein de la solution étant peu probable, le mécanisme d'action d'un inhibiteur est le plus souvent à rechercher au voisinage immédiat de la surface.

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

- ❖ L'interposition d'une barrière entre le métal et le milieu corrosif.
- ❖ L'adsorption du composé à la surface sera primordiale [14].
- ❖ L'ajout des composés qui augmentent le pH près de la surface métallique favorisent la passivation dans certains cas en diminuant ainsi la vitesse de corrosion,
- ❖ La formation de films superficiels par précipitation de sels minéraux ou de complexes organiques peu solubles [15, 16]. Ces films réduisent l'accessibilité de la surface vis-à-vis de l'électrolyte et ils bloquent partiellement la dissolution anodique [17].

I-6-5. 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 [18, 19]. Ils s'adsorbent sur les sites actifs de la surface métallique, sans altérer le mécanisme des réactions électrochimiques partielles. Ils bloquent les sites et réduisent la vitesse de la corrosion cathodique, anodique ou mixte en relation avec le pourcentage des sites actifs recouverts par l'inhibiteur. Leur efficacité dépend, entre autre, de leur structure moléculaire et de leur concentration.

Les molécules organiques utilisées comme inhibiteurs, contiennent une partie non polaire, hydrophobe et relativement volumineuse, constituée principalement d'atomes de carbone et d'hydrogène, et une partie polaire, hydrophile, constituée d'un ou plusieurs groupes fonctionnels, tels que $-NH_2$ (amine), $-SH$ (mercapto), $-OH$ (hydroxyle), $-PO_3^{2-}$ (phosphate)...

La molécule se lie à la surface par son groupe fonctionnel, alors que sa partie non polaire, plus volumineuse, bloque partiellement la surface active (Figure I-4) [20].

Parmi les autres paramètres structuraux pouvant influencer l'efficacité des inhibiteurs, on peut citer : (l'aire moléculaire de l'inhibiteur, le poids moléculaire, la configuration moléculaire, descripteurs de la molécule, à savoir l'énergie HOMO, l'énergie LUMO et moment dipolaire μ ...) [21].

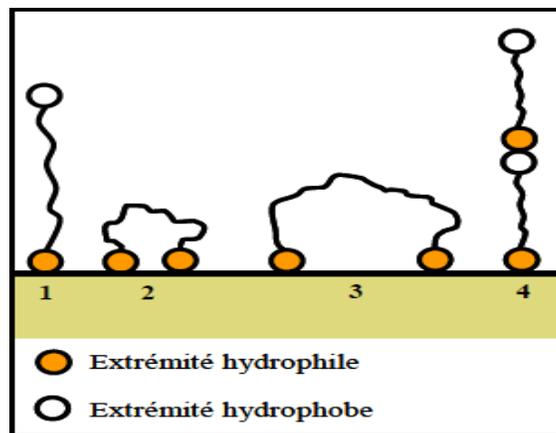


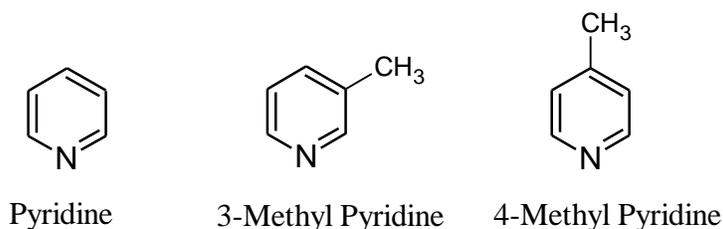
Figure I-4. Modes d'adsorption des inhibiteurs organiques sur une surface métallique : (1) Adsorption simple ; (2) Chélation de surface ; (3) Pontage de surface ; (4) Adsorption en multicouche.

I-7. Influence de la densité électronique

L'inhibition de la corrosion en milieu acide implique généralement une chimisorption de l'inhibiteur. Plus les atomes fonctionnels ont tendance à former des liaisons avec le métal en donnant des électrons, plus les inhibiteurs sont efficaces. Pour une série de molécules organiques qui ne diffèrent que par leurs atomes fonctionnels, l'efficacité de l'inhibition varie inversement avec l'électronégativité de ces atomes fonctionnels [22, 23]. Elle augmente dans le sens suivant : $O < N < S < Se < P$

La structure moléculaire de la partie non polaire peut également influencer la capacité des atomes fonctionnels à donner des électrons. En fixant, par exemple, sur la position 3 ou 4 d'une molécule de pyridine, des groupes méthyles, $-CH_3$, on augmente la densité des électrons

Sur l'azote, facilitant ainsi une liaison avec le métal. En effet, le groupe méthyle repousse les électrons (groupe électro-donneur). Le pouvoir inhibiteur des dérivés de la pyridine augmente donc dans l'ordre suivant [22] :

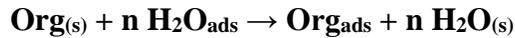


En revanche, si l'on remplace dans la molécule ci-dessus les groupements, méthyles par des substituants attracteurs d'électrons, tels que Cl^- , l'inhibition diminue [23]. Par ailleurs, d'autres facteurs, et plus particulièrement les effets stériques, influencent l'adsorption des molécules organiques. Il n'existe alors pas de corrélation simple entre la densité électronique sur l'atome fonctionnel et l'efficacité inhibitrice.

I-8. Inhibition de corrosion en milieu acide

Dans les milieux acides, les inhibiteurs les plus fréquemment utilisés sont des molécules de type organique. Ces inhibiteurs agissent d'abord par adsorption à la surface des métaux, avant même d'intervenir dans les processus réactionnels de corrosion pour en diminuer la vitesse de corrosion. Dans les solutions aqueuses, en raison de leur caractère polaire, les molécules d'eau s'adsorbent à la surface du métal. Les inhibiteurs organiques

doivent donc déplacer les molécules d'eau adsorbées. D'après Bockris [24], 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-9. Type d'adsorption

L'adsorption des composés organiques peut être décrite par deux principaux types d'interaction à savoir l'adsorption physique et l'adsorption chimique. Ces deux types d'adsorption sont influencés par la nature et la charge du métal, la structure chimique du produit organique et le type d'électrolyte [25].

I-9-1. 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) [26]. 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 [27] est observé dans l'inhibition de la corrosion du fer en milieu acide sulfurique par les cations ammoniums quaternaires, en

présence des ions chlorure est interprété par la position de E_0 . Dans ce cas, l'inhibition est plus importante en présence des anions et des cations adsorbés que dans le cas où seuls les cations seraient adsorbés. Au potentiel de corrosion du fer en milieu H_2SO_4 , la charge du métal est positive et seule une très faible quantité des cations d'inhibiteurs s'adsorbe. Si on ajoute des ions chlorure à la solution acide, ils adsorbent à la surface du fer et déplacent E_0 vers des valeurs plus positives. Ainsi, l'anion Cl^- facilite l'adsorption des cations d'inhibiteur. Ce résultat explique la plus forte efficacité inhibitrice, de plusieurs cations organiques, de la corrosion du fer en milieu HCl comparée à celle obtenue en milieu H_2SO_4 [28].

I-9-2. Adsorption chimique

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

I-10. Isothermes d'adsorption

L'interprétation du comportement des inhibiteurs adsorbants peut être améliorée en ajustant les données expérimentales à une isotherme d'adsorption. Les quatre premières isothermes (Langmuir, Freundlich, Temkin et Frumkin) ont pris en compte l'interaction moléculaire dans la couche d'adsorption et les facteurs d'hétérogénéité [29].

I-10-1. Isotherme de Langmuir

L'isotherme d'adsorption de Langmuir est la plus simple et suppose que tous les sites sont équivalents et que la capacité d'une molécule à s'adsorber est indépendante de l'occupation des sites à proximité et s'exprime par :

$$\theta = \frac{K \times C}{1 + K C} \quad (\text{I-1})$$

Le paramètre d'adsorption K est déterminé à partir de la linéarisation de l'isotherme de Langmuir :

$$\frac{C}{\theta} = \frac{1}{K} + C \quad (\text{I-2})$$

I-10-2. Isotherme de Freundlich

L'isotherme de Freundlich s'applique généralement lorsque les quantités adsorbées sont très faibles. Ce modèle qui est un modèle empirique considère les possibles interactions entre les molécules adsorbées tout en prenant en compte l'hétérogénéité de surface (n) et s'exprime par la relation suivante :

$$\theta = K \times C^{1/n} \quad (\text{I-3})$$

Les paramètres caractéristiques d'adsorption K et n sont déterminés respectivement à partir de la linéarisation de l'isotherme de Freundlich suivante :

$$\text{Log } \theta = \text{log } K + \frac{1}{n} \text{log } C \quad (\text{I-4})$$

I-10-3. Isotherme de Temkin

L'isotherme d'adsorption de Temkin suppose également que l'adsorption se produit sur les sites les plus favorables sur le plan énergétique. On suppose que l'enthalpie d'adsorption change linéairement avec la concentration en inhibiteur. L'isotherme d'adsorption de Temkin peut être attribuée à l'équation suivante :

$$\theta = \frac{RT}{b} \ln KC \quad (\text{I-5})$$

Les paramètres caractéristiques d'adsorption K et $B = (RT/b)$ sont alors déterminés respectivement à partir de la linéarisation de l'isotherme de Temkin suivante :

$$\theta = B \log K + B \log C \quad (\text{I-6})$$

I-10-4. Isotherme de Frumkin

L'isotherme de Frumkin est établie par une méthode statistique et permet de tenir compte des interactions entre les molécules adsorbées. La variation du taux de recouvrement en fonction de la concentration est donnée par la relation suivante :

$$\frac{\theta}{(1 - \theta)} \exp(-\alpha\theta) = K \times C \quad (\text{I-7})$$

Les paramètres caractéristiques d'adsorption K et α sont déterminés respectivement à partir de la linéarisation de l'isotherme de Frumkin et peut être décrit par les équations suivantes :

$$\log\left(\frac{\theta}{(1 - \theta)C}\right) = \log K + \alpha \theta \quad (\text{I-8})$$

I-10-5. Isotherme de Flory-Huggins

Cette isotherme caractérise généralement les polymères, auxquels les éléments de la chaîne d'adsorbat s'organisent de façon aléatoire sur le matériau adsorbant. L'isotherme d'adsorption de Flory-Huggins est donnée par la relation suivant :

$$KC = \frac{\theta}{\chi(1 - \theta)^\chi} \quad (\text{I-9})$$

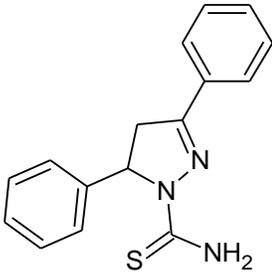
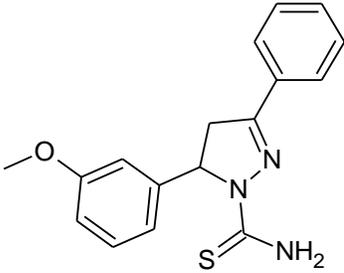
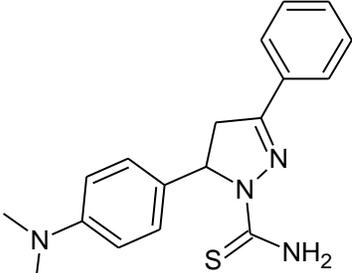
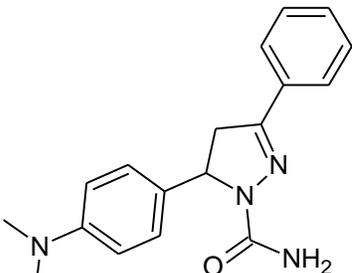
Les paramètres caractéristiques d'adsorption K et χ sont déterminés respectivement à partir de la linéarisation de l'isotherme de Flory-Huggins :

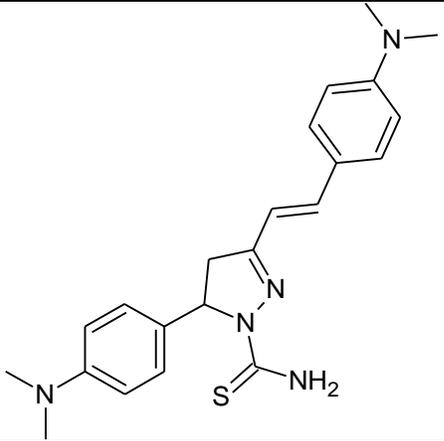
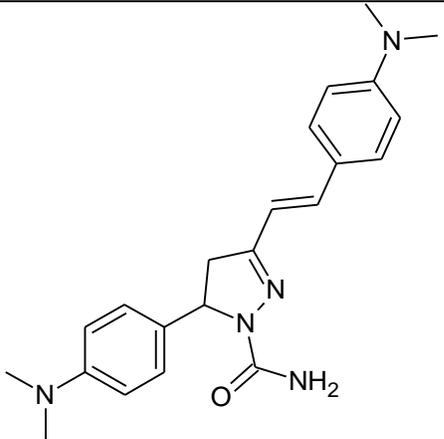
$$\text{Log}(\theta/C) = \log K + \chi \log(1 - \theta) \quad (\text{I-10})$$

I-11. Pyrazoles et tétrazoles comme inhibiteurs de corrosion

Depuis longtemps de nombreuses revues et publications qui ont décrit la synthèse et l'étude des propriétés inhibitrice des hétérocycles penta-atomique vis-à-vis la corrosion de l'acier en milieu acide. Nous décrivons dans les tableaux *I-1* et *I-2* ci-dessous quelques travaux récemment publier concernant l'inhibition de la corrosion au moyen des dérivés diazoliques et tétraazolique, et en particulier les composés organiques contenant l'entité pyrazole et tétrazole. Généralement ces molécules sont fortement adsorbées à la surface du métal pour que en diminuant la vitesse de corrosion.

Tableau I-1. Dérivés pyrazoliques inhibiteurs de corrosion en milieu acide

Nom	Structure moléculaire	$\eta(\%)$	réf
DPC		Acier doux / 1M HCl 10^{-3} M, $\eta = 68\%$	[30]
DPCM		Acier doux / 1M HCl 10^{-3} M, $\eta = 99\%$	
DAP		XC38 / 1M HCl 10^{-4} M, $\eta = 83\%$ XC38/ 0,5 M H ₂ SO ₄ 10^{-4} M, $\eta = 97\%$	[31]
DPC-1		Acier doux / 1M HCl 4×10^{-4} M, $\eta = 84\%$	Ce travail

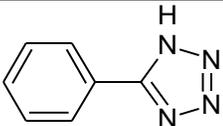
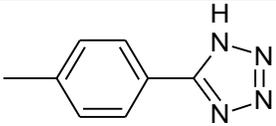
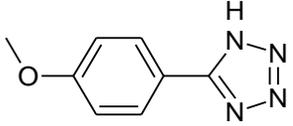
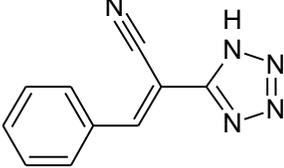
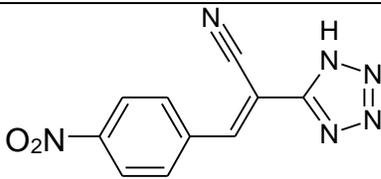
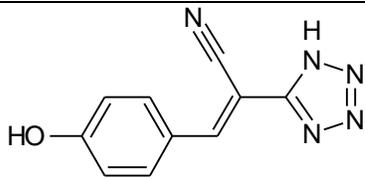
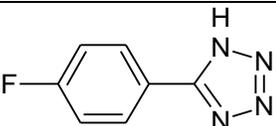
DDP		<p>*XC38/ 1M HCl 10^{-4} M, $\eta = 86\%$</p> <p>XC38/ 0,5 M H₂SO₄ 5×10^{-5} M, $\eta = 96\%$</p> <p>**Acier doux / 1M HCl 5×10^{-4} M, $\eta = 96\%$</p>	<p>[31]*</p> <p>[32]**</p>
DPC-2		<p>Acier doux / HCl $1,6 \times 10^{-4}$ M, $\eta = 80\%$</p>	<p>Ce travail</p>

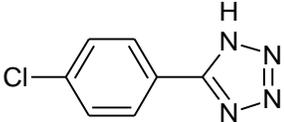
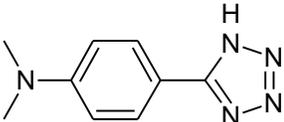
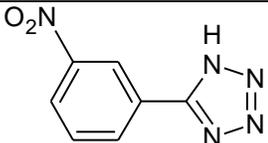
Ouici et coll. [30] ont synthétisés et étudié le pouvoir d'inhibiteur de deux pyrazoles DPC et DPCM sur l'inhibition de la corrosion de l'acier doux dans 1M HCl, Ils ont utilisé seulement des mesures de perte de poids. Les résultats de l'étude montrent que DPCM est plus efficace que DPC et affiche l'efficacité 68% et 99% à 10^{-3} , respectivement. L'efficacité de l'inhibition augmente avec la concentration en inhibiteur et l'isotherme d'adsorption suit le modèle de Langmuir, ce qui révèle que DPC et DPCM sont chimisorbés sur la surface métallique.

Attou et coll. [31] ont étudié la performance de deux pyrazoles synthétisés DAP et DDP sur l'inhibition de la corrosion de l'acier XC38 dans l'acide chlorhydrique d'une part et sulfurique d'une autre part. Ils ont utilisé les mesures de perte de poids, les courbes de polarisation et la spectroscopie d'impédance électrochimique. En effet, les résultats révèlent que la P₁ et P₂ agissent dans 0,5 M H₂SO₄ mieux que dans le milieu 1M HCl atteignant une maximum efficacité 97% et 96% respectivement.

Boudjellal et coll. [32] ont étudié la même molécule DDP comme inhibiteur de la corrosion de l'acier doux en milieu acide HCl 1M. Ils ont également évalué leur adsorption et leur efficacité d'inhibitrice en fonction des différentes concentrations en inhibiteur et à différentes températures. Ils sont trouvés que l'efficacité inhibitrice augmente avec augmentation de la concentration en inhibiteur atteignant 96% à 5×10^{-4} . Les courbes de polarisation montrent que la DDP est un inhibiteur mixte, le pouvoir d'inhibiteur augmente avec l'augmentation de la température et les paramètres thermodynamique montrent que la DDP est adsorbée chimiquement sur la surface de l'acier doux.

Tableau I-1. Dérivés Tétrazolique comme inhibiteur de corrosion en milieu acide

Nom	Structure moléculaire	η (%)	réf
PT		Acier doux / 1M HCl 10^{-3} M, $\eta = 80\%$	[33]
M-PT		Acier doux / 1M HCl 10^{-3} M, $\eta = 82\%$	
MO-PT		Acier doux / 1M HCl 10^{-3} M, $\eta = 83\%$	
PTA		Acier doux / 1M HCl 10^{-3} M, $\eta = 93\%$	[34]
NTA		Acier doux / 1M HCl 10^{-3} M, $\eta = 96\%$	
HTA		Acier doux / 1M HCl 10^{-3} M, $\eta = 98\%$	
4-TFL		XC38 / 1M HCl 5×10^{-4} M, $\eta = 38\%$	Ce travail

4-TCL		XC38/ 1M HCl 5×10^{-4} M, $\eta = 45\%$	Ce travail
4-TDA		XC38/ HCl 10^{-3} M, $\eta = 94\%$	Ce travail
3-TNO		XC38 / HCl 10^{-3} M, $\eta = 84\%$	Ce travail

Elkacimi et coll. [33] ont consacré leurs études sur la comparaison de quatre dérivés de tétrazole (PT, Cl-PT, M-PT, MO-PT) pour d'inhibition de la corrosion de l'acier doux en milieu acide HCl 1M utilisant la méthode de perte de poids, courbes de polarisation et la méthode de spectroscopie d'impédance. Les résultats révèlent que la vitesse de corrosion diminue avec l'augmentation de la concentration d'inhibiteurs en suivant l'ordre (PT > M-PT > MO-PT > Cl-PT). Les courbes de polarisation indiquent que ces composés agissent comme inhibiteurs cathodiques.

Verma et coll. [34] ont synthétisé et étudié la performance de trois dérivés 1H-tétrazole sur l'inhibition de corrosion de l'acier doux dans HCl 1M. Les résultats montrent que l'efficacité inhibitrice des tétrazoles étudiés atteignant une valeur maximale à concentration de 40mg/L et de l'ordre HTA (98,69%) > NTA (96,60%) > PTA (93,99%), L'étude des courbes de polarisation a montré que les trois inhibiteurs agissent comme inhibiteurs cathodiques, l'adsorption des tétrazoles sur la surface de l'acier doux obéit à l'isotherme d'adsorption de Langmuir.

I-12. Méthode d'étude et évaluation du pouvoir d'inhibiteur

I-12-1. Gravimétrie

C'est la méthode la plus simple et la plus utilisée comme première approche pour évaluer la performance d'un inhibiteur dans les milieux agressifs, notamment les solutions acides. Cette méthode ne nécessite pas un appareillage important, elle présente l'avantage d'estimer la perte de poids (Δm), la vitesse (v_i), le taux de recouvrement (θ) et les dommages causés par la corrosion des matériaux constitutifs. L'acier peut être fabriqué

dans n'importe quelle taille ou forme selon les besoins. La gravimétrie repose principalement sur la mesure de perte de poids avant et après l'exposition des échantillons d'acier au milieu agressif pendant une période de temps (t) connue et à des conditions de température bien déterminer [32].

✓ La vitesse (v_{corr}) de corrosion peut être exprimé par :

$$v_{corr} = \frac{\Delta m}{S \cdot t} \quad (I-11)$$

v_{corr} est exprimé en ($\text{mg} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$)

✓ Efficacité inhibitrice ($\eta\%$) est donnée par la relation suivante :

$$\eta (\%) = \frac{V_{corr} - V'_{corr}}{V_{corr}} \times 100 \quad (I-12)$$

v_{corr} et v'_{corr} sont les vitesses de corrosion sans et avec l'inhibiteur, respectivement.

✓ Le taux de recouvrement (θ) est exprimé par la relation suivante :

$$\theta = \frac{\eta (\%)}{100} \quad (I-13)$$

I-12-2. Technique électrochimiques

L'évaluation du pouvoir d'inhibiteur de corrosion par l'utilisation de méthode de perte de masse par gravimétrie, ne permet pas de l'approche des mécanismes mis en jeu lors de la corrosion. Par contre, les techniques électrochimiques est un moyen efficace pour obtenir des informations électrochimiques importantes et de manière plus fiable. Dans cette thèse, les techniques électrochimiques qui seront abordées ici sont la méthode de mesure du potentiel-temps (E_{OCP}) en courant continu, la pente de Tafel et la méthode de spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS) en courant alternatif. Les méthodes électrochimiques peuvent être classées selon deux groupes distincts : les méthodes stationnaires et les méthodes non-stationnaires dites transitoires [35].

I-12-2-1. Techniques stationnaires

Les techniques stationnaires permettent d'étudier un système se trouvant dans un état quasiment d'équilibre thermodynamique ; elles prennent en compte tous les couples redox dans la solution.

I-12-2-1-1. Suivi du potentiel en circuit ouvert

Également désigné par potentiel d'abandon ou potentiel libre, il s'agit de la grandeur électrochimique la plus immédiatement mesurable. Cette technique simple apporte des informations préliminaires sur la nature des processus en cours, à l'interface métal/électrolyte : corrosion, passivation... [36].

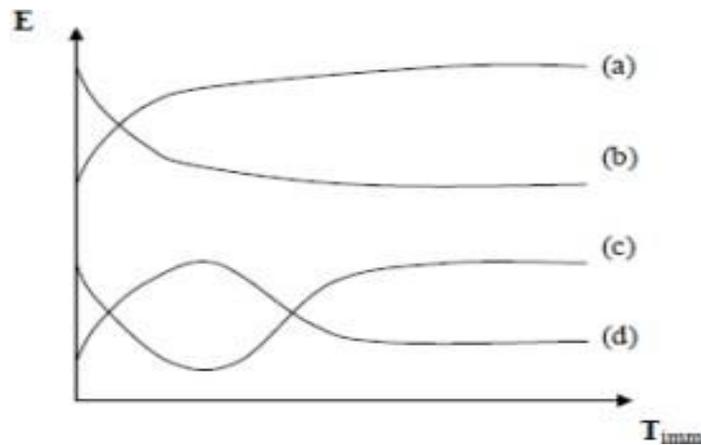


Figure I-5. Evaluation du potentiel en fonction de temps d'immersion

- (a) Le potentiel devient plus cathodique, il y'a formation d'un film protecteur, dit film de passivation,
- (b) Destruction de l'oxyde métallique, le potentiel devient de moins en moins noble,
- (c) Passivation apparaissant après un début d'attaque,
- (d) Disparition d'un film protecteur préexistant à l'immersion

I-12-2-1-2. Courbe de polarisation

Les courbes courant-tension stationnaire ont permis d'estimer la vitesse de corrosion et d'appréhender la formation du film inhibiteur.

➤ **Détermination par la méthode d'extrapolation des droites de Tafel**

Les courbes de polarisation des réactions contrôlées par l'activation suivant la loi de Butler-Volmer d'un processus hétérogène (cas de la corrosion) :

$$i = i_{\text{corr}} \left[\exp \left(\frac{2.3 (E - E_{\text{corr}})}{\beta a} \right) \exp \left(- \frac{2.3 (E - E_{\text{corr}})}{\beta c} \right) \right] \quad (\text{I-14})$$

Leur tracé en échelle semi-logarithmique laisse apparaître, loin de l'équilibre, l'existence de deux branches linéaires, dites droites de Tafel (Figure I-6), d'équation qui signifie que la réaction liée à la polarisation appliquée est prédominante [36].

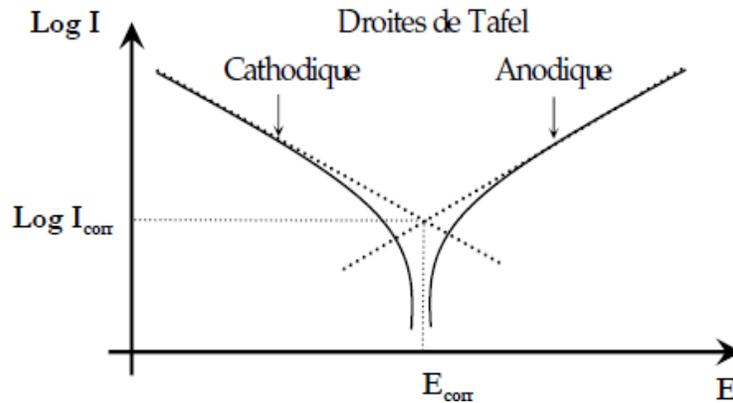


Figure I-6. Détermination des paramètres électrochimiques à partir des droites de Tafel

Le dispositif utilisé pour le tracé de ces courbes (Figure I-7), est constitué d'un montage classique à trois électrodes, composé d'un Potentiostat, d'un générateur programmant l'évolution du potentiel en fonction du temps et d'un enregistreur.

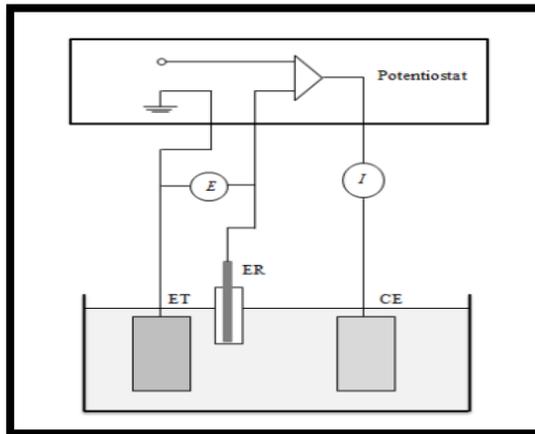


Figure I-7. Dispositif de mesure d'une courbe de polarisation potentiostatique *ET* : électrode de travail, *ER* : électrode de référence, *CE* : contre électrode.

Ces techniques stationnaires restent toutefois insuffisantes pour caractériser des mécanismes complexes, mettant en jeu plusieurs étapes réactionnelles et ayant des cinétiques caractéristiques différentes (ce qui est le cas lors des processus d'inhibition). L'utilisation des techniques transitoires devient alors indispensable.

I-12-2-2. Technique transitoire (la spectroscopie d'impédance électrochimique SIE)

La spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) est une technique transitoire, qui permet d'avoir des informations sur les étapes élémentaires du processus électrochimique global, se déroulant à l'interface électrode/électrolyte qui y prennent place en termes de circuits électriques équivalents. Ces circuits ont une impédance qui peut être mesurée expérimentalement et qui dépend de la fréquence de l'excitation sinusoïdale de l'électrode. Les différents processus (transfert de charge, diffusion, adsorption...) sont symbolisés par des éléments électriques équivalents (résistance, capacité, ...) qui sont placés en parallèle en série dans un circuit dont on tire la fonction de transfert. A partir de cette fonction on simule des courbes d'impédance que l'on cherche à faire correspondre avec les courbes expérimentales en faisant varier les paramètres des éléments électriques équivalents [37].

➤ **Principe:**

Le principe de cette technique, consiste à appliquer un signal sinusoïdal en potentiel (ou en courant) de faible amplitude à un système électrochimique et à suivre la réponse sinusoïdale en courant, pour fréquences du signal de perturbation. Les diagrammes de Nyquist sont le résultat de la méthode de la spectroscopie d'impédance électrochimique.

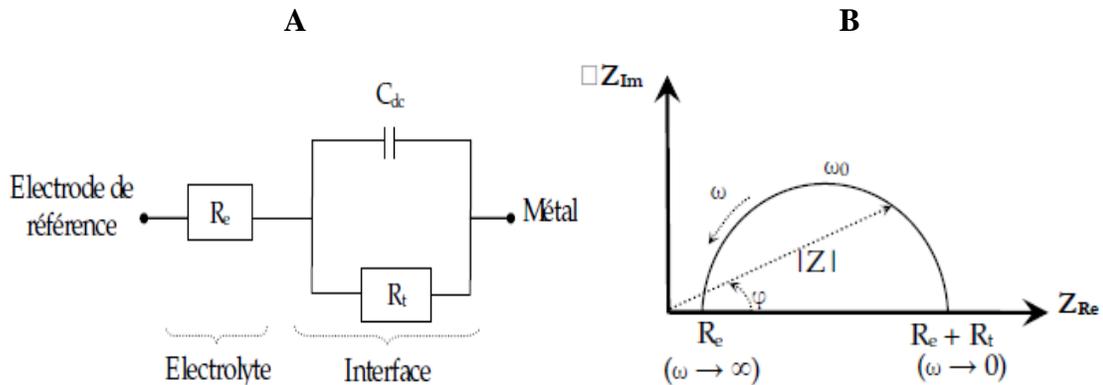


Figure I-8. A) Le circuit équivalent B) Représentation de diagramme de Nyquist

I-12-3.Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)

La spectroscopie infrarouge (FTIR) est une méthode d'analyse physico-chimique qui sonde les liaisons entre les noyaux atomiques et leurs arrangements. Cette technique permet de déterminer le type des liaisons et les groupes fonctionnels présentés dans l'échantillon analysé. L'analyse spectrale FT-IR est utilisée dans cette partie pour étudier la nature du film protecteur formé sur la surface du métal pendant le processus d'adsorption des inhibiteurs [38].

➤ **Principe:**

Lorsque la longueur d'onde (l'énergie) apportée par le faisceau lumineux est voisine de l'énergie de vibration de la molécule, cette dernière va absorber le rayonnement et enregistrera une diminution de l'intensité réfléchie ou transmise. Le domaine infra-rouge entre 4000 cm^{-1} et 400 cm^{-1} correspond au domaine d'énergie de vibration des molécules.

I-12-4. Microscope électronique à balayage MEB

La microscopie électronique à balayage (MEB) est une technique utilisée pour visualiser la morphologie et caractériser la surface des matériaux à l'échelle du nanomètre ou du micromètre.

➤ **Principe:**

Le principe du balayage 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-12-5. Spectroscopie UV-visible

L'analyse par spectroscopie ultra-violet visible s'avère nécessaire et utile pour identifier les transitions électroniques entre les différents niveaux d'énergie des molécules. Cette technique mettant en jeu les photons dont les longueurs d'onde sont dans le domaine de l'ultraviolet (200 nm - 400 nm), du visible (400 nm - 750 nm) ou du proche infrarouge (750 nm - 1400 nm). Cette technique est largement utilisée dans l'analyse quantitative des ions de métaux de transition et des composés organiques hautement conjugués. Elle a été utilisée dans ce travail pour déterminer les différents groupes fonctionnels impliqués dans l'adsorption des molécules organiques sur la surface des métaux [38].

➤ **Principe:**

La spectroscopie d'absorption ultra-violet visible basée plus particulièrement sur les propriétés de la substance à analyser, la lumière monochromatique provient par l'appareil transverse la solution absorbante de concentration C contenue dans une cuve d'épaisseur l . Une partie de ce rayonnement sera absorbée par l'échantillon et une partie sera transmise. Le rapport de l'intensité transmise (I) et de l'intensité incidente (I_0) est le résultat de l'absorbance (A), définie par la loi de Beer-Lambert :

$$A_{\lambda} = \log \left(\frac{I_0}{I} \right) = \epsilon_{\lambda} l C \quad (\text{I-15})$$

- I/I_0 : est la transmittance de la solution (sans unité).
- A_λ : est l'absorbance ou densité optique à une longueur d'onde λ .
- ε_λ : est le coefficient d'extinction molaire (en $\text{l}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$). Il dépend de la longueur d'onde, de la nature chimique de l'entité et de la température.
- l : est la longueur du trajet optique dans la solution traversée, elle correspond à l'épaisseur de la cuvette utilisée (en cm).
- C : est la concentration molaire de la solution (en $\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$). Dans le cas d'un gaz, C peut être exprimée comme un volume inverse (unités de longueur réciproque au cube, cm^{-3}).

I-12-6. Résonance magnétique nucléaire RMN

La résonance magnétique nucléaire (RMN) est une propriété de certains noyaux atomiques possédant un spin nucléaire (par exemple ^1H , ^{13}C , ^{17}O , ^{19}F , ^{31}P , ^{129}Xe ...), placés dans un champ magnétique. Lorsqu'ils sont soumis à un rayonnement électromagnétique (radiofréquence), le plus souvent appliqué sous forme d'impulsions, les noyaux atomiques peuvent absorber l'énergie du rayonnement puis la relâcher lors de la relaxation. L'énergie mise en jeu lors de ce phénomène de résonance correspond à une fréquence très précise, dépendant du champ magnétique et d'autres facteurs moléculaires. Ce phénomène permet donc l'observation des propriétés quantiques magnétiques des noyaux dans les phases gaz, liquide ou solide. Seuls les atomes dont les noyaux possèdent un moment magnétique donnent lieu au phénomène de résonance.

➤ Principe

Un noyau d'atome d'une molécule placée dans un champ magnétique peut absorber l'énergie d'une onde électromagnétique d'une fréquence particulière : la fréquence de résonance. La fréquence de résonance dépend du champ magnétique extérieur produit par l'appareil de RMN ainsi que des électrons et des protons voisins du noyau étudié. Cela modifie le champ magnétique perçu. La mesure de l'écart entre les fréquences d'absorption avec et sans champ magnétique extérieur permet donc de déterminer l'environnement du proton étudié. Cet écart relatif s'appelle le déplacement chimie, se note δ et s'exprime en ppm (partie par million).

Références bibliographiques

1. Bardal, E., *Engineering Materials and Processes. Corrosion and Protection*, Springer-Verlag, London Berlin Heidelberg, 2004: p. 5-10.
2. Normand, B., *Prévention et lutte contre la corrosion: Une approche scientifique et technique* 2004: PPUR presses polytechniques.
3. Vignes, J., et al., *Une vie d'aluminium*.
4. François, R., *Corrosion et dégradation des matériaux métalliques: compréhension des phénomènes et applications dans l'industrie pétrolière et des procédés* 2009: Editions TECHNIP.
5. Grosogeat, B. and P. Colon, *La corrosion*. Société Francophone de Biomatériaux Dentaires, 2009.
6. Gao, G. and S. Dexter, *Effect of hydrogen on creep behavior of Ti-6Al-4V alloy at room temperature*. Metallurgical and Materials Transactions A, 1987. **18**(6): p. 1125-1130.
7. Perez, N., *Electrochemistry and corrosion science*. Vol. 412. 2004: Springer.
8. Uhlig, H., *Corrosion et protection*. 1970.
9. Gartland, P.O. *Choosing the Right Positions for FSM Corrosion Monitoring on Oil and Gas Pipelines*. in *CORROSION* 98. 1998. NACE International.
10. Norman, E., *NACE Glossary of Corrosion Terms*. Materials Protection, 1965. **4**(1): p. 79.
11. Rahmouni, K., et al., *Obesity-associated hypertension: new insights into mechanisms*. Hypertension, 2005. **45**(1): p. 9-14.
12. Beranger, G. and H. Mazille, *Corrosion and anticorrosion. Industrial practice; Corrosion et anticorrosion. Pratique industrielle*. 2002.
13. Constantin, F., *Etude de l'efficacité d'inhibiteurs de corrosion utilisés dans les liquides de refroidissement*, 2011, INSA de Lyon; Universitatea din Pitești. Facultatea de Litere (România).
14. Mischler, S., et al., *Aspects physico-chimiques de la tribocorrosion*. Matériaux & Techniques, 1997. **85**: p. 5-10.
15. Hashemi, T. and C. Hogarth, *The mechanism of corrosion inhibition of copper in NaCl solution by benzotriazole studied by electron spectroscopy*. Electrochimica Acta, 1988. **33**(8): p. 1123-1127.
16. Xue, G., et al., *SERS, XPS, and electroanalytical studies of the chemisorption of benzotriazole on a freshly etched surface and an oxidized surface of copper*. The Journal of Physical Chemistry, 1991. **95**(19): p. 7380-7384.

17. Bradford, S., *Corrosion and Protection*, 1992, Van Nostrand Reinhold, New York.
18. Sathianandhan, B., K. Balakrishnan, and N. Subramanyan, *Triazoles as inhibitors of corrosion of mild steel in acids*. *British corrosion journal*, 1970. **5**(6): p. 270-273.
19. O'Neal Jr, C. and R.N. Borger. *Corrosion inhibiting synergism by triazoles in aqueous multimetal systems*. in *SPE Oilfield Chemistry Symposium*. 1975. Society of Petroleum Engineers.
20. Zecher, D. and Z. DC, *Corrosion inhibition by surface-active chelants*. 1976.
21. Annand, R., R. Hurd, and N. Hackerman, *Adsorption of monomeric and polymeric amino corrosion inhibitors on steel*. *Journal of the Electrochemical Society*, 1965. **112**(2): p. 138.
22. McCafferty, E., *Corrosion control by coating*. Science Press, Princeton, NJ, 1979. **279**.
23. TrabANELLI, G., *In Corrosion Mechanisms, ed., F. Mansfeld*, 1987, New York, NY: Marcel Dekker.
24. Bockris, J.M., M. Devanathan, and K. Müller, *On the structure of charged interfaces*, in *Electrochemistry*1965, Elsevier. p. 832-863.
25. Thomas, J. *A model of crack electrochemistry for steels in the active state based on mass transport by diffusion and ion migration, by A Turnbull*. in *5th European Symposium on Corrosion Inhibitors, Ann. Univ. Ferrara, Italy*. 1980.
26. Antropov, L. *Inhibition of metallic corrosion and the Phi-scale potential*. in *Proceedings of First International Congress on Metallic Corrosion, London*. 1962.
27. Sanyal, B., *Organic compounds as corrosion inhibitors in different environments—a review*. *Progress in Organic Coatings*, 1981. **9**(2): p. 165-236.
28. Murakawa, T. and N. Hackerman, *The double layer capacity at the interface between iron and acid solutions with and without organic materials*. *Corrosion Science*, 1964. **4**(1-4): p. 387-396.
29. Harvey, T., F. Walsh, and A. Nahlé, *A review of inhibitors for the corrosion of transition metals in aqueous acids*. *Journal of Molecular Liquids*, 2018. **266**: p. 160-175.
30. Ouici, H., O. Benali, and A. Guendouzi, *Experimental and quantum chemical studies on the corrosion inhibition effect of synthesized pyrazole derivatives on mild steel in hydrochloric acid*. *Research on Chemical Intermediates*, 2016. **42**(9): p. 7085-7109.
31. Attou, A., et al., *Experimental studies on the corrosion inhibition effect of new synthesized pyrazole derivatives on C38 steel in 0.5 MH₂so₄ and HCl 1M*.
32. Boudjellal, F., et al., *Experimental and theoretical approach to the corrosion*

- inhibition of mild steel in acid medium by a newly synthesized pyrazole carbothioamide heterocycle. Journal of Molecular Structure, 2020. 1199: p. 127051.*
33. Elkacimi, Y., et al., *Inhibition of mild steel corrosion by some phenyltetrazole substituted compounds in hydrochloric acid. Portugaliae Electrochimica Acta, 2012. 30(1): p. 53-65.*
 34. Verma, C., M. Quraishi, and A. Singh, *5-Substituted 1H-tetrazoles as effective corrosion inhibitors for mild steel in 1 M hydrochloric acid. Journal of Taibah University for Science, 2016. 10(5): p. 718-733.*
 35. Mezhoud, B., *Synthèse des inhibiteurs contre la corrosion des aciers. 2010.*
 36. Bommersbach, P., *Evolution des propriétés d'un film inhibiteur de corrosion sous l'influence de la température et des conditions hydrodynamiques. PhD, Institute of Applied Sciences Lyon, Villeurbanne, 2005.*
 37. Ait Ali Yahia, S., *Elaboration et caractérisation des nanotubes de TiO₂, 2012, Université de Tizi Ouzou-Mouloud Mammeri.*
 38. Sehmi, A., et al., *Corrosion Inhibition of Mild Steel by newly Synthesized Pyrazole Carboxamide Derivatives in HCl Acid Medium: Experimental and Theoretical Studies. Journal of the Electrochemical Society, 2020. 167(15): p. 155508.*

Chapitre II

*Synthèse et caractérisation des
pyrazoles et tétrazoles*

II-1. Chalcone et ses dérivés

Les chalcones sont des cétones α , β -insaturées aromatiques qui appartiennent à la famille des flavonoïdes, elles peuvent exister sous forme de deux conformations *Z* et *E*, dont les stéréo-isomères *E* sont les plus abondantes. Elles sont des intermédiaires important dans la synthèse de plusieurs composés hétérocycliques tels les pyrazoles, les flavonoïdes et les indoles. De plus les chalcones sont bien connus par leurs propriétés biologiques très intéressantes comme que les activités : antibactérienne, anti-fongicide, anti-tumorale et anti-inflammatoire [1]. Par ailleurs les chalcones ont été récemment employés comme inhibiteurs de corrosion des aciers en milieu acide [2].

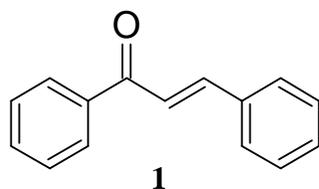


Figure II-1. Structure de base de la chalcone

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

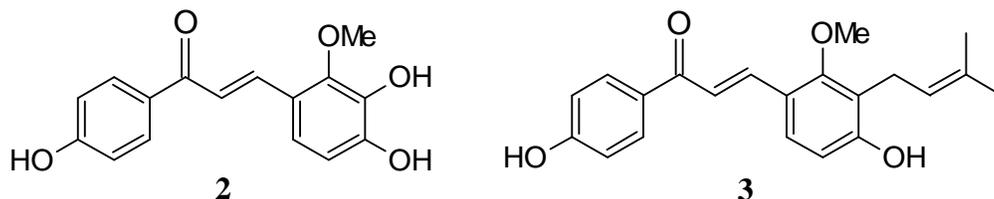


Figure II-2. Différentes chalcones anti-oxydante isolées à partir de *Glycyrrhiza inflata*

Depuis peu, des chalcones naturelles possédant des activités antiémétiques ont été isolées à partir des graines de *Alpinia katsumadai* [4]. Parmi les chalcones synthétiques biologiquement actives, on trouve le 2',5'-dihydroxychalcone **4** qui possède une activité anti-inflammatoire [5-7], le 2',6'-dihydroxy-4'-méthylchalcone **5** qui possède une activité anti-leishmaniose et le 2-acétylpyridine chalcone **6** qui possède une activité antimicrobienne [8, 9] (Figure II-3).

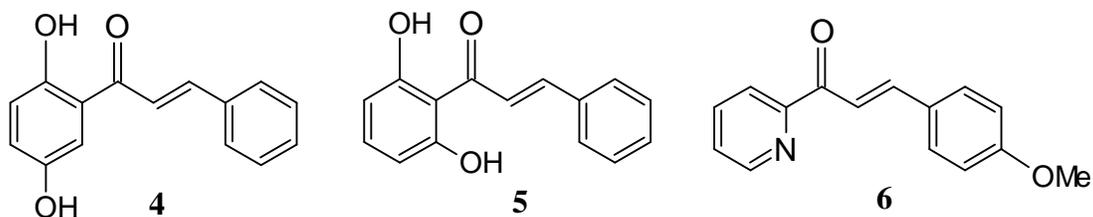


Figure II-3. Structure des chalcones synthétiques biologiquement actives

Il est à noter que plusieurs chalcones 7 et 8 synthétiques (Figure II-4) ont démontré des activités anticorrosion de l'acier en milieu acide [10].

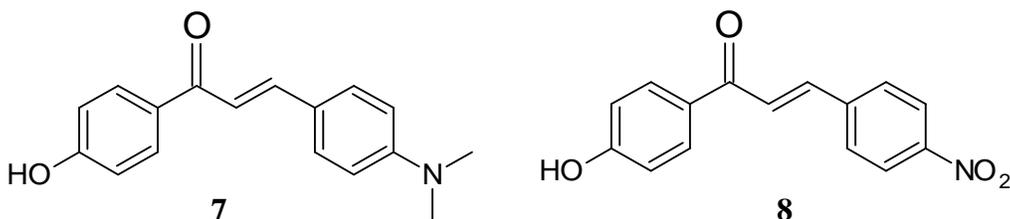


Figure II-4. Structures de chalcones synthétiques inhibiteur de corrosion

II-1-1. Méthodes de synthèses des chalcones

II-1-1-1. Réaction de *Claisen et Schmidt*

La méthode de synthèses des chalcones la plus courante et celle de la réaction ou la condensation de *Claisen et Schmidt* [11]. Cette réaction a été énoncée par *Claisen et Schmidt* en 1881, est basé sur la réaction de condensation aldolique utilisant des dérivés l'acétophénonnes 9 et 10 et le benzaldéhyde dans des conditions douces [12]. Les chalcones 11 et 12 ont été obtenues selon deux réactions différentes, dont la première utilise la diode comme catalyseur, et la deuxième est catalysée par une base tel que l'hydroxyde de potassium (Schéma II-1 et II-2) [13-15].

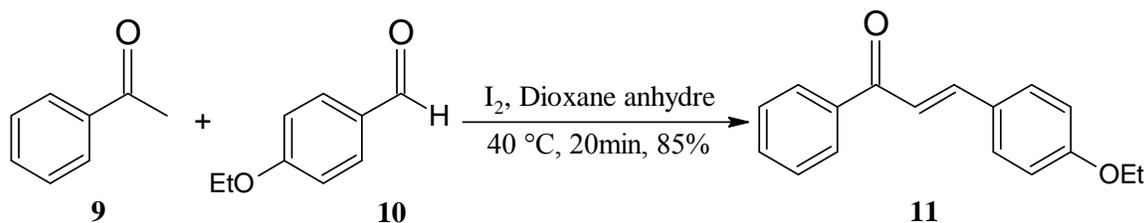


Schéma II-1. Synthèse de chalcone catalysée par le diode

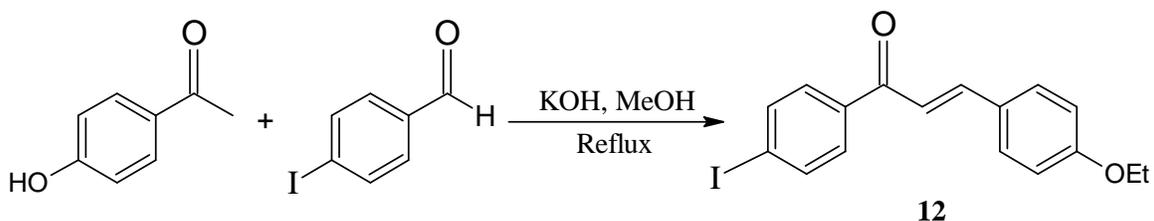


Schéma II-2. Formation de chalcone catalysée par une base (KOH)

La chalcone peut être préparée par une réaction de condensation aldolique suivie d'une crotonisation entre le benzaldéhyde et l'acétophénone, la réaction est catalysée par une base, en générale la soude (Schéma II-3). Cette réaction s'est révélée marcher également sans solvant, c'est-à-dire une réaction en phase solide [14]. Cette réaction entre un benzaldéhyde substitué et l'acétophénone a servi de modèle dans le cadre de la chimie verte [15]. Cette réaction, peut aussi être effectuée, à partir des mêmes réactifs, dans l'eau à haute température (entre 200 °C et 350 °C) [16].

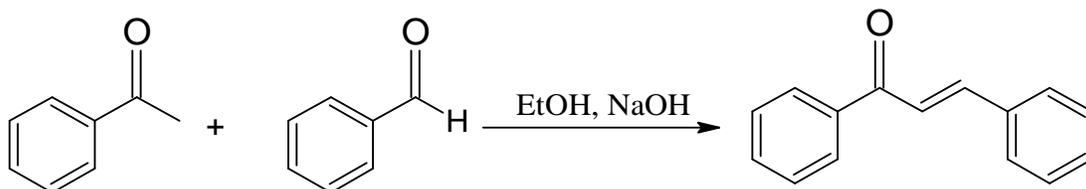
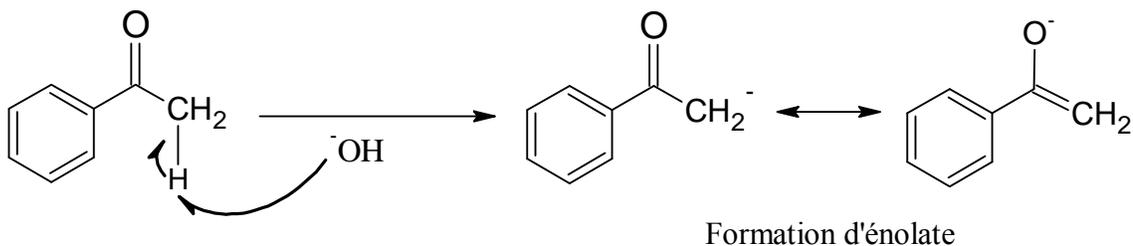


Schéma II-3. Formation de chalcone par condensation aldolique

Mécanisme de la réaction

✓ Formation d'énanolate



✓ Aldolisation et crotonisation

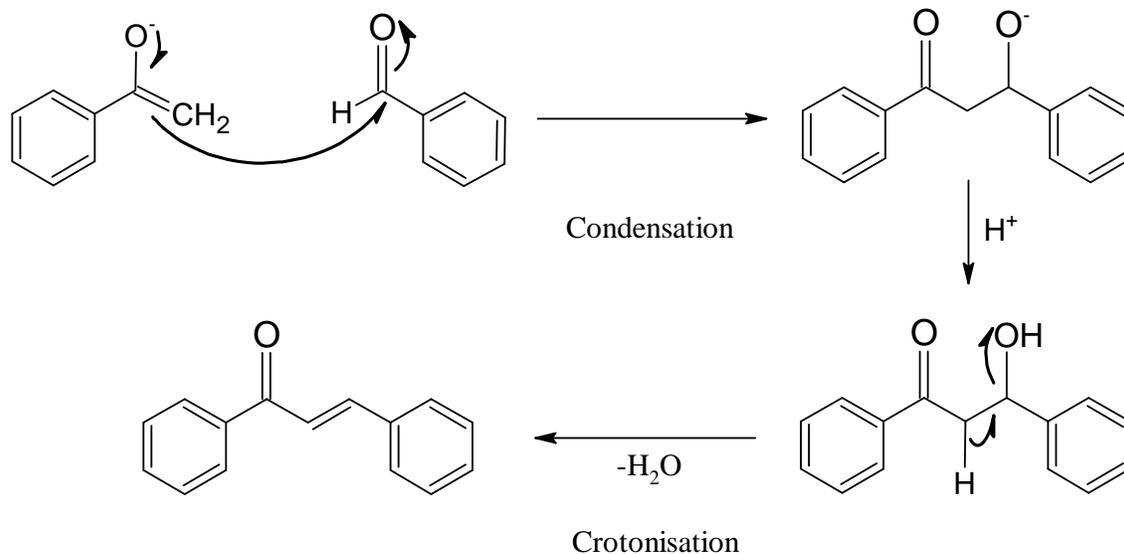


Schéma II-4. Mécanisme de la réaction de *Claisen et Schmidt*

II-1-1-2. Réaction de *Suzuki*

La réaction de *Suzuki* consiste à faire réagir l'acide phényl boronique **13** avec le chlorure cinnamoyl **14** pour donner la chalcone **15** (Schéma II-5) [17]. Les rendements des chalcones obtenus par cette méthode ont été faibles.

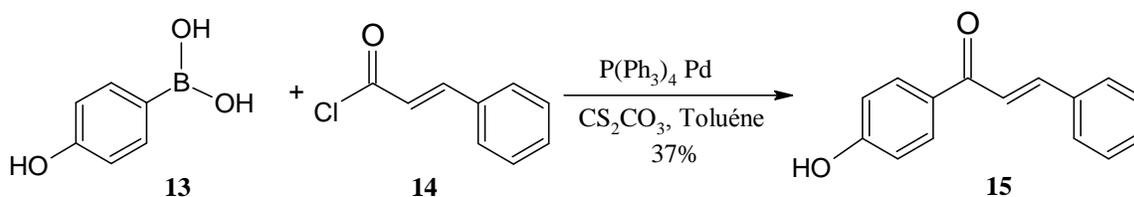


Schéma II-5. Formation d'une chalcone par réaction de *Suzuki*

II-1-1-3. Réaction de *Sonogashira*

La réaction de *Sonogashira* est basée sur la migration d'hydrure in situ. Dans cette réaction, le 4-iodo nitrobenzène **16** a réagi avec l'alcool propargylique **17** en présence d'une quantité catalytique de $[PdCl(PPh_3)_2]$ et CuI pour donner le chalcone **18** (Schéma II-6) [18].

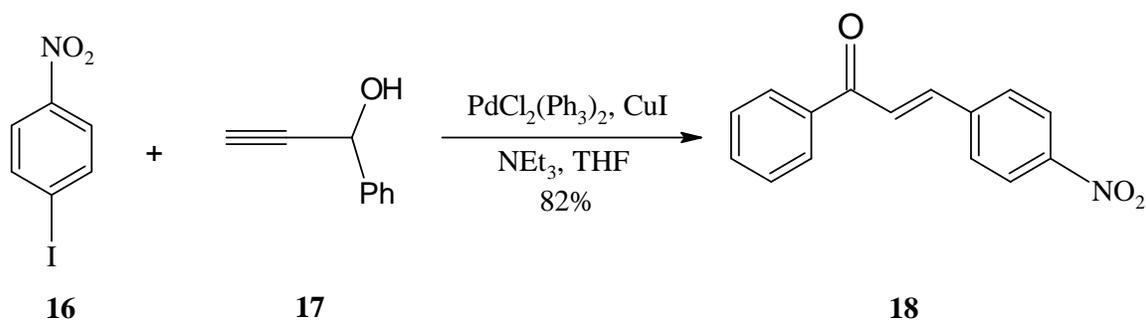


Schéma II-6. Formation d'une chalcone via la réaction de *Sonogashira*

II-1-1-4. Réaction de *Wittig-Horner*

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

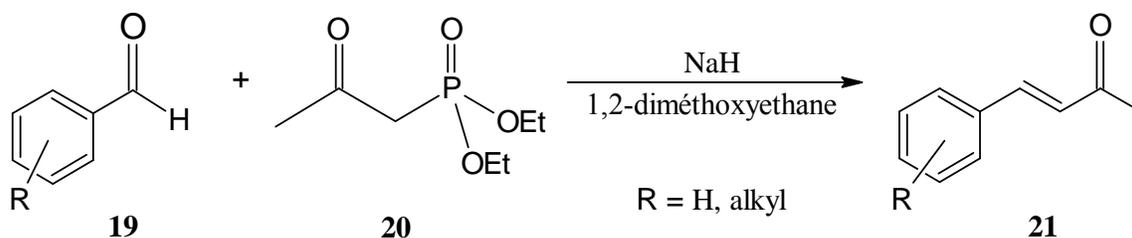


Schéma II-7. Formation d'une chalcone par réaction de *Wittig*

II-2. Pyrazole et ses dérivés

Les pyrazoles constituent une classe de composés organiques de la série hétérocyclique, caractérisés par une structure cyclique, composée de trois atomes de carbone et de deux atomes d'azote dans des positions adjacentes. Le composé le plus simple de la famille des pyrazoles est le pyrazole lui-même qui est nommé officiellement 1,2-diazole dont la formule moléculaire est $\text{C}_3\text{H}_4\text{N}_2$.

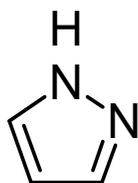
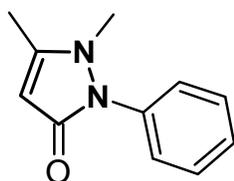
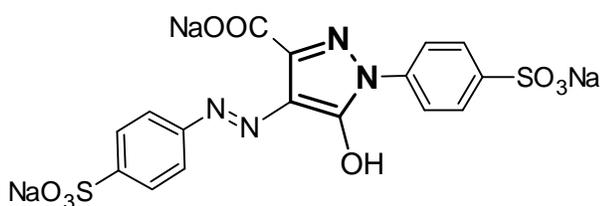


Figure II-5. Structure de base de pyrazole

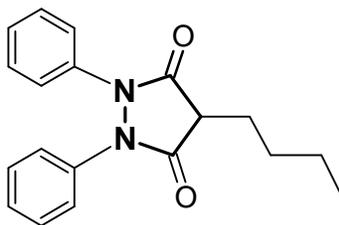
Les composés du pyrazole ne sont pas connus dans la nature, ils sont généralement préparés par plusieurs méthodes, de nombreux composés de pyrazole synthétiques sont importants en tant que colorants et médicaments, parmi eux l'antipyrine, utilisée comme analgésique et fébrifuge, ainsi un principe actif pour le traitement de la tuberculose [20]. La tartrazine, le plus souvent utilisée comme colorant jaune pour l'alimentation. La phénylbutazone (butazolidine), un médicament anti-inflammatoire utilisé dans le traitement de l'arthrite [21], et d'autre série de colorants utilisés comme agents sensibilisants en photographie couleur.



Antipyrine (Phénazone)



Tartrazine (Food Yellow 4)



phénylbutazone (butazolidine)

Figure II-6. Dérivés pyrazoliques

II-2-1. Synthèse des pyrazoles

De nombreuses méthodes ont été rapportées au fil des ans, et offrent un accès rapide aux dérivés de pyrazoles. Dans cette partie, nous présentons des descriptions et des discussions sur les méthodes de synthèse les plus pertinentes, ainsi que des exemples sur les propriétés inhibitrices de ces dérivés vis-à-vis la corrosion des métaux.

II-2-1-1. Synthèse à partir des systèmes carbonylés

La préparation des pyrazoles substitués a été réalisée par une réaction de cyclocondensation d'un dérivé hydrazine avec un système carbonylé (Schéma II-8) comportant deux sites électrophiles en position 1 et 3, tel que les structures 1,3-

dicarbonylés **1**, les cétones vinyliques (α - β -insaturés) **2**, **3**, ou bien avec un système carbonylé non conjugué (non vinylique) **5** [22].

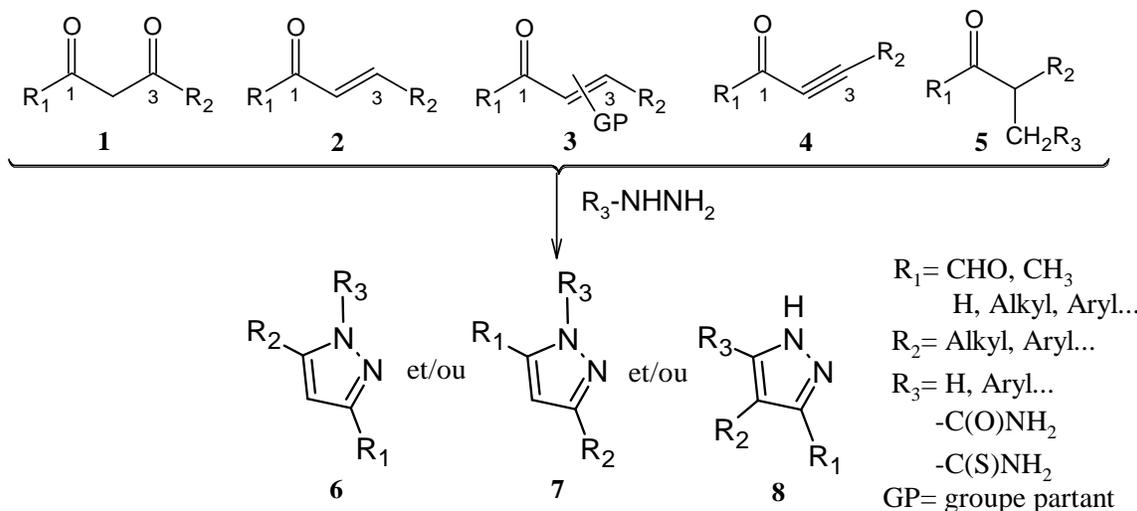


Schéma II-8. Cyclocondensation des dérivés hydrazine avec des systèmes 1,3-carbonylés

Ce type de réaction se rencontre dans plusieurs travaux desquels nous allons tenter de citer quelque exemple de réaction

II-2-1-2. Synthèse à partir de cétones vinylique

La synthèse de *Katritzki* [23] fait intervenir des cétones α - β -insaturées substituées **9** comportent un benzotriazole (groupe partant) en position α avec un aryl hydrazine pour donner la pyrazoline correspondante **11**, qui suivie ensuite une réaction d'oxydation avec l'élimination du groupe benzotriazole (Schéma II-9).

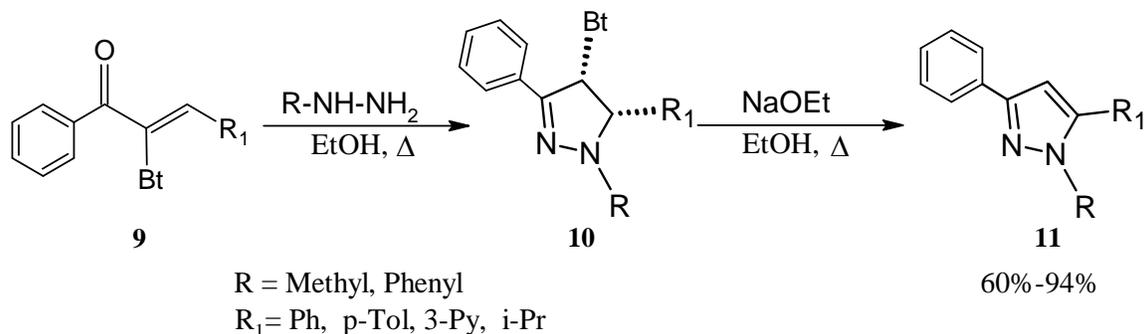


Schéma II-9. Synthèse de pyrazole à partir de cétone vinylique (α - β -cétoalcène)

De plus, les pyrazoles sont ainsi préparés à partir des chalcones, *Ouici et coll* [24-26] ont synthétisés des pyrazoles 3,5-diaryles carbothioamide et carboxamide **14** en faisant réagir les dérivés de chalcones **12** et **13** avec le thiosemicarbazide et le semicarbazide, respectivement, dans l'éthanol comme solvant et en présence d'une base comme l'hydroxyde de sodium (Schéma II-10).

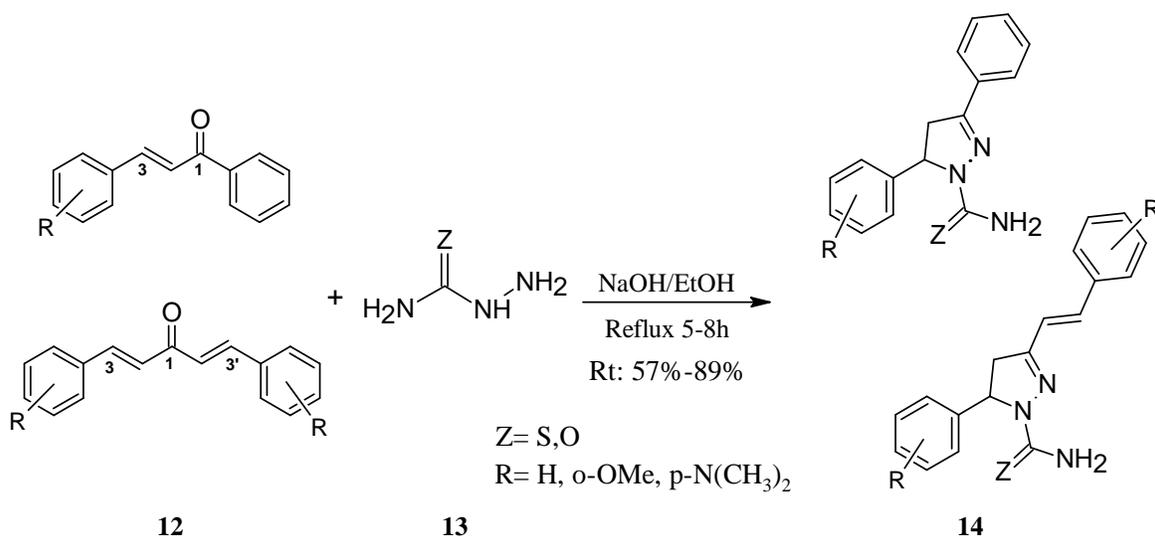


Schéma II-10. Synthèse de 3,5 substitué carbothioamide/carbothioamide pyrazoles à partir de chalcones

Dans la synthèse réalisée par *Bishop et coll* [27], une réaction de cyclocondensation entre une cétone α,β -insaturé (α - β -céto-alcyne) **15** avec deux dérivés hydrazines le méthylhydrazine d'une part et le phénylhydrazine d'une autre part. En effet, quatre isomères différents étaient obtenues, dont deux isomères sont majoritaires **16** et **17** (Schéma II-11).

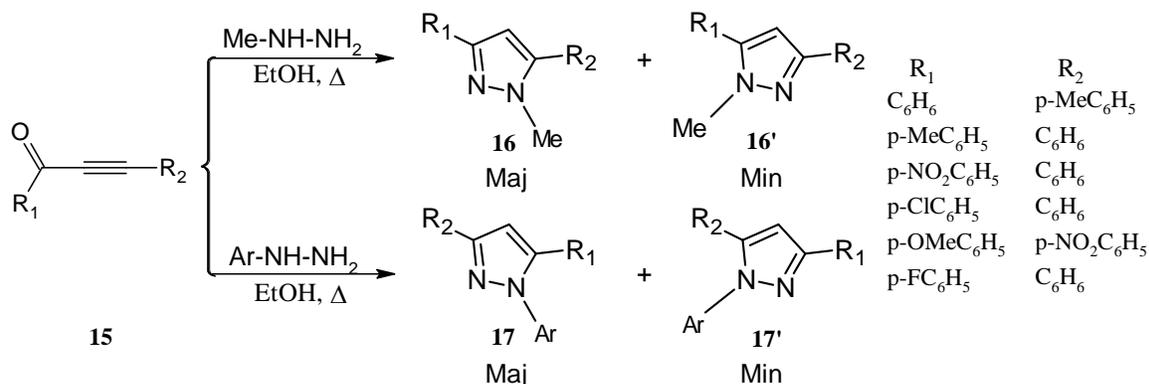
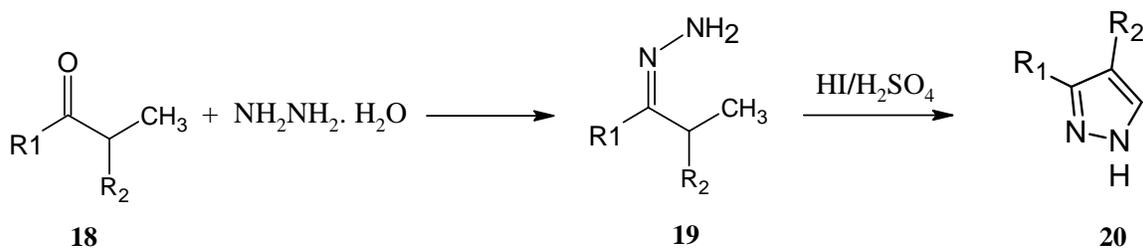


Schéma II-11. Synthèse de pyrazole à partir de cétone vinylique (α - β -céto-alcyne)

II-2-1-3. Synthèse à partir des cétones non conjugués

Merkle et Fretschner [22] ont acquis en 2001 le brevet d'un procédé de préparation de dérivés de pyrazole **20** par une réaction de cyclocondensation de composés carbonylés (aldéhydes ou cétones) **18** avec de l'hydrazine hydratée en présence d'une quantité catalytique de diiode qui se produit à l'action de l'acide sulfurique avec l'iodure d'hydrogène (Schéma II-12).



$\text{R}_1 = \text{H}, \text{CH}_3$

$\text{R}_2 = \text{Alkyl}, \text{Cycloalkyle}, \text{Tolyl}, \text{R-phenyl}, \text{halogéno-phenyl}$

Schéma II-12. Synthèse de pyrazole à partir de cétone non vinylique

II-2-1-4. Synthèse à partir de 1,3-dicarbonyl

La synthèse de pyrazoles à partir de dicétones est la première méthode utilisée pour obtenir un cycle pyrazolique polysubstitué. Elle a été élaborée par Knorr et coll en 1883 [28]. C'est une approche simple et rapide en ligaturant un dérivé 1,3-dicétone **21** avec une hydrazine aromatique via une réaction de cyclocondensation. Cette réaction donne un mélange de régioisomères **22** et **23** (Schéma II-13).

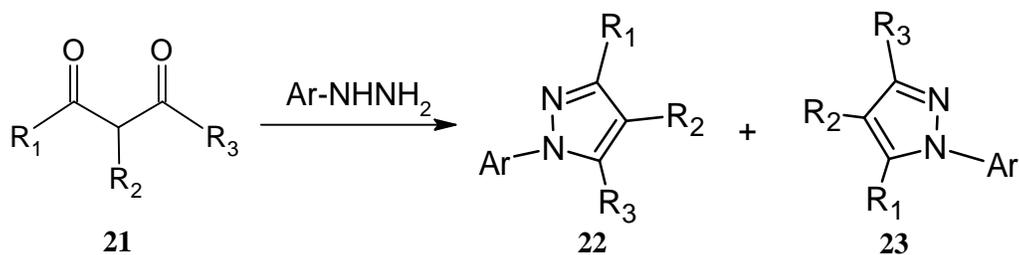


Schéma II-13. Synthèse de pyrazole polysubstitué à partir des dérivés 1,3-dicarbonylés

Girish et coll. [29] ont décrit un protocole vert catalysé par un nanotube à base d'oxyde de zinc efficace pour la synthèse de dérivés de pyrazoles 1,3,5-substitués **26** par condensation de l'acétoacétate d'éthyle **24** avec le phénylhydrazine **25** (SchémaII-14). Les principaux avantages de ce protocole sont les bons rendements atteignent jusqu'aux 95%, un temps de réaction court et procédure de traitement facile.

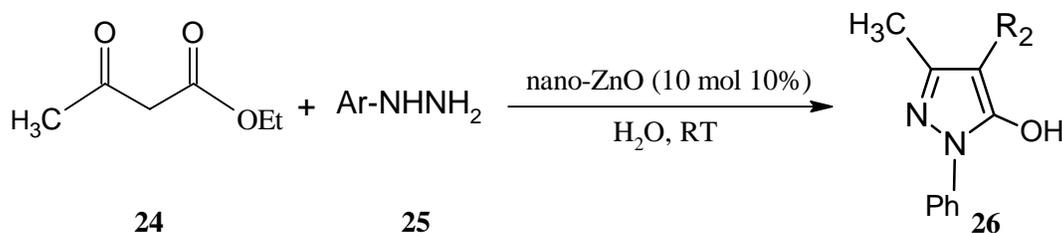
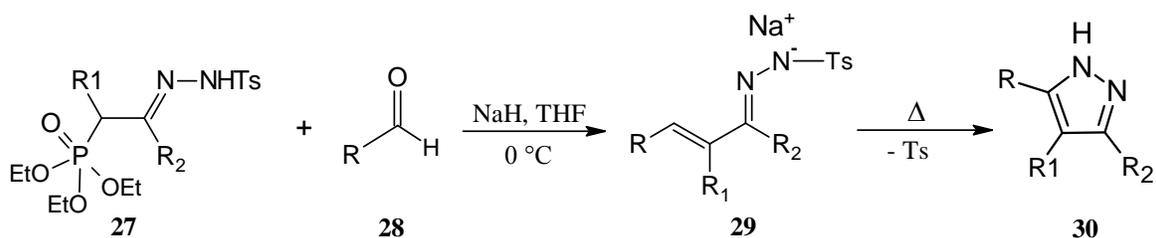


Schéma II-14. Synthèse de 1,3,5-substitués pyrazoles à partir d'acétoacétate d'éthyl

II-2-1-5. Synthèse à partir des β -Tosylhydrazon ophosphonates

Almirante et coll [30] ont développé une nouvelle technique pour accéder aux pyrazoles poly et/ou mono substitués. Ils ont réalisés une réaction de cyclocondensation entre le diéthoxy phosphoryl acétaldehyde tosylhydrazone **27** avec différents aldéhydes aromatiques **28** [31] (SchémaII-15). L'aldéhyde réagit avec l'hydrazone en présence de l'hydrure de sodium pour former le sel **29**, ensuite un chauffage au reflux conduit à la formation du pyrazole **30** avec élimination du groupe tosyl.



$\text{R}_1, \text{R}_2 = \text{H}$ et/ou alkyl et/ou aryl

Schéma II-15. Synthèse de pyrazole à partir de β -Tosylhydrazon ophosphonate

II-2-1-6. Synthèse à partir des hydrazones mono-substituées et les nitro-oléfines

La synthèse des pyrazoles à partir des hydrazones monosubstituées **31** et des nitro-oléfines **32** décrite par *Deng et Mani* en 2006 [32] conduit généralement à des bons rendements (Schéma II-16). La réaction de cycloaddition est réalisée à température ambiante, dans un solvant polaire pendant une période de 24 à 48 heures. Les hydrazones monosubstituées **31** a été obtenu par l'action des dérivés aldéhydes avec des dérivés d'hydrazines.

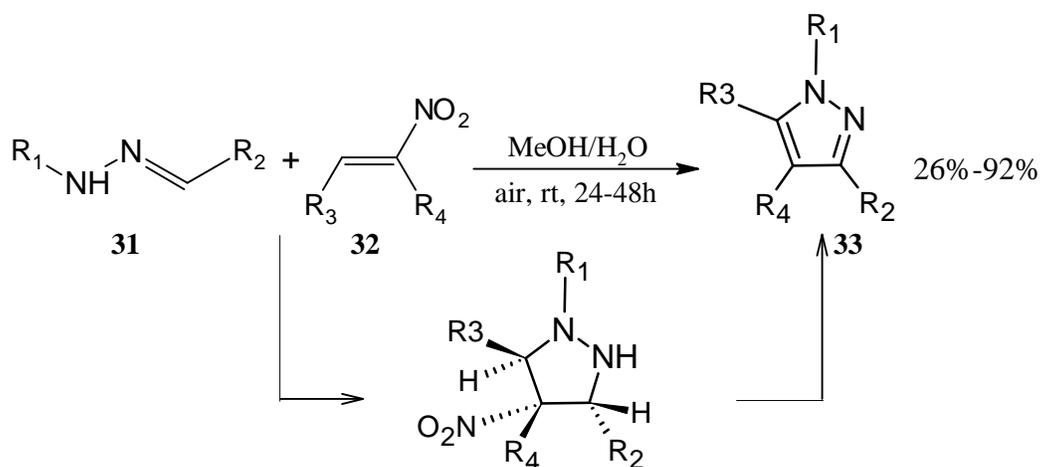


Schéma II-16. Synthèse de pyrazole à partir de hydrazones N-monosubstituées et nitro-oléfine

II-2-1-7. Synthèse à partir de pyridone et dihydropyridine

Plusieurs auteurs ont tenté avec succès transformer le cycle de pyridine en pyrazole. En effet, le 3-cyano-4-trifluorométhyl-6-aryl-2(1H)-pyridone **34** réagit avec l'hydrazine hydratée sous reflux conduit à la formation de 5-trifluorométhyl-3-arylpyrazole **35** avec des bons rendements de 45 à 65% (Schéma II-17) [33]. De même, la réaction de 3,5-diacyl-1,4-dihydropyridine **36** avec l'hydrazine dans l'éthanol à 140 ° C permettant de donner le bis-pyrazolyl méthanes **37** (schéma II-17) [34].

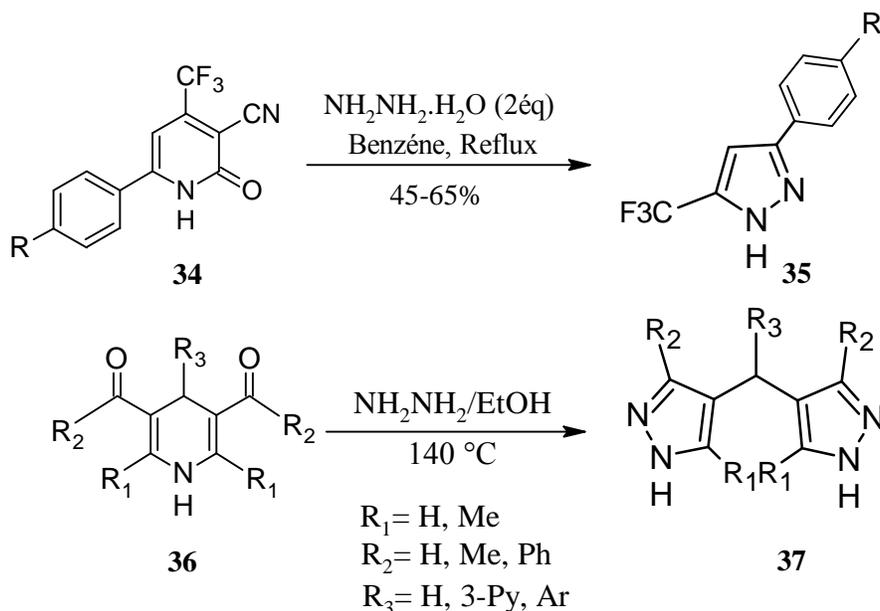


Schéma II-17. Synthèse des pyrazoles à partir de pyridone et 1,4-dihydropyridine.

II-2-1-8. Synthèse à partir d'imidazole

Grošelj *et coll* [35] ont réalisé la cycloaddition de (5Z)-1-acyl-5-(cyanométhylidène) -3-méthylimidazolidine-2,4-diones **38** avec le chlorure d'arylhyazone dans des conditions de milieu basiques pour aboutir au pyrazole-5-carboxamide **39**, la conversion donne des faible rendements de 27 à 40% (Schéma II-18).

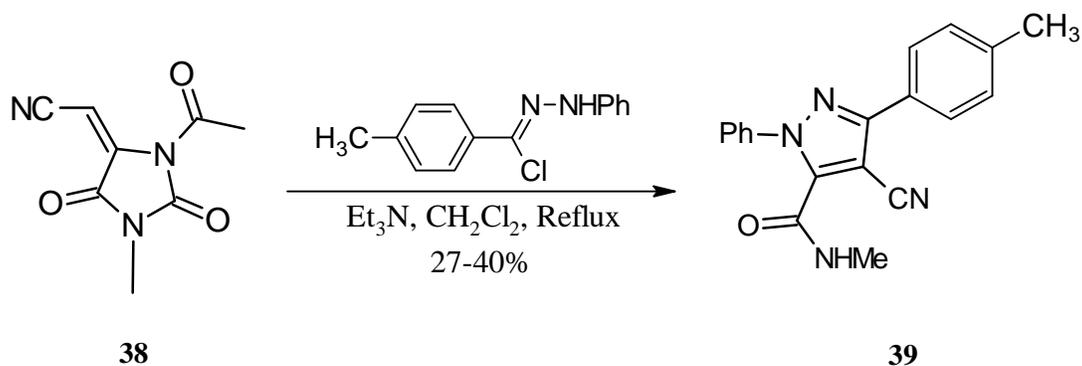


Schéma II-18. Synthèse de pyrazole-5-carboxamide à partir d'Imidazole

II-2-1-9. Synthèse à partir d'oxazole

Kawase et coll [36] ont décrit la synthèse de 5-trifluorométhyl-3-hydroxypyrazole **41**, qui a été obtenu avec des bons rendements (46 à 95%) par chauffage au reflux du phénylhydrazine et le 4-trifluoroacétyl-1,3-oxazolium-5-olates **40** (Schéma II-19).

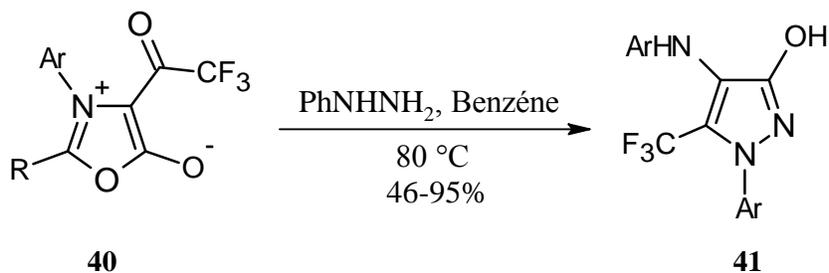


Schéma II-19. Synthèse de pyrazole à partir d'oxazole

II-2-1-10. Synthèse à partir de tétrazole

Simoni et coll [37] ont préparé facilement le cyanopyrazole **43** à partir de l'acroléine tétrazolyle **42**, ce dernier est réagi avec le fumaronitrile dans le xylène à 140°C pour former le pyrazole correspondant, avec l'obtention des rendements compris entre 37% et 54% (Schéma II-20).

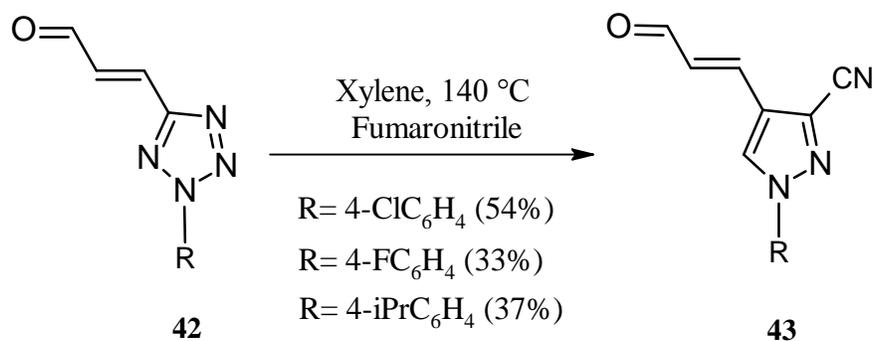


Schéma II-20. Synthèse de pyrazole à partir de tétrazole

II-2-1-11. Synthèse à partir de triazine

Rykowski et coll. [38] ont proposés une synthèse de pyrazole, basé sur la condensation de 3-chloro-6-phényl-1,2,4-triazine **44** sur le dérivé α -chlorosulfonyle en présence de potasse pour obtenir le pyrazoles **45** correspondants (Schéma II-21).

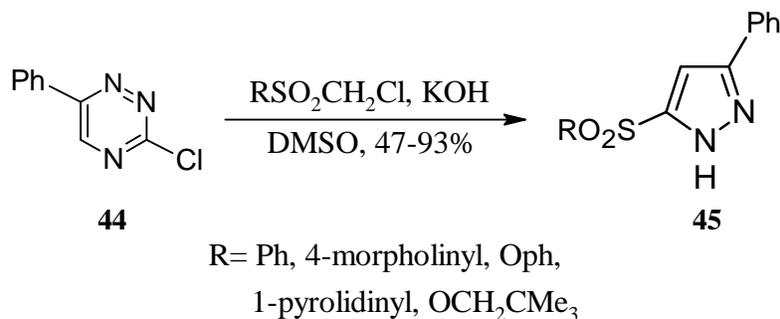


Schéma II-21. Synthèse de pyrazole à partir de 1,2,4-triazine

II-2-1-12. Synthèse à partir de benzodiazépin

Gharbi et coll. [39] ont étudié la synthèse de pyrazole à partir de benzodiazépine-2-thione en une seule étape. Ils ont ouvert le cycle à sept chaîons en faisant réagir l'hydrazine avec le benzodiazépine-2-thione **46** pour accéder à l'*o*-aminophényl amino pyrazole **47** (Schéma II-22).

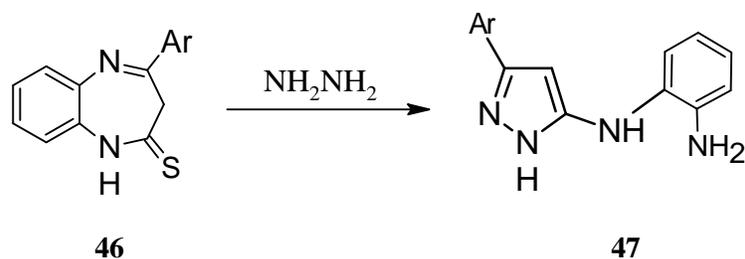


Schéma II-22. Synthèse de pyrazole à partir benzodiazepin-2-thione

II-3. Tétrazoles et ses dérivés

Bien que les tétrazoles soient pratiquement absents dans la nature, ils ont néanmoins constitué une classe importante des composés hétérocycliques, leur utilisation a augmenté au fil des ans. Jusqu'à récemment, les tétrazoles étaient presque absents dans les livres de la chimie hétérocyclique, ce n'est que dans les années 1970-1980 que ce type de structure refait surface et devient aujourd'hui un sujet de recherche intéressant, considérant le nombre de revues portant sur cette classe des composés [40, 41].

Les tétrazoles sont une classe de composés hétérocycliques contenant un cycle à cinq chaînons composé de quatre atomes d'azote et d'un atome de carbone (Figure II-7). Le motif tétrazole contient ainsi un N-H libre qui est de nature acide.

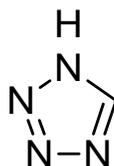


Figure II-7. Structure de base du tétrazole

De plus, les tétrazoles prennent deux formes prédominantes, 1H-tétrazole **1** et 2H-tétrazole **3** (Schéma II-23). Les calculs ab initio [42, 43] et l'étude RMN de l'azote 15 et de carbone 13 [44-46], montrent que la forme 1H-tétrazole **1** prédomine dans des solvants polaires, alors que la forme 2H-tétrazole **3** coexisterait en part égale avec la forme 1H-tétrazole **3** dans des solvants apolaire.

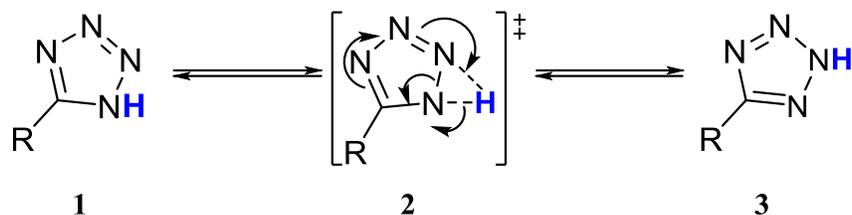


Schéma II-23. Tautomérisation entre 1H-tétrazole (1) et 2H-tétrazole (3).

La Figure II-8 décrit les principaux types de structures de tétrazole, ils peuvent être classés en plusieurs arrangements dont trois types étaient complètement conjugués tels que 1-substitué, 1,5-disubstitués, 2,5-disubstitués. D'autre type dit non conjugués soient les tétrazoles trisubstitués.

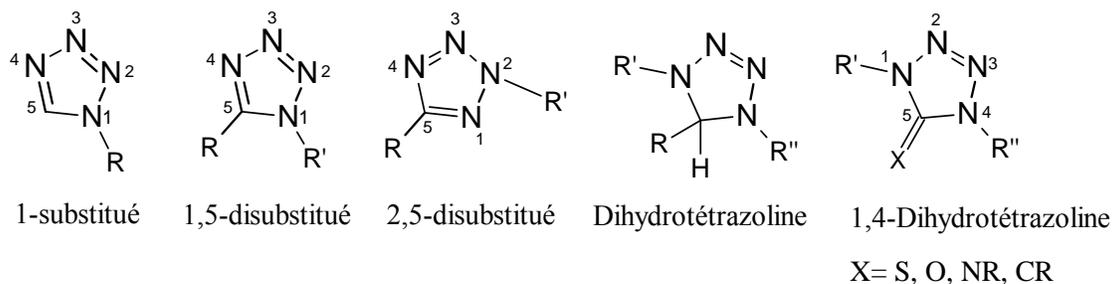


Figure II-8. Principaux types de structure de tétrazoles

II-3-1. Application des tétrazoles

Les tétrazoles et ses dérivés sont en expansion rapide, en raison de leurs potentielles applications dans plusieurs domaines. Ils trouvent ses applications en médecine [47, 48], dans les compositions génératrices de gaz puisque est un composant propulseur pour les missiles [49, 50], ils jouent un rôle important dans l'agriculture en tant que régulateurs de croissance des plantes [51, 52], en technologie d'imagerie comme biocapteurs pour l'imagerie médicale [53-55], ainsi comme stabilisateurs en photographie et en photoimagerie. Les composés à base de tétrazole présentent de bonnes propriétés de coordination et sont capables de former des complexes stables avec plusieurs ions métalliques [56, 57], cette capacité est utilisée avec succès en chimie analytique pour l'élimination des ions de métaux lourds en solution. Et dans les systèmes chimiques formulés pour la protection des métaux contre la corrosion. [58, 59]. De plus, les dérivés tétrazoles ont été utilisés avec succès dans plusieurs stratégies de synthèse organiques et

bio-organiques, comme réactifs et catalyseurs [60, 61]. En outre, La décomposition du cycle de tétrazole entraîne la libération du gaz d'azote avec une quantité importante d'énergie [62].

II-3-2. Synthèse des tétrazoles

La préparation de tétrazoles a été décrite pour la première fois en 1885 [63]. Depuis cette époque, plusieurs méthodes ont vu le jour afin d'accéder à cette classe de composés hétérocycliques, de manière à donner une direction au présent ouvrage.

II-3-2-1. Préparation de tétrazole à partir d'un nitrile avec un azidure

Ce type de cyclisation s'appelait la réaction de cycloaddition 1,3-dipolaire ou cycloaddition [3+2], elle consiste à faire réagir un dipolarophile soit un dérivé nitrile **4** avec un dipôle-1,3 soit un dérivé azidure **5** ayant une structure zwitterionique (Schéma II-24), via une réaction de cycloaddition [3+2]. Notons que cette réaction peut être faite de manière intermoléculaire ou intramoléculaire.

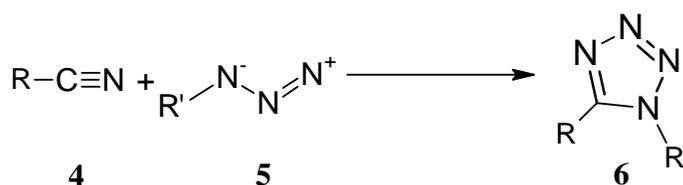


Schéma II-24. Schéma générale de formation de tétrazole à partir d'un dérivé nitrile et un dérivé azidure.

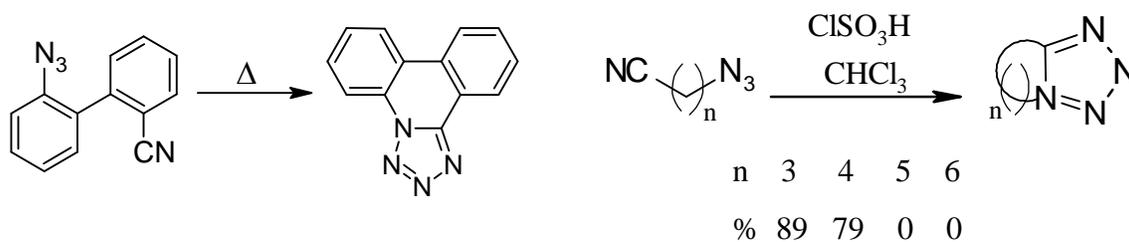
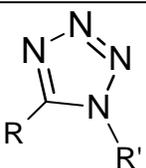


Schéma II-25. Cycloaddition [3+2] intramoléculaire d'un groupement cyano avec un groupement azidure [64].

Les cyclisations intermoléculaires 1,3-dipolaires sont possibles seulement lorsque le groupement cyanure est hautement activé par un groupement fortement électroattracteur (alkyles polyhalogénés) (tableau II-1).

Tableau II-1. Premières cyclisations 1,3-dipolaires intermoléculaires

$R-CN$	+	$R'-N_3$	$\xrightarrow{130\text{ }^\circ\text{C}}$	
R=		R'=		
CF ₃		nC ₈ H ₁₇		96%
C ₃ F ₇		C ₆ H ₅		22%
CCl ₃		nC ₈ H ₁₇		69%

II-3-2-2. Préparation de tétrazole à partir d'amide

Contrairement au type 1, la réaction de type 2 passe clairement par un intermédiaire azidure d'imidoyle **9** (Schéma II-26). Habituellement, cet intermédiaire est provient de l'addition de l'azidure sur l'halogénure d'imidoyle **8**. Cet intermédiaire azidure d'imidoyle est formé directement, puis encore subit un réarrangement qui conduit au tétrazole **10**.

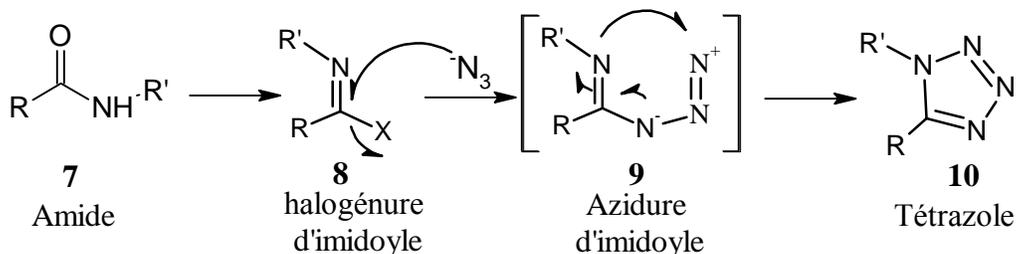


Schéma II-26. Mécanisme générale de formation de tétrazole à partir d'amide

Cette méthode de synthèse de tétrazole est l'une des méthodes les plus anciennes et une des plus utilisées de nos jours [46]. Elle forme l'halogénure d'imidoyle **8** à partir d'un amide **7** puis fait réagit ce premier avec une source d'azidure soit un sel ou l'acide. Autrement dit cet halogénure est obtenu à partir de la réaction de l'amide **8** avec le pentachlorure de phosphore (PCl₅), l'oxyde de trichlorure de phosphore (POCl₃) ou le

chlorure de thionyle (SOCl_2). Cette méthode est la meilleure façon pour accéder aisément aux peptides contenant un noyau tétrazole **12** (Schéma II-27), ensuite d'évaluer le potentiel des peptides tétrazoles en tant d'isostère d'amide.

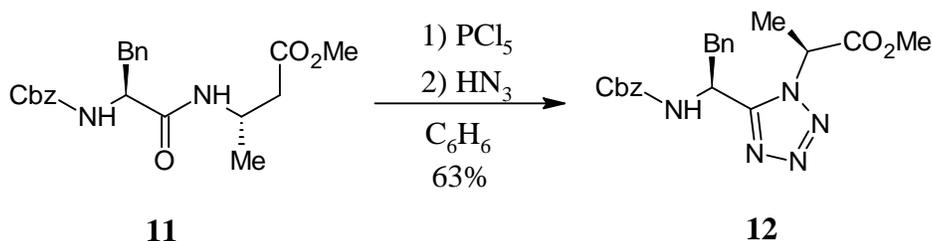


Schéma II-27. Formation d'un peptide contenant un noyau tétrazole.

II-3-2-3. Préparation de tétrazoles à partir de cétones ou aldéhydes

La méthode de type 3 est très analogue à la méthode de type 2 qu'elle comprend une migration d'alkyle (Schéma II-28). Puisque ce type de réarrangement implique le passage par une espèce électrophile **13**, la présence d'acide hydrazoïque ou d'un sel d'azidure peut engendrer la formation d'azidure d'imidoyle **9** qui réarrangera pour former de tétrazole. Deux types de réarrangements peuvent être appliqués pour la synthèse de ce type de tétrazole, soit le réarrangement de *Beckmann* et le réarrangement de *Schmidt* [65-67]. Ces réarrangements sont problématiques dans les cas où la migration est non sélective entre R et R' (Schéma II-28). Il y a donc deux grandes familles de réactions qui suivent une migration d'alkyle afin d'accéder aux azidures d'imidoyle, celle utilisant les dérivés d'hydroxylamine et celle utilisant l'acide hydrazoïque.

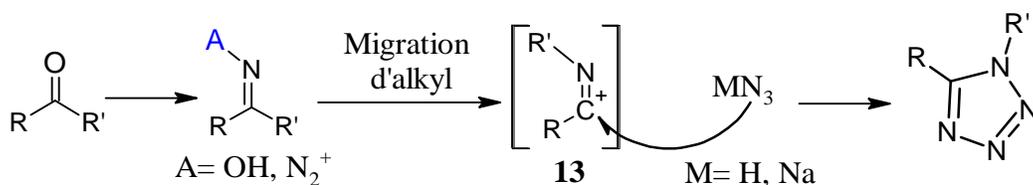


Schéma II-28. Schéma générale de la formation de tétrazole à partir de cétone/aldéhyde

La formation de tétrazoles à partir des cétones est connue depuis 1926 sous la publication d'un brevet d'Albert Boehringer [67] où il utilise des esters (sulfoniques, et phosphoriques) d'oximes. L'accès aux esters d'oximes résulte de la condensation d'une cétone avec l'hydroxylamine à des conditions aqueuses/acides suivie d'une estérification. En 1950 *Herbst et coll* [68, 69] ont effectué la réaction directement en utilisant l'acide chlorosulfonique (Schéma II-29). Par conséquent, une grande gamme de substrats s'ouvre à la synthèse de tétrazole [70, 71]. La méthode a été utilisée maintes fois dans le passé à cause de l'accessibilité et de la diversité des produits de départ (cétones). Cette méthode a été particulièrement exploitée dans la synthèse d'analogues de stéroïdes [72].

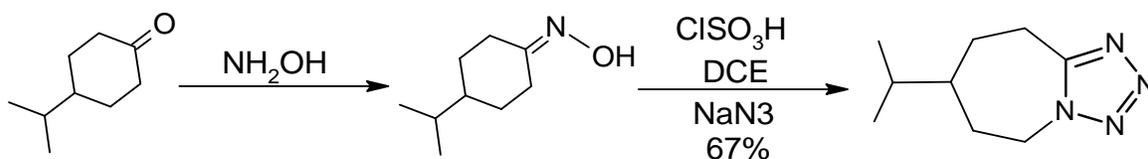


Schéma II-29. Synthèse de tétrazole à partir d'une cétone.

Chaque de ces protocoles souffre de quelque inconvénients, des conditions de réaction drastiques et onéreux et, la sensibilité à l'eau et la présence des produits dangereux, ou autre précipités explosifs.

De plus, l'une des méthodes les plus moderne et efficace comme nous l'avons fait dans ce travail, la synthèse développée en une seule étape des dérivés 5-substitués 1H-tétrazole **18** en faisant réagir un dérivé aldéhyde **14**, hydroxylamine hydrochlorate **15** et l'azoture de sodium **16** catalysé par une nanoparticule CuMCM-41 [73] (Schéma II-30). Alors que la méthode classique se fait en deux étapes, la première fait isoler l'oxime **17**, et la deuxième étape consiste à la réaction de ce dernier avec azide de sodium.

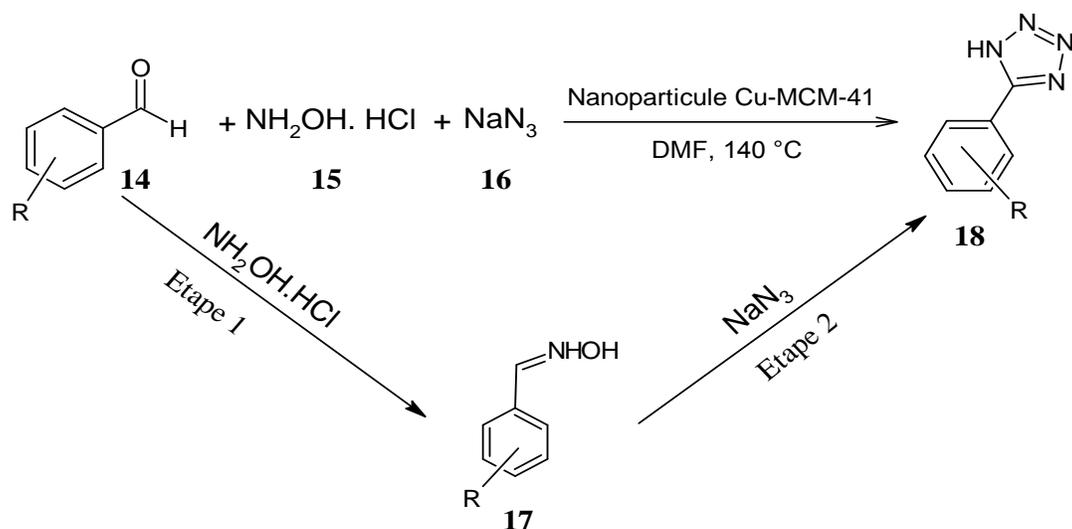


Schéma II-30. Différents chemins de la synthèse de 5-substitués 1H-tétrazole.

II-3-2-4. Préparation de tétrazole à partir d'alcènes

Cette méthode implique un mécanisme en trois étapes (Schéma II-31), la première passerait d'abord par un intermédiaire d'ion nitrilium de type «Ritter» **20** qui a été obtenu par l'addition du solvant l'acétonitrile sur l'halonium **19** [74], la deuxième étape formerait un autre intermédiaire l'azidure d'imidoyle **21** vient de l'addition de ion azoture sur l'intermédiaire de Ritter, la troisième étape et la dernière subirait un réarrangement de l'intermédiaire l'azidure d'imidoyle fournirait ensuite le tétrazole **22**.

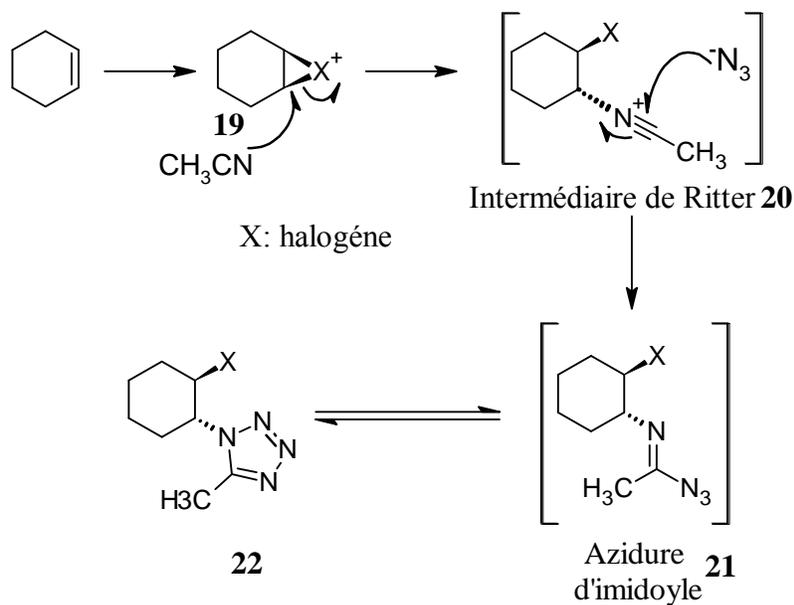


Schéma II-31. Mécanisme de la synthèse du tétrazole à partir d'un alcène.

II-3-2-5. Préparation de tétrazoles à partir d'imines d'hydrazines

Cette méthode passe par la formation de l'intermédiaire azidure d'imidoyle **9**, qui a été obtenu par l'action de l'acide nitreux, sur l'imine hydrazine **23** (Schéma II-32)

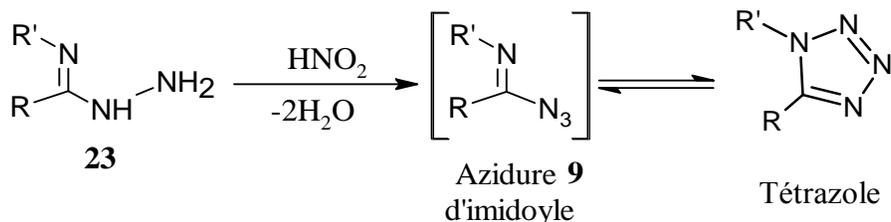


Schéma II-32. Schéma générale de la formation de tétrazole à partir d'imine hydrazine

En outre, *Wieland et coll* [75] ont décrit la synthèse de 5-phénylhydroxytétrazole (5-phenyl-1*H*-tetrazol-1-ol) **26** (Schéma II-33) qui a obtenu par diazotation de l'oxime benzylhydrazine **24** à l'action de acide nitreux, c'est une méthode similaire pour l'optimisation de la synthèse du Losartan (tétrazole a un effet Antihypertenseur) (SchémaII-34). Cependant le rendement qu'ils ont obtenu reste faible [76].

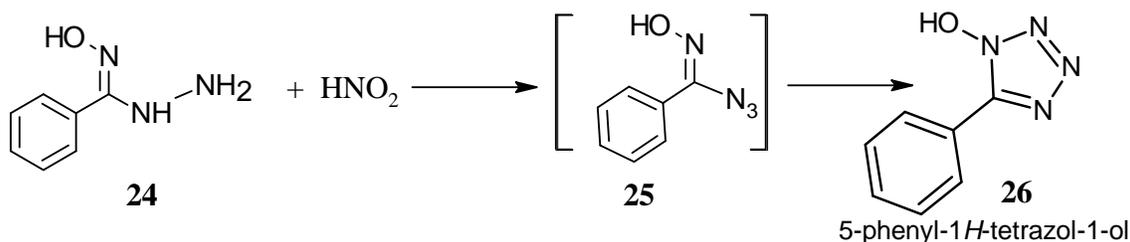


Schéma II-33. Synthèse de 5-phenyl-1*H*-tetrazol-1-ol par diazotation d'oxime benzylhydrazine

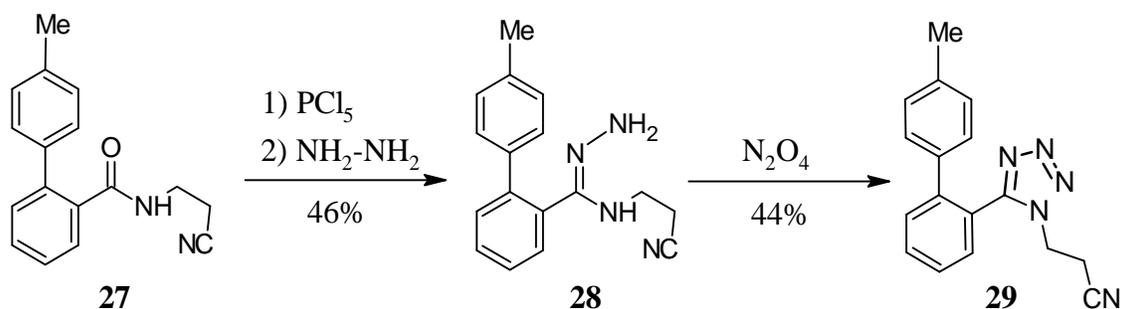


Schéma II-34. Conversion d'un amidrazone à un tétrazole

Plus récemment Sakakibara et Lambert [77, 78] ont utilisé cette méthode afin de former des tétrazoles dialkylés (Schéma II-35). Par ailleurs, Lambert et al, ont utilisé ce dérivé pour la préparation de nouvelles β 3-lactames contenant le noyau tétrazole (Schéma II-36).

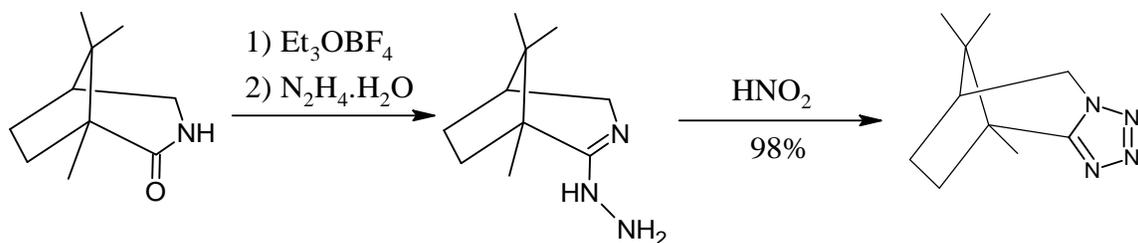


Schéma II-35. Formation d'un tétrazole dialkylé

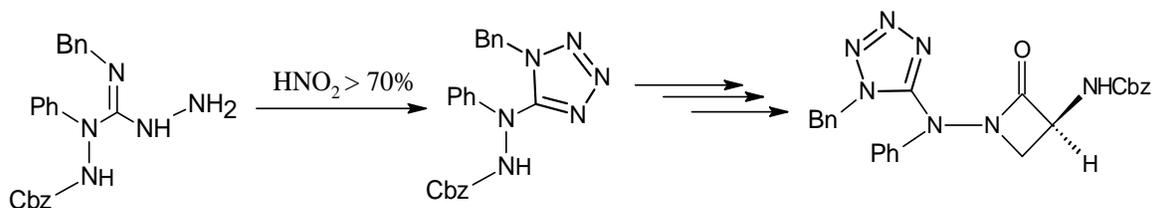


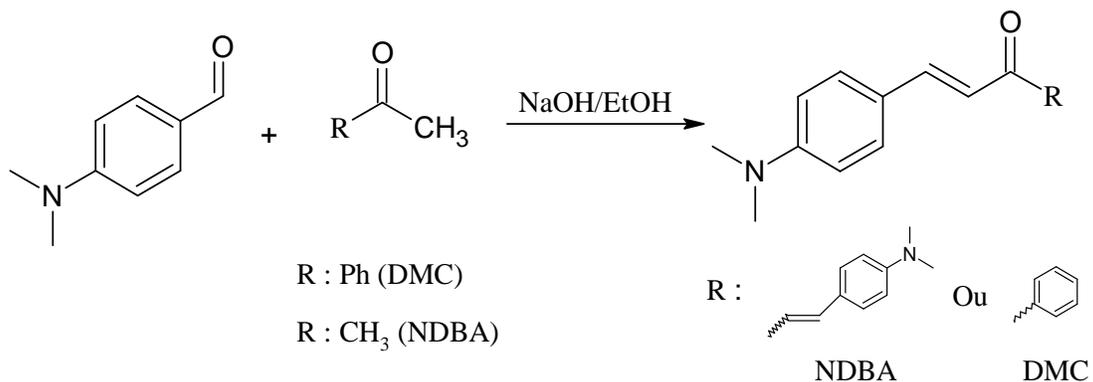
Schéma II-36. Synthèse d'un β 3-lactames contenant un noyau tétrazoles

II-4. Partie expérimentale

II-4-1. Synthèse des dérivés de pyrazole

Cette partie décrit la synthèse et la caractérisation de deux hétérocycles de la famille de pyrazole, à savoir, le 5-(4-(diméthylamino)phényl)-3-phényl-4,5-dihydro-1H-pyrazole-1-carboxamide **DPC-1** et (E)-5-(4-(diméthylamino)phényl)-3-(4-(diméthylamino)styril)-4,5-dihydro-1H-pyrazole-1-carboxamide **DPC-2**. Ces pyrazoles ont été préparés en deux étapes successives. La première étape implique la synthèse des cétones α,β -insaturés (Chalcones) DMC et NDBA en utilisant la condensation aldolique de *Claisen-Schmidt* en faisant réagir le p-diméthylaminobenzaldéhyde (espèce électrophile) avec le l'acétophénone et l'acétone, respectivement. La réaction nécessite un solvant polaire protique comme l'éthanol ou méthanol, en présence d'une base et un chauffage à reflux. Le mécanisme de la réaction passe tout d'abord par la formation de l'énolate formée par l'action de la base sur le dérivé cétonique, puis l'énolate se condense sur le carbonyle de l'aldéhyde pour aboutir à une cétone β -hydroxylée qui se déshydratée spontanément sous l'action de la base et la chaleur en chalcone DMC ou NDBA comme le montre le (Schéma. II-4). La deuxième étape était la préparation des pyrazoles carboxamides via une réaction de cyclocondensation des dérivés de chalcone (DMC) et (NDBA) avec le semicarbazide chlorhydrate dans un mélange d'éthanol et d'hydroxyde de sodium en solution, sous reflux pendant cinq ou sept heures (*Schéma II-37*). Le mécanisme réactionnel proposé pour la formation des pyrazoles carbothioamide est représenté dans le (*Schéma II-39*). La réaction des dérivés de chalcones avec le semicarbazide conduit initialement à la formation d'hydrazone qui n'a pas isolé. Ce dernier subit une cyclisation intermoléculaire sous l'action de la chaleur, pour donner les pyrazoles carboxamides souhaités. Les composés pyrazoliques DPC-1 et DPC-2 ainsi préparés ont été purifiés par recristallisation dans l'éthanol pour être testés comme inhibiteurs de corrosion pour l'acier doux dans l'HCl 1 M.

❖ Synthèse des intermédiaires DMC and NDBA



DMC : Reflux, 1-2 h. NDBA : 25 °C, 30 min

Schéma II-37. Synthèse des dérivés de chalcone DMC et NDBA

❖ Synthèse des pyrazoles carboxamides

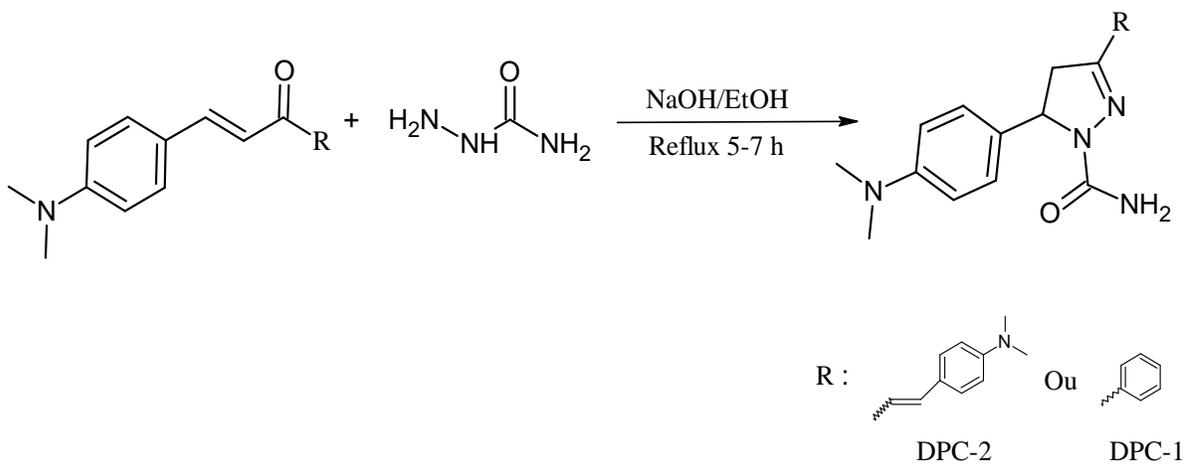


Schéma II-38. Synthèse des dérivés 3,5-diaryl, pyrazoles carboxamide DPC-1 et DPC-2

❖ Mécanisme de formation des pyrazoles carboxamides

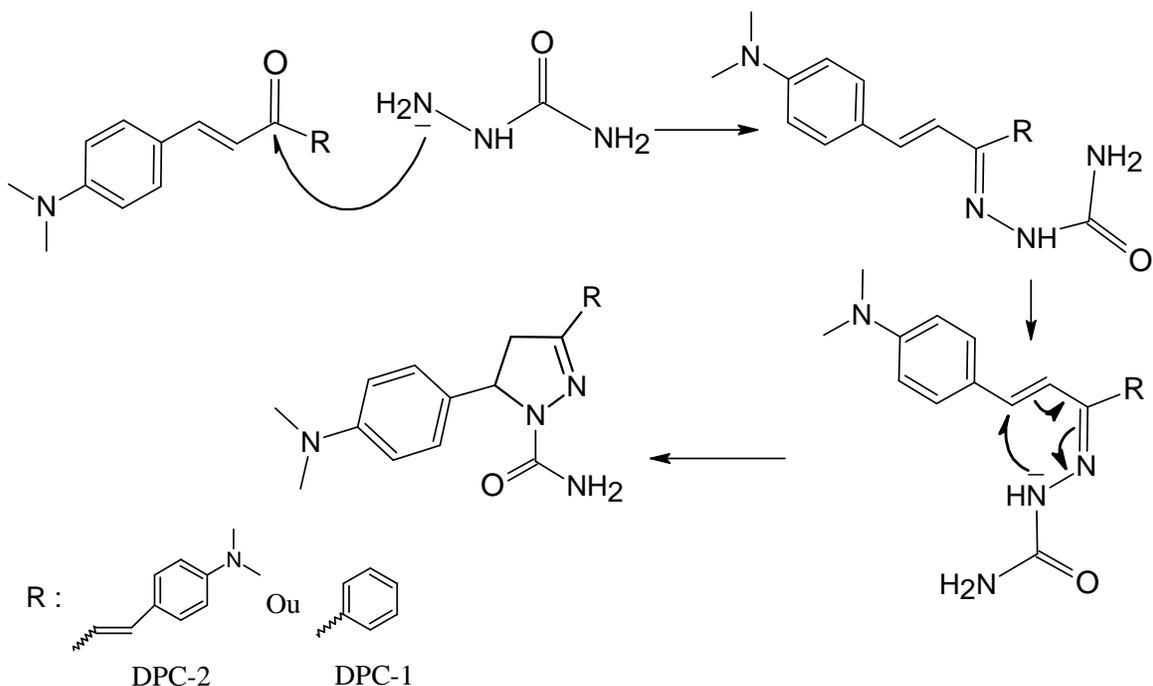


Schéma II-39. Mécanisme de formation de 3,5-diaryl, pyrazoles carboxamide

II-4-1-1. Synthèse des chalcones DMC et NDBA

II-4-1-1a. Synthèse de (E)-3-(4-(diméthylamino)phényl)-1-phénylprop-2-en-1-one (DMC)

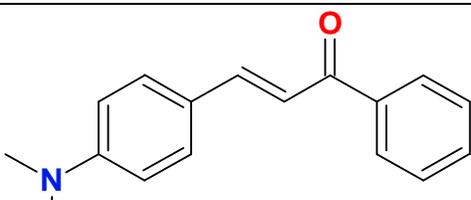
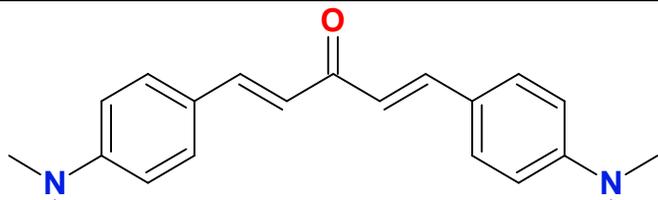
Dans une solution d'hydroxyde de sodium (1.30g, 0.032 mol) dans l'eau/éthanol (10/30 ml), on introduit l'acétophénone (2 g, 0,016 mole) puis le 4-diméthylaminobenzaldéhyde (2,5 g, 0,016 mole). Le mélange est porté à reflux et agité magnétiquement pendant 1 à 2 heures, l'avancement de la réaction est contrôlé par CCM. Après refroidissement, le mélange réactionnel est versé dans l'eau glacée, le solide ainsi précipité est filtré, lavé avec l'eau glacée puis avec l'éthanol. La chalcone (DMC) est sous forme d'un solide jaune pâle, est séchée, ensuite recristallisée dans l'éthanol.

II-4-1-1b. Synthèse de (1E, 4E)-1,5-bis(4-(diméthylamino)phényl)penta-1,4-diène-3-one (NDBA) :

Dans un erlenmeyer, une quantité d'hydroxyde de sodium (12 g, 0,08 mole) dissout dans un mélange hydroalcoolique constitué de 20 ml eau et 70 ml éthanol. Le

mélange est agité, puis on ajoute goutte-à-goutte sous agitation pendant 15 minutes un mélange de benzaldéhyde fraîchement distillé (12 g, 0,08 mole) et de propanone (3 ml, 0,04 mole). Après 30 minutes d'agitation occasionnelle et à température ambiante, le solide jaune formé est filtré, rincé avec l'eau glacée puis séché. Recristallisez le solide (NDBA) dans l'acétate d'éthyle. Les rendements et les points de fusion des chalcones synthétisées sont donnés dans le tableau II-2.

Tableau II-2. Propriétés physicochimique des dérivés de Chalcones préparées par réaction de Claisen et Schmidt

Structure	T _f	Rt
 <p>4-(diméthylamino)-1-phénylprop-2-en-1-one DMC</p>	90-92 °C	80%
 <p>1,5-bis(4-(diméthylamino)phényl)penta-1,4-dien-3-one NDBA</p>	69-71 °C	75%

II-4-1-2. Synthèse des pyrazoles carbothioamide 3,5-disubstitués

II-4-1-2a. Synthèse de 5-(4-(diméthylamino) phényl)-3-phényl-4,5-dihydro-1H-pyrazole-1-carboxamide (DPC-1)

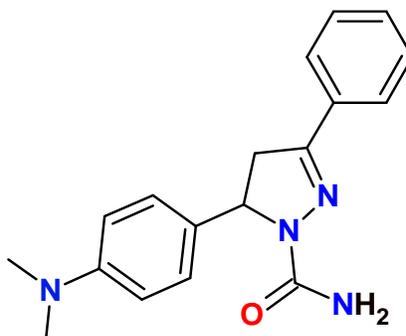
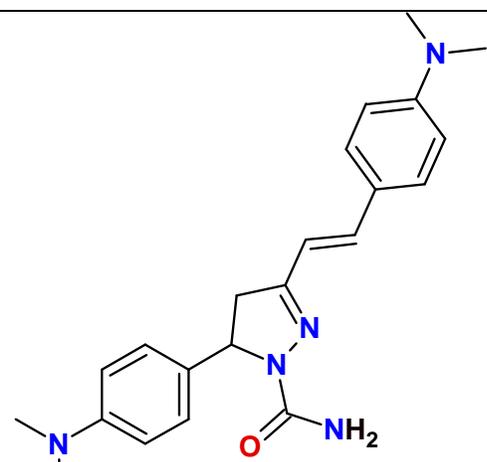
Semicarbazide chlorhydrate (1,00 g, 0,009 mole) est ajouté à un mélange d'hydroxyde de sodium (0,80 g, 0,02 mole) dans 10 ml d'eau et 25 ml d'éthanol, puis encore une quantité le dérivé de chalcone DMC (2 g, 0,0079 mole) est ajouté au mélange précédent, la réaction est portée à reflux et sous agitation magnétique pendant 5 à 7 heures, L'avancement de la réaction est suivi par CCM. Une fois la réaction terminée, le

mélange est refroidi, puis versé dans l'eau glacée. Le solide jaune DPC-1 ainsi séparé, séché et recristallisé dans l'éthanol.

II-4-1-2b. Synthèse de (E)-5-(4-(diméthylamino) phenyl)-3-(4-(diméthylamino) styryl)-4,5-dihydro-1H-pyrazole-1-carboxamide (DPC-2)

Le DPC-2 a été préparé par la même méthode à celui du pyrazole DPC-1 en utilisant la chalcone (NDBA) avec le semicarbazide chlorhydrate. Le dérivé pyrazolique DPC-2 a été obtenu sous forme solide brun. Les rendements et les points de fusion des 3,5-diaryl, pyrazoles carboxamide synthétisés sont donnés dans le tableau II-3.

Tableau II-3. Propriétés physicochimique des dérivés 3,5-diaryl, pyrazoles carboxamide

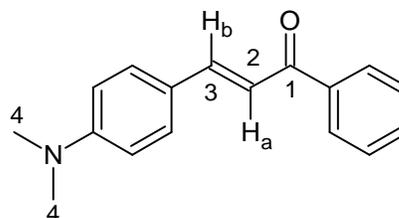
Structure	T _f	R _t
 <p>5-(4-(diméthylamino)phenyl)-3-phenyl-4,5-dihydro-1H-pyrazole-1-carboxamide DPC-1</p>	185-187°C	77%
 <p>(E)-5-(4-(diméthylamino) phenyl)-3-(4-(diméthylamino)styryl)-4,5-dihydro-1H-pyrazole-1-carboxamide DPC-2</p>	226-228°C	88%

II-4-1-3. Résultats spectrales

Les données de FT-IR (KBr, ν_{\max} , cm^{-1}), RMN ^1H et RMN ^{13}C (valeur de δ , DMSO- d_6) des dérivés de chalcones **DMC** et **NDBA** et dérivés pyrazoles carboxamide **DPC-1** et **DPC-2** sont représentées ci-dessous, les formules chaque composé avec les atomes numérotés sont ainsi données ci-dessous de façon à faciliter la lecture des mesures spectrales.

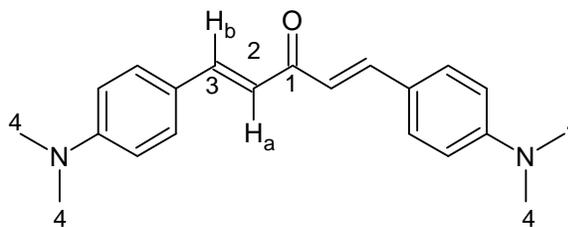
DMC

FT-IR (KBr, cm^{-1}): 3055 (C-H, Ar-H), 3027 (C-H, -N(CH₃)₂), 1661 (C=O), 1573 (C=C). ^1H NMR (DMSO, 300 MHz, δ (ppm)): 3.04 (s, 6H, N(CH₃)₂), 6.77-6.80 (dd, 2H, H_a, H_b), 7.67-7.70 (m, 9H, Ar-H), ^{13}C NMR (75 MHz, DMSO- d_6 , δ ppm): 190.31 (C₁), 124.9 (C₂), 154.66 (C₃), 40.32 (C₄).



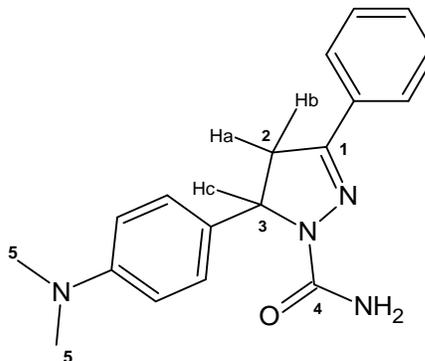
NDBA

FT-IR (KBr, cm^{-1}): 3080 (C-H, Ar-H), 3010 (C-H, -N(CH₃)₂), 1685 (C=O), 1580 (C=C). ^1H NMR (DMSO, 300 MHz, δ (ppm)): 3,04 (s, 12H, 2N(CH₃)₂), 6,51-7,70 (m, H_a, H_b and 12H, Ar-H). ^{13}C NMR (DMSO, 75 MHz, δ (ppm)): 190,32 (C₁), 122,46(C₂), 144,62 (C₃), 40,24 (C₄).



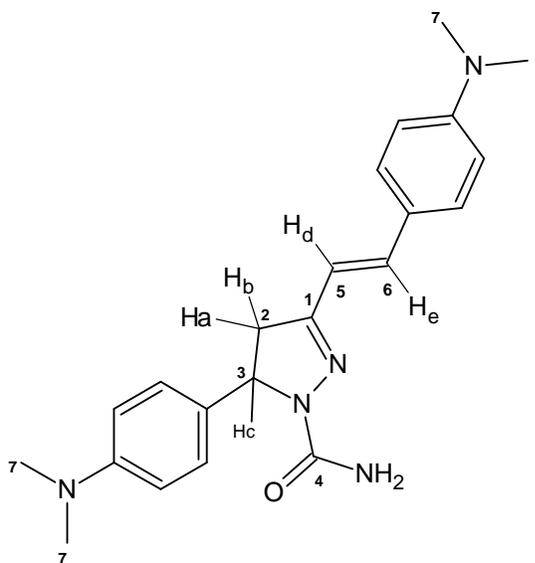
DPC-1

FT-IR (KBr, cm^{-1}): 3461.6 (N-H, Carboxamide), 2886.92 (C-H, -CH₃), 1673.91(-C=O, Carboxamide), 1525.42 (C=C, Ar), 1345.11 (-C=N, Pyr). 1H -NMR (DMSO, 300 MHz, δ (ppm)): 2.93 (s, 6H, N(CH₃)₂), 3.25 (dd, 1H, H_apyr), 3.32 (dd, 1H, H_bpyr), 5.39 (dd, 1H, H_cpyr), 6.73-7.96 (m, 9H, Ar-H), 6.68 (s, 2H, CO-NH₂), ^{13}C NMR(DMSO, 75 MHz, δ (ppm)): 40.24 (C₅), 59.86 (C₂), 68.21 (C₃), 157.17 (C₄), 112.95-129.04 (C_{arom}).



DPC-2

FT-IR (KBr, cm^{-1}): 3469.31 (N-H, Carboxamide), 2911.02(C-H,CH₃), 1688.37(C=O, Carboxamide), 1569.77 (C=C, Ar), 1365.35 (-C=N, Pyr). 1H -NMR (DMSO, 300 MHz, δ (ppm)): 2.97 (s, 12H, N(CH₃)₂), 3.01 (dd, 1H, H_apyr), 3.23 (dd, 1H, H_bpyr), 5.41 (dd, 1H, H_cpyr), 6.06-6.31 (dd, J=17.2, 2H, C₅-H_a, C₆-H_e), 6.68-7.37 (m, 8H, Ar-H), 6.31 (s, 2H, CO-NH₂), ^{13}C NMR(DMSO, 75 MHz, δ (ppm)): 40.27 (C₇), 79.62 (C₃), 122.49-130.51 (C₅-C₆), 40.27 (C₇), 111.54-144.58 (C_{arom})



II-4-2. Synthèse des tétrazoles

II-4-2-1. Méthode proposée

En s'inspirant des travaux précédents, une nouvelle procédure simple et efficace pour la synthèse de 5-substitué 1*H*-tétrazole en une seule étape, elle a été développée par la réaction entre trois composants : un dérivé aldéhydes ou dérivé nitrile, hydroxylamine et azoture de sodium en présence d'une quantité catalytique de nanoparticule à base de cuivre Cu-MCM-41, ce catalyseur hétérogène et réutilisable. Cette réaction est réalisée dans un solvant polaire de haut point d'ébullition tel que le diméthyl formamide DMF en utilisant un chauffage conventionnel classique et une agitation magnétique.

❖ Synthèse de 5-aryles 1*H*-tétrazole

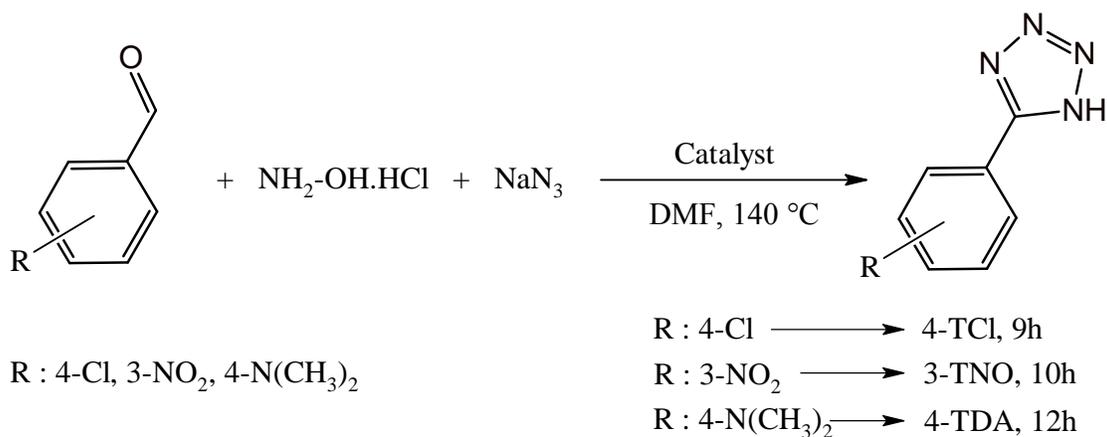


Schéma II-40. Plan générale de synthèse de 5-substitué 1*H*-tétrazole en présence du catalyseur Cu-MCM-41

❖ Mécanisme de formation des tétrazoles selon la cycloaddition [3+2]

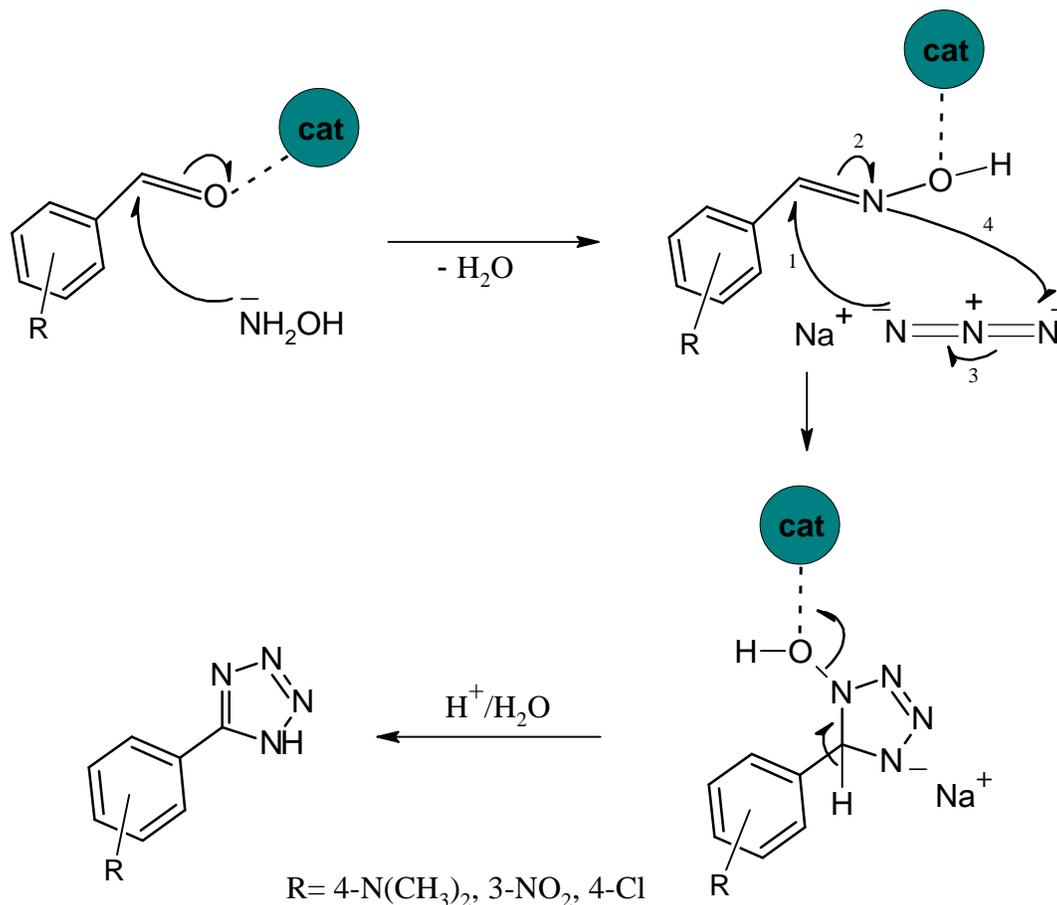


Schéma II-41. Mécanisme de formation des tétrazoles

Le mécanisme réactionnel proposé pour la réaction de 5-substitués 1*H*-tétrazoles est décrit dans le Schéma II-41, initialement l'oxime est produit par une activation du groupement carbonyle (C=O) de dérivés d'aldéhyde par l'action du catalyseur, cela facilite aussi l'attaque de l'entité nucléophile de l'azote de l'hypochlorite hydroxylamine sur le carbonyle activé. La coordination du catalyseur avec l'oxygène de l'oxime conduit ainsi à l'activation de la liaison (C=N), ce qui facilite la réaction de cyclocondensation de l'azoture de sodium avec la liaison (C=N) de l'oxime. En effet, hydrolyse en milieu acide amène aux 5-substitués 1*H*-tétrazoles.

II-4-2-2. Protocole expérimentale de synthèse des 5-aryles 1H-tétrazoles

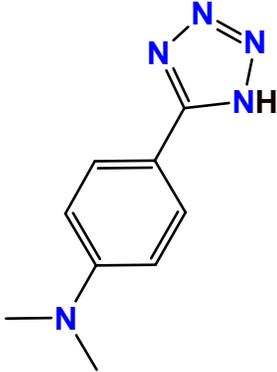
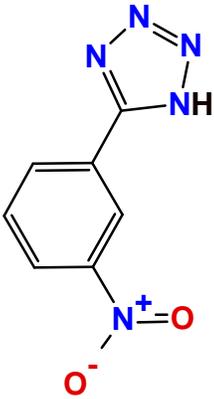
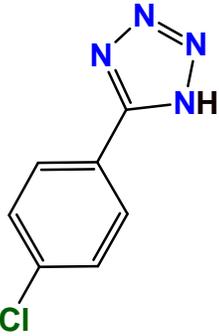
II-4-2-2a. Synthèse des tétrazoles 4-TDA, 3-TNO et 4-TCL à partir d'un aldéhyde

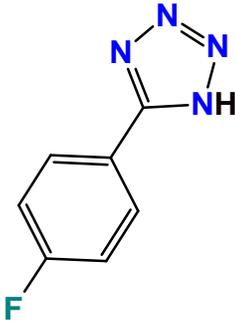
La procédure générale de synthèse du 5-aryles 1H-tétrazoles était la suivante : un mélange hydroxylamine (10mmol), un dérivé d'aldéhyde (10 mmol) et l'azoture de sodium (15 mmol), de catalyseur Cu-MCM-41 (30 mg) dans le diméthyl formamide DMF (15mL), Le mélange réactionnel est chauffé à 140 °C, l'avancement de la réaction est contrôlé par CCM. Après refroidissement, le catalyseur est séparé par centrifugation, le solvant est éliminé sous pression réduite, le résidu est acidifié avec une solution d'acide chlorhydrique HCl (pH = 2) puis refroidissement à 5°C. En effet, un solide précipite est filtré, laver avec l'eau glacée, ensuite recristallisé dans un mélange d'eau et d'éthanol. Les dérivés tétrazoles 4-TDA, 3-TNO, 4-TCL ont été obtenus sous forme de poudre orange, jaune et blanche, respectivement. Les rendements et les points de fusion des 5-substitué 1H-tétrazoles synthétisées sont donnés dans le tableau II-4.

II-4-2-2b. Synthèse de 5-(4-fluorophenyl)-1H-tétrazole 4-TFL à partir d'un nitrile

Un mélange de 4-Fluorobenzonitrile (1g, 8.2 mmol), de l'azoture de sodium (0,53 g, 8.2mmol), de chlorure d'ammonium (0,43 g, 20 mmol) et de catalyseur Cu-MCM-41 (30mg) ont dissous dans le diméthyl formamide DMF (10mL). Le mélange est chauffé à 110 °C pendant une durée de 5 heures, l'avancement de la réaction est basé sur la consommation de nitrile par contrôle de CCM. Après refroidissement, le catalyseur est isolé par centrifugation, le solvant est éliminé du mélange réactionnel par évaporation sous pression réduite, le résidu est acidifié avec une solution d'acide chlorhydrique HCl (pH = 2) à 5 ° C. En effet, un solide blanc précipite est filtré puis laver avec l'eau glacée, ensuite recristallisé dans un mélange d'eau et éthanol (tableau II-4).

Tableau II-4. Propriétés physicochimique de 5-aryles 1*H*-tétrazoles obtenues via une réaction de cycloconaddition [3+2].

Structure	T _f	R _t
 <p>5-(4-dimethylaminophenyl)-1<i>H</i>-tetrazole 4-TDA</p>	130-132 °C	91%
 <p>5-(3-nitrophenyl)-1<i>H</i>-tetrazole 3-TNO</p>	217-219°C	71%
 <p>5-(4-chlorophenyl)-1<i>H</i>-tetrazole</p>	261-263°C	95%

4-TCI		
 <p>5-(4-fluorophenyl)-1H-tetrazole</p> <p>4-TF</p>	190-192 °C	75 %

❖ Synthèse de 5-(4-fluorophenyl)-1H-tetrazole à partir d'un nitrile

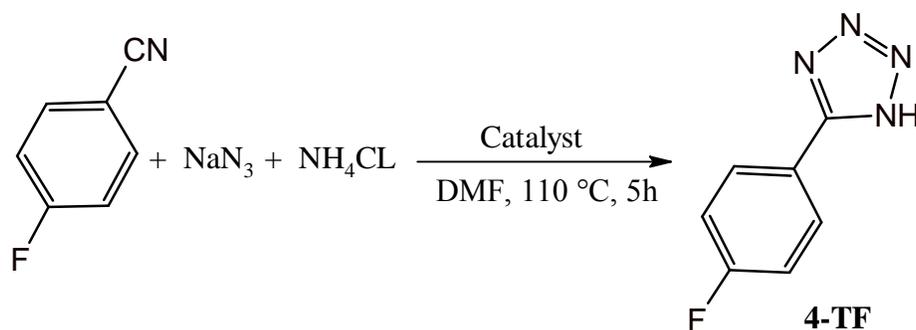


Schéma II-42. Synthèse de 5-(4-Fluorophenyl) 1H-tétrazole

❖ Mécanisme de formation de 4-TF selon la cycloaddition [3+2]

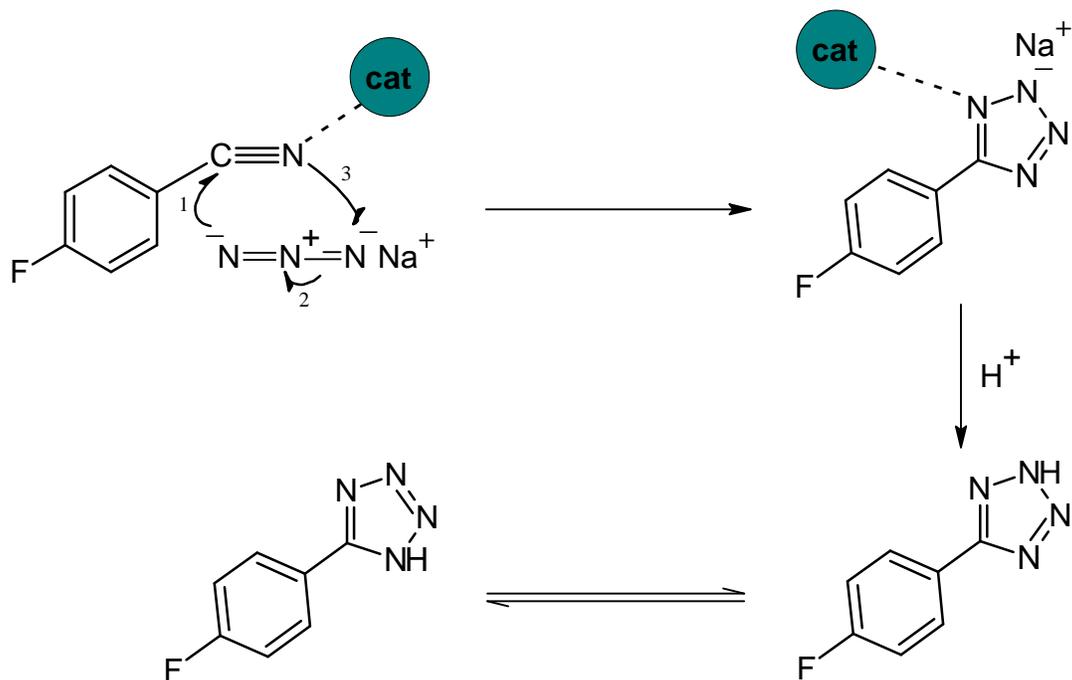


Schéma II-43. Mécanisme proposé de la réaction de cyclocondensation

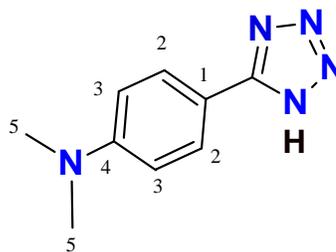
II-4-2-3. Résultats spectrales

Les données de FT-IR (KBr, ν_{\max} , cm^{-1}), RMN ^1H et RMN ^{13}C (valeur de δ , DMSO- d_6) des 5-substitué 1*H*-tétrazoles 4-TDA, 4-TCl et 4-TF sont représentées ci-dessous, les formules des dérivés de tétrazole avec les atomes numérotés sont ainsi données ci-dessous de façon à faciliter la lecture des mesures spectrales.

4-TDA

$^1\text{H-NMR}$ (DMSO, 300 MHz, δ (ppm)): 7.97 (d, J= 9.04, 2H, Ar-H), 6.64 (d, J= 9.04, 2H, Ar-H), 3.44 (m, 6H, CH₃),

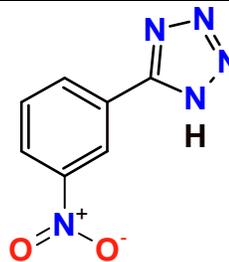
$^{13}\text{C NMR}$ (DMSO, 75 MHz, δ (ppm)): 150.27, 133.64, 128.52, 110.97, 96.28, 44.47, 12.49



3-TNO

FT-IR: $\bar{\nu}$ (KBr) = 2600-3300, 1626, 1569, 1528, 1349, 872, 743, 973 cm⁻¹

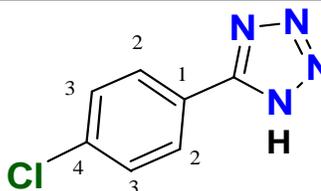
$^1\text{H NMR}$ (400 MHz, DMSO-d₆): 8.82 (s, ¹H), 8.43 (dd, 2H), 7.89 (t, 1H) ppm



4-TCI

$^1\text{H-NMR}$ (DMSO, 300 MHz, δ (ppm)):

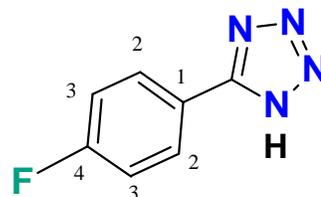
7.28-8.08 (m, J= 7.51, 5H, Ar-H), 14.64 (s, 1H, NH)



4-TF

$^1\text{H-NMR}$ (DMSO, 300 MHz, δ (ppm)):

7.23-8.12 (d, J= 7.51, 2H, Ar-H), 14.64 (s, 1H, NH)



Références bibliographiques

1. Jin, C., et al., *Synthesis and antitumor activity of novel chalcone derivatives*. Biomedicine & Pharmacotherapy, 2013. **67**(3): p. 215-217.
2. Fouda, A., et al., *Chalcone derivatives as corrosion inhibitors for carbon steel in 1 M HCl solutions*. Int. J. Electrochem. Sci, 2014. **9**: p. 7038-7058.
3. Haraguchi, H., et al., *Antioxidative and superoxide scavenging activities of retrochalcones in Glycyrrhiza inflata*. Bioorganic & medicinal chemistry, 1998. **6**(3): p. 339-347.
4. Hua, S.-Z., et al., *Two novel monoterpene–chalcone conjugates isolated from the seeds of Alpinia katsumadai*. Bioorganic & medicinal chemistry letters, 2009. **19**(10): p. 2728-2730.
5. Wu, X., P. Wilairat, and M.-L. Go, *Antimalarial activity of ferrocenyl chalcones*. Bioorganic & medicinal chemistry letters, 2002. **12**(17): p. 2299-2302.
6. Kumar, S.K., et al., *Design, synthesis, and evaluation of novel boronic-chalcone derivatives as antitumor agents*. Journal of medicinal chemistry, 2003. **46**(14): p. 2813-2815.
7. Hsieh, H.-K., et al., *Synthesis and anti-inflammatory effect of chalcones and related compounds*. Pharmaceutical research, 1998. **15**(1): p. 39-46.
8. Boeck, P., et al., *Synthesis of chalcone analogues with increased antileishmanial activity*. Bioorganic & medicinal chemistry, 2006. **14**(5): p. 1538-1545.
9. Prasad, Y.R., et al., *Synthesis and antimicrobial activity of some new chalcones of 2-acetyl pyridine*. E-Journal of chemistry, 2008. **5**(1): p. 144-148.
10. Kumar, B., et al., *Study of adsorption mechanism of chalcone derivatives on mild steel-sulfuric acid interface*. Journal of Molecular Liquids, 2020. **318**: p. 113890.
11. Schmidt, J.G., *Ueber die Einwirkung von Aceton auf Furfurol und auf Bittermandelöl bei Gegenwart von Alkalilauge*. Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft, 1881. **14**(1): p. 1459-1461.
12. Dhar, D., *Chalcones. IV. Synthesis of Chloro- and Nitrochalcones*. The Journal of organic chemistry, 1960. **25**(7): p. 1247-1249.
13. Sashidhara, K.V., J.N. Rosaiah, and A. Kumar, *Iodine-catalyzed mild and efficient method for the synthesis of chalcones*. Synthetic Communications®, 2009. **39**(13): p. 2288-2296.

14. Toda, F., K. Tanaka, and K. Hamai, *Aldol condensations in the absence of solvent: acceleration of the reaction and enhancement of the stereoselectivity*. Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 1, 1990(11): p. 3207-3209.
15. Palleros, D.R., *Solvent-free synthesis of chalcones*. Journal of chemical education, 2004. **81**(9): p. 1345.
16. Comisar, C.M. and P.E. Savage, *Kinetics of crossed aldol condensations in high-temperature water*. Green Chemistry, 2004. **6**(4): p. 227-231.
17. Eddarir, S., et al., *An efficient synthesis of chalcones based on the Suzuki reaction*. Tetrahedron letters, 2003. **44**(28): p. 5359-5363.
18. Braun, R.U., K. Zeitler, and T.J. Mueller, *A Novel 1, 5-Benzoheteroazepine Synthesis via a One-Pot Coupling– Isomerization– Cyclocondensation Sequence*. Organic letters, 2000. **2**(26): p. 4181-4184.
19. Steinbach, T., C. Wahlen, and F.R. Wurm, *Poly (phosphonate)-mediated Horner–Wadsworth–Emmons reactions*. Polymer Chemistry, 2015. **6**(7): p. 1192-1202.
20. Clark, M.P. and R.A. Lyon, *6, 7-Dihydro-5H-pyrazolo [1, 2-a] pyrazol-1-ones which control inflammatory cytokines*, 2008, Google Patents.
21. Kuzell, W.C., et al., *Phenylbutazone (butazolidin®) in rheumatoid arthritis and gout*. Journal of the American Medical Association, 1952. **149**(8): p. 729-734.
22. Меркле, Х.Р. and Э. Фретшнер, *Способ получения производных пиразола*. 2002.
23. Katritzky, A.R., et al., *Regioselective synthesis of polysubstituted pyrazoles and isoxazoles*. The Journal of organic chemistry, 2001. **66**(20): p. 6787-6791.
24. Ouici, H., O. Benali, and A. Guendouzi, *Experimental and quantum chemical studies on the corrosion inhibition effect of synthesized pyrazole derivatives on mild steel in hydrochloric acid*. Research on Chemical Intermediates, 2016. **42**(9): p. 7085-7109.
25. Boudjellal, F., et al., *Experimental and theoretical approach to the corrosion inhibition of mild steel in acid medium by a newly synthesized pyrazole carbothioamide heterocycle*. Journal of Molecular Structure, 2020. **1199**: p. 127051.
26. Sehmi, A., et al., *Corrosion Inhibition of Mild Steel by newly Synthesized Pyrazole Carboxamide Derivatives in HCl Acid Medium: Experimental and Theoretical Studies*. Journal of the Electrochemical Society, 2020. **167**(15): p. 155508.

27. Bishop, B.C., et al., *Regioselective synthesis of 1, 3, 5-substituted pyrazoles from acetylenic ketones and hydrazines*. *Synthesis*, 2004. **2004**(01): p. 43-52.
28. Knorr, L., *Einwirkung von acetessigester auf phenylhydrazin*. *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, 1883. **16**(2): p. 2597-2599.
29. Girish, Y.R., et al., *ZnO: An Ecofriendly, Green Nano-catalyst for the Synthesis of Pyrazole Derivatives under Aqueous Media*. *Journal of the Chinese Chemical Society*, 2014. **61**(11): p. 1175-1179.
30. Almirante, N., et al., *β -Tosylhydrazono phosphonates in organic synthesis. An unambiguous entry to polysubstituted pyrazoles*. *Synlett*, 1999. **1999**(03): p. 299-302.
31. Almirante, N., et al., *A general, [1+ 4] approach to the synthesis of 3 (5)-substituted pyrazoles from aldehydes*. *Tetrahedron letters*, 1998. **39**(20): p. 3287-3290.
32. Deng, X. and N.S. Mani, *Reaction of N-monosubstituted hydrazones with nitroolefins: A novel regioselective pyrazole synthesis*. *Organic letters*, 2006. **8**(16): p. 3505-3508.
33. Krishnaiah, A. and B. Narsaiah, *A novel approach to the synthesis of 5-trifluoromethyl-3-substituted pyrazoles*. *Journal of fluorine chemistry*, 2002. **115**(1): p. 9-11.
34. Bisenieks, E., J. Uldriks, and G. Duburs, *Reaction of 3, 5-carbonyl-substituted 1, 4-dihydropyridines with hydrazine hydrate*. *Chemistry of Heterocyclic Compounds*, 2004. **40**(7): p. 869-875.
35. Grošelj, U., et al., *1, 3-Dipolar Cycloadditions to (5Z)-1-Acyl -5-(cyanomethylidene)-imidazolidine-2, 4-diones: Synthesis and Transformations of Spirohydantoin Derivatives*. *Helvetica Chimica Acta*, 2001. **84**(11): p. 3403-3417.
36. Kawase, M., et al., *Regioselective reaction of mesoionic 4-trifluoroacetyl-1, 3-oxazolium-5-olates and phenylhydrazine: synthesis of trifluoromethyl substituted pyrazole and 1, 2, 4-triazine derivatives*. *Tetrahedron letters*, 1998. **39**(7): p. 663-666.
37. Simoni, D., et al., *Facile synthesis of pyrazoles and pyrroles via thermolysis of tetrazolo [1, 5-b] pyridazines, tetrazolo [1, 5-a] pyrimidines and tetrazolo [1, 5-a] pyridines*. *Tetrahedron letters*, 2000. **41**(15): p. 2699-2703.
38. Rykowski, A. and D. Branowska, *Ring transformation of 3-halo-1, 2, 4-triazines with α -chlorocarbanions: A novel route to pyrazoles with sulfonyl, sulfonamido and sulfonyloxy groups*. *Heterocycles*, 1996. **10**(43): p. 2095-2098.

39. Gharbi, R., et al., *Reactivity studies on a novel 4-(2-hydroxyphenyl)-1, 3-dihydro-1, 5-benzodiazepine-2-thione*. Journal of Chemical Research, 2005. **2005**(4): p. 257-261.
40. Klapötke, T.M., M. Stein, and J. Stierstorfer, *Salts of 1H-Tetrazole—Synthesis, Characterization and Properties*. Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie, 2008. **634**(10): p. 1711-1723.
41. Wittenberger, S.J., *Recent developments in tetrazole chemistry. A review*. Organic Preparations and Procedures International, 1994. **26**(5): p. 499-531.
42. Lumbroso, H., et al., *A theoretical and experimental dipole moment study of annular tautomerism in tetrazole*. Journal of Molecular Structure, 1982. **82**(3-4): p. 283-294.
43. Mazurek, A.P. and R. Osman, *Molecular orbital studies of tautomerism in tetrazole*. The Journal of Physical Chemistry, 1985. **89**(3): p. 460-463.
44. Wofford, D., D. Forkey, and J. Russell, *Nitrogen-15 NMR spectroscopy: prototropic tautomerism of azoles*. The Journal of organic chemistry, 1982. **47**(26): p. 5132-5137.
45. Bojarskaolejnik, E., et al., *A Study of tautomerism IN Some 5-Mercapto Tetrazoles BY N-15 NMR*. Bulletin of the polish academy of sciences-chemistry, 1985. **33**(9-10): p. 375-378.
46. Butler, R.N., et al., *A substituent correlation and medium effects on the annular tautomerism of substituted 5-aryltetrazoles: the nitrogen analogues of benzoic acids. A carbon-13 nmr and dipole moment study*. Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 2, 1984(4): p. 721-725.
47. Herr, R.J., *5-Substituted-1H-tetrazoles as carboxylic acid isosteres: medicinal chemistry and synthetic methods*. Bioorganic & medicinal chemistry, 2002. **10**(11): p. 3379-3393.
48. Malik, M.A., et al., *Tetrazoles as carboxylic acid isosteres: chemistry and biology*. Journal of Inclusion Phenomena and Macrocyclic Chemistry, 2014. **78**(1): p. 15-37.
49. Burns, S.P. and P.S. Khandhadia, *Nonazide gas generant compositions*, 1999, Google Patents.
50. Davies, K.M., *An introduction to plant pigments in biology and commerce*. Plant pigments and their manipulation, 2009: p. 1-22.

51. Bačkor, M. and D. Fahselt, *Tetrazolium reduction as an indicator of environmental stress in lichens and isolated bionts*. Environmental and experimental botany, 2005. **53**(2): p. 125-133.
52. Li, Z., et al., *Tetrazole photoclick chemistry: reinvestigating its suitability as a bioorthogonal reaction and potential applications*. Angewandte Chemie International Edition, 2016. **55**(6): p. 2002-2006.
53. Ishikawa, W., et al., *Method of forming dye image*, 1981, Google Patents.
54. An, P., Z. Yu, and Q. Lin, *Design and synthesis of laser-activatable tetrazoles for a fast and fluorogenic red-emitting 1, 3-dipolar cycloaddition reaction*. Organic letters, 2013. **15**(21): p. 5496-5499.
55. Chermahini, Z.J., et al., *New tetrazole-based organic dyes for dye-sensitized solar cells*. Journal of energy chemistry, 2015. **24**(6): p. 770-778.
56. Zhai, C., et al., *One Cu (II) compound derived from 5-(2-pyridyl) tetrazole-2-isopropanoic acid against Hela cells*. Inorganic Chemistry Communications, 2017. **84**: p. 150-152.
57. Zhao, H., et al., *In situ hydrothermal synthesis of tetrazole coordination polymers with interesting physical properties*. Chemical Society Reviews, 2008. **37**(1): p. 84-100.
58. Eid, A., S. Shaaban, and K. Shalabi, *Tetrazole-based organoselenium bi-functionalized corrosion inhibitors during oil well acidizing: Experimental, computational studies, and SRB bioassay*. Journal of Molecular Liquids, 2020. **298**: p. 111980.
59. Sherif, E.-S.M., R. Erasmus, and J. Comins, *Inhibition of copper corrosion in acidic chloride pickling solutions by 5-(3-aminophenyl)-tetrazole as a corrosion inhibitor*. Corrosion Science, 2008. **50**(12): p. 3439-3445.
60. Luo, K., et al., *A Stereocontrolled 1, 2-Addition Reaction of Tetrazoles with Alkyl Propiolates for the Synthesis of Highly Functionalized Enamines*. Advanced Synthesis & Catalysis, 2013. **355**(4): p. 765-780.
61. Ostrovskii, V.A. and A.O. Koren, *Alkylation and related electrophilic reactions at endocyclic nitrogen atoms in the chemistry of tetrazoles*. Heterocycles, 2000. **53**(6): p. 1421-1448.
62. Zhaoxu, C. and X. Heming, *Theoretical study on tetrazole and its derivatives: 4. ab initio study on hydroxyl derivatives of tetrazole*. Propellants, Explosives, Pyrotechnics, 1999. **24**(5): p. 319-324.

63. Bladin, J., *Ueber Verbindungen, welche sich vom Dicyanphenylhydrazin ableiten. III.* Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft, 1886. **19**(2): p. 2598-2604.
64. Carpenter, W.R., *The formation of tetrazoles by the condensation of organic azides with nitriles.* The Journal of organic chemistry, 1962. **27**(6): p. 2085-2088.
65. Beckmann, E., *Zur Kenntniss der Isonitrosoverbindungen.* Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft, 1886. **19**(1): p. 988-993.
66. Gawley, R.E., *The Beckmann Reactions: Rearrangements, Elimination-Additions, Fragmentations, and Rearrangement-Cyclizations.* Organic reactions, 2004. **35**: p. 1-420.
67. a) Schmidt, K.F., *Über den Imin-Rest.* Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft (A and B Series), 1924. **57**(4): p. 704-706.
b) Boehringer, A. "Processes for preparing tetrazoles" Google patents GB280529A, 1926
68. Harvill, E.K., C.W. Roberts, and R.M. Herbst, *The synthesis of alkylated pentamethylenetetrazole derivatives.* The Journal of organic chemistry, 1950. **15**(1): p. 58-67.
69. Roberts, C.W., R.M. Herbst, and E.K. Harvill, *the synthesis of alkylated pentamethylene-tetrazole carboxylic acids.* The Journal of organic chemistry, 1950. **15**(3): p. 671-675.
70. Dawbarn, M.C., et al., *Folic acid activity in the liver of sheep. 2. The effect of "4-amino"-pteroylglutamic acid in vitro.* Australian Journal of Experimental Biology and Medical Science, 1958. **36**: p. 529-540.
71. Lee, L.A., et al., *A new synthesis of 1, 5-dialkyl tetrazoles from nitrilium salts and sodium azide.* Tetrahedron letters, 1965. **6**(33): p. 2885-2887.
72. Singh, H., et al., *7 α -Aza-B-homo [7 α , 7-d] tetrazole analogues of progesterone and testosterone.* Experientia, 1978. **34**(5): p. 557-558.
73. Abdollahi-Alibeik, M. and A. Moaddeli, *Multi-component one-pot reaction of aldehyde, hydroxylamine and sodium azide catalyzed by Cu-MCM-41 nanoparticles: a novel method for the synthesis of 5-substituted 1 H-tetrazole derivatives.* New Journal of Chemistry, 2015. **39**(3): p. 2116-2122.
74. Cambie, R.C., et al., *Reactions of thallium (I) azide and iodine with alkenes.* Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 1, 1976(8): p. 840-845.
75. Wieland, H., *Zur Kenntnis der Hydrazid-oxime.* Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft, 1909. **42**(3): p. 4199-4206.

76. Duncia, J.V., M.E. Pierce, and J.B. Santella III, *Three synthetic routes to a sterically hindered tetrazole. A new one-step mild conversion of an amide into a tetrazole*. The Journal of organic chemistry, 1991. **56**(7): p. 2395-2400.
77. Nagai, S.-i., et al., *Bridgehead nitrogen heterocycles. Synthesis of methanoazepines fused with tetrazole, 1, 2, 4-triazole and 1, 2, 4-triazine*. Heterocycles (Sendai), 1986. **24**(4): p. 907-912.
78. Atherton, F.R. and R.W. Lambert, *Synthesis of 3 (s)-acylamino-1-[(phenyl)(1h-tetrazol-5-yl) amino]-2-azetidinones*. Tetrahedron, 1983. **39**(15): p. 2599-2608.

Chapitre III

Matériels et procédures expérimentales

Ce chapitre décrit en détail les différentes structures d'inhibiteurs, matériaux, solutions, méthodologie et dispositifs expérimentaux, utilisées pour réaliser cette étude.

III-2. Matériels et conditions expérimentales

III-2-1. Réactifs et solvants

Tous les produits chimiques et solvants utilisés dans ce travail ont été obtenus par les sociétés Sigma-aldrich, Honeywell Riedel-de-Haën et Biochem Chemopharma, qui ont été utilisés sans aucune purification. Le 4-(Diméthylamino) benzaldéhyde a une pureté ($\geq 99,0\%$), le chlorhydrate d'hydroxylamine ($\geq 99,0\%$), l'azide de sodium (99,5%) et le diméthylformamide ($> 99,9\%$), semicarbazide chlorhydrate ($\geq 99\%$), éthanol (96%), hydroxyde de sodium (97%).

III-2-2. Inhibiteurs étudiés

Les Figure III-1 et Figure III-2 montre les structures moléculaires des composés étudiés, à savoir :

- ❖ **DPC-1** : (E)-5-(4-(diméthylamino) phenyl)-3-phenyl-4,5-dihydro-1H-pyrazole-1-carboxamide se présente sous forme de poudre jaune.
- ❖ **DPC-2** : (E)-5-(4-(diméthylamino) phenyl)-3-(4-(diméthylamino) styryl)-4,5-dihydro-1H-pyrazole-1 carboxamide se présente sous forme de poudre brun-orangé.
- ❖ **4-TDA** : 5-(4-diméthylamino)-1H-tetrazole se présente sous forme de poudre d'orange
- ❖ **3-TNO** : 5-(3-nitrophenyl)-1H-tetrazole se présente sous forme de poudre jaune.
- ❖ **4-TCI** : 5-(4-chlorophenyl)-1H-tetrazole se présente sous forme de poudre blanche.
- ❖ **4-TF** : 5-(4-fluorophenyl)-1H-tetrazole se présente sous forme de poudre blanche.

La synthèse de ces composés est réalisée selon les procédures décrites précédemment dans le chapitre II.

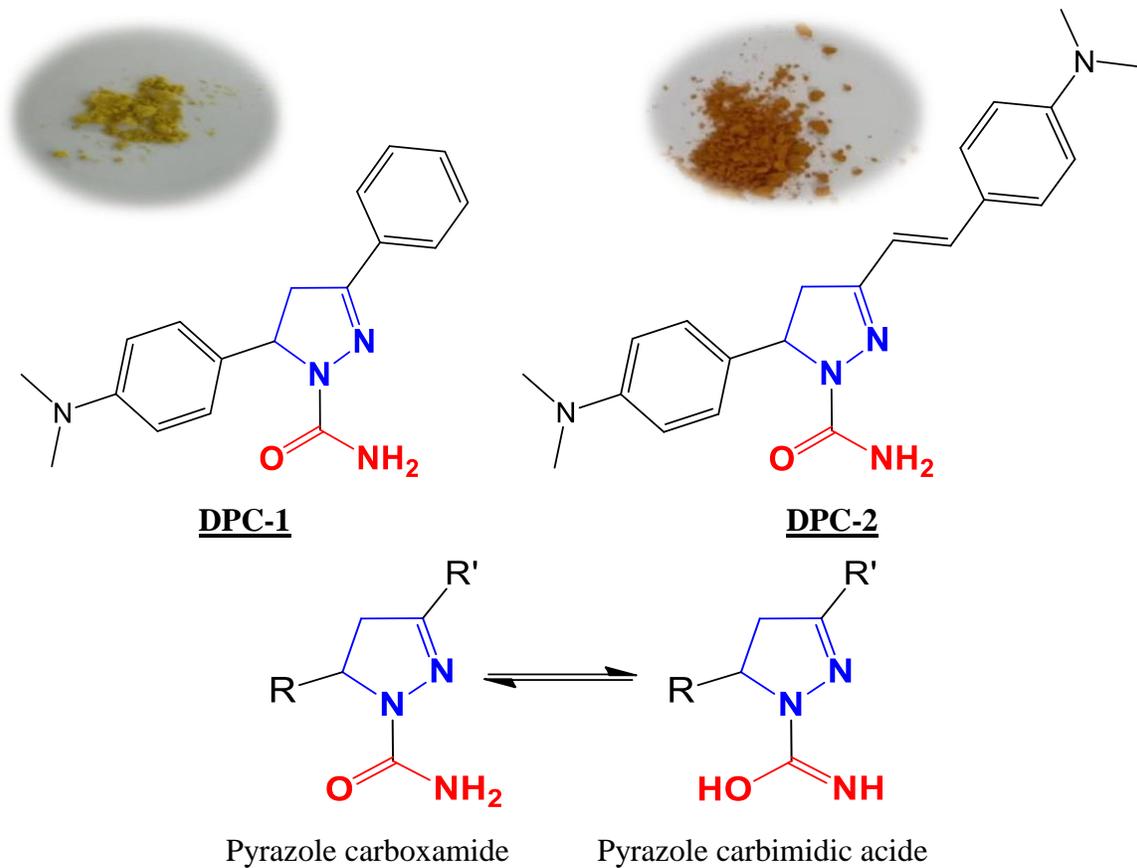


Figure III-1. Structure moléculaire des pyrazoles carboxamides DPC-1 et DPC-2

Les masses molaires des dérivé pyrazoles carboxamides DPC-1 et DPC-2 sont égale à $M_{(DPC-1)} = 308.37\text{g/mol}$ et $M_{(DPC-2)} = 377.48\text{g/mol}$.

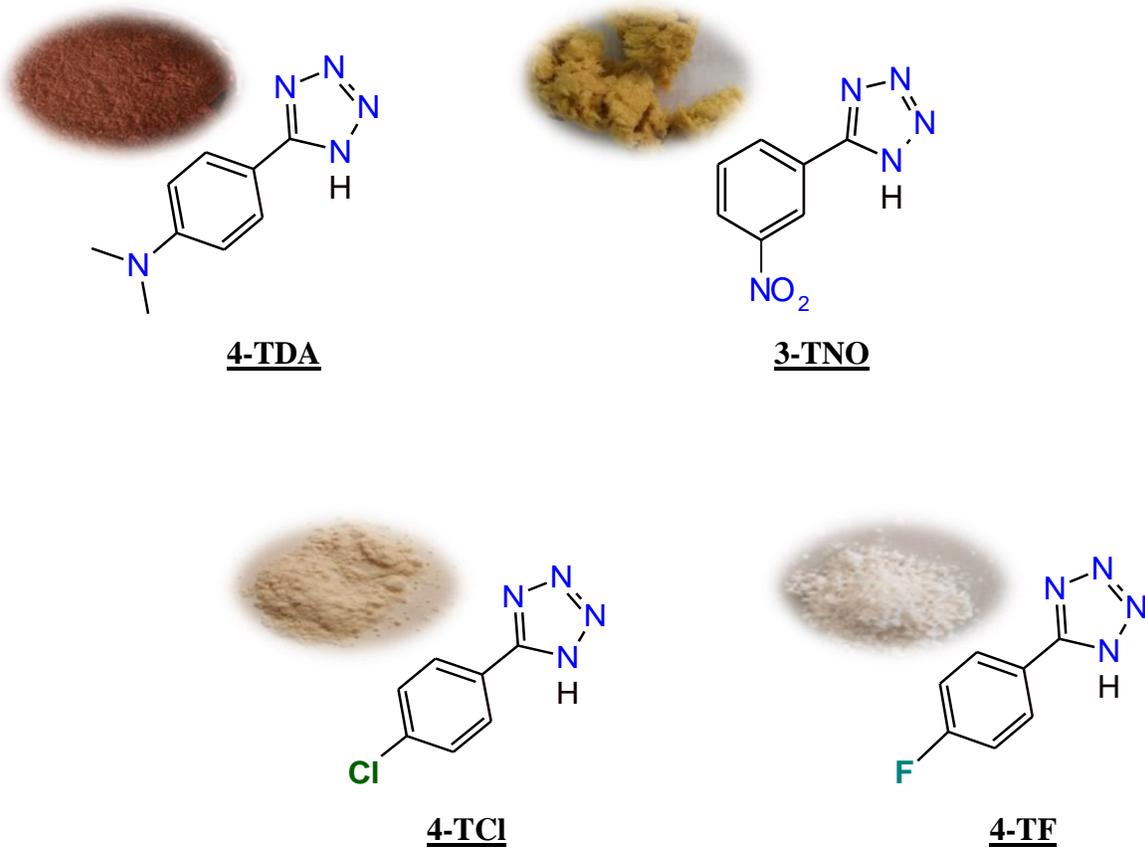


Figure III-2. Structure moléculaire des dérivés 5-aryl-1H-tétrazole

Les masses molaires des dérivés 5-aryl-1H-tétrazole sont les suivants : $M_{(4-TDA)} = 189.21\text{g/mol}$, $M_{(3-TNO)} = 191.14\text{g/mol}$, $M_{(4-TCI)} = 180.59\text{g/mol}$ et $M_{(4-TF)} = 164.13\text{g/mol}$.

III-2-3. Préparation des échantillons d'aciers

L'acier testé dans cette étude été l'acier doux et l'acier XC38. La composition chimique des chaque métal est donnée en pourcentage massique (%) comme le montre le tableau suivant :

Types	C	Si	Mn	P	Ni	Al	Cr	S	Co	Cu	Fe
Acier doux	0.1 \geq	0.03 \geq	0.2 \geq	0.02 \geq	0.05 \geq	0.03 \geq	0.05 \geq	---	---	---	
Acier XC38	0.37	0.23	0.68	---	0.059	---	0.077	0,016	0,009	0,16	reste

Les échantillons d'acier utilisés comme électrode de travail (Figure III-2 (a)) doivent être soigneusement préparés avec une surface active connue. La procédure de préparation des électrodes est décrite ci-dessous ; les échantillons d'acier ont été découpés sous forme rectangulaire à l'aide d'une tronçonneuse de surface de base bien déterminée à l'aide d'un pied à coulisse et un palmer. Une fois le découpage est réalisé nos échantillons sont soudés à l'aide d'un fil en cuivre pour assurer la conductivité électrique, puis enrobé avec de la résine (Figure III-2 (b)).



Figure III-3. Echantillons d'acier doux découpé (a) Électrode de travail enrobé par la résine (b)

Afin d'obtenir des résultats fiables et reproductibles, l'électrode de travail subit avant chaque manipulation, un prétraitement, qui consiste en un polissage mécanique au papier abrasif de granulométrie de plus en plus fine (SiC #180, #800 et #1200) sous jet d'eau. Afin de rendre la surface lisse et brillante, les échantillons ont été dégraissés par l'acétone, rincés avec l'eau distillée, séchés sous un flux d'air et puis stockés dans un dessiccateur.

III-2-4. Préparation de la solution d'acide

L'électrolyte est une solution 1M HCl préparé à partir d'une dilution de la solution commerciale d'acide chlorhydrique de pureté de (37%) avec de l'eau distillée, la gamme des concentrations utilisées pour les inhibiteurs pyrazoles (**DPC-1**) et (**DPC-2**) allant de 1×10^{-4} à 4×10^{-4} (M) et de 5×10^{-5} à 1.6×10^{-4} (M), respectivement. S'agissant les tétrazoles la gamme de concentration pour les dérivés 4-TDA et 3-TNO allant de 5×10^{-5} à 1×10^{-3} (M), alors que pour les dérivés 4-TCl et 4-TF la gamme de concentration allant de 5×10^{-5} à 5×10^{-4} (M). Le choix de cette gamme est essentiellement motivé par la solubilité de ces inhibiteurs dans le milieu corrosif (1 M HCl).

III-2-5. Etude gravimétrique

La première approche de l'étude de l'inhibition de la corrosion des métaux dans les solutions électrolytiques est souvent la méthode de perte de masse. Une moyenne pondérée simple et efficace, qui n'exige pas un appareillage important. Avant de commencer les tests, les échantillons d'acier doux (15 mm × 10 mm × 2 mm) et d'acier au carbone XC38 (10 mm × 10 mm × 3 mm) nettoyées précédemment ont été repolies en utilisant uniquement le papier de finition SiC #1200, nettoyées soigneusement à l'acétone, rincées à l'eau distillée, séchées au flux d'air puis pesées à l'aide d'une balance électronique à quatre chiffres d'une capacité de 220g avec une précision de 0,1 mg.

Après cela, les échantillons ont été immédiatement plongés en position inclinée dans 50 ml de solutions de HCl 1M sans et avec l'addition de différentes concentrations d'inhibiteurs pendant 1h d'immersion à des températures (303, 313, 323 et 333 K) en utilisant un bain-marie thermostaté. Après le temps écoulé, les échantillons d'acier ont été immédiatement séchés et repesés. La valeur de perte de poids de chaque expérience a été enregistrée à la moyenne de trois essais.



Figure III-4. Diapositif de l'étude gravimétrique

Les valeurs de la vitesse de corrosion exprimées en ($\text{mg cm}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$) et l'efficacité inhibitrice ($\eta\%$) de l'acier doux et l'acier XC38 ont été calculées à l'aide des équations suivantes (III-1) et (III-2) :

$$v = \frac{\Delta m}{S.t} = \frac{m_0 - m_1}{S.t} \quad (\text{III-1})$$

$$\eta(\%) = \frac{v - v'}{v} \times 100 \quad (\text{III-2})$$

Où Δm ($m_0 - m_1$) représente les valeurs de poids en milligrammes (mg) des échantillons avant et après l'immersion d'acier ; S est la surface du métal exprimée en (cm^2) ; t est le temps d'immersion en heure (h) ; v_{corr} et v'_{corr} représentent respectivement les vitesses des pertes de poids de l'acier après 1h d'immersion en absence et en présence d'inhibiteur.

III-2-6. Etude électrochimique

Différents techniques électrochimiques ont été réalisées pour cette expérience, les analyses électrochimiques ont été effectuées à l'aide du potentiostat Bio-logic SP-150 contrôlé par le logiciel EC-Lab. L'instrument a été connecté à une cellule électrochimique conventionnelle à trois électrodes, l'électrode de platine est utilisé comme contre/auxiliaire électrode, et l'électrode au calomel saturé (SCE) fonctionnant comme électrode de référence. En ce qui concerne l'électrode de travail, l'échantillon d'acier porte les dimensions 1 cm x 1 cm a été enrobé dans une résine polyester dont une face de la surface couverte est fixée à un fil conducteur enrobé, tandis que l'autre côté reste non couvert (figure III-3 (b)). Le potentiel de circuit ouvert (OCP) est le premier test effectué après avoir immergé l'électrode de travail dans la solution sous étude. Pour tous les tests électrochimiques, le potentiel (E_{corr}) des solutions d'acides non inhibées et inhibées a été surveillé pendant une durée de 30 minutes. Par la suite, les courbes de polarisation potentiodynamique ont été réalisées dans la gamme de -800 à -200 mV (vs. SCE) avec une vitesse de balayage de 0,5 mV/s .

Les paramètres des courbes de polarisation potentiodynamique incluant le potentiel (E_{corr}), la densité de courant de corrosion (I_{corr}), la pente du tafel cathodique (β_c) et la pente du tafel anodique (β_a) ont été extrapolées à partir de courbes de polarisation. L'efficacité inhibitrice ($\eta\%$) a été estimée par l'équation suivante :

$$\eta(\%) = \frac{I - I'}{I} \times 100\% \quad (\text{III-3})$$

Où I et I' représentent les valeurs de densité de courant de corrosion sans et avec addition d'inhibiteurs, respectivement, déterminées par extrapolation des lignes de Tafel au potentiel de corrosion.

Pour les mesures d'impédance électrochimique, les analyses ont été réalisées à des fréquences comprises entre 100 kHz et 10 mHz avec une amplitude de 5 mV . Les paramètres électrochimiques tels que la résistance de transfert de charge R , la capacité de double couche C_{dl} ont été déterminés à partir des courbes d'impédance électrochimique. Les valeurs de l'efficacité d'inhibitrice (η (%)) sont calculées par la résistance de transfert de charge obtenue à partir des tracés de Nyquist selon l'équation suivante :

$$\eta(\%) = \frac{R - R'}{R'} \times 100\% \quad (\text{III-4})$$

Où R' est la valeur de la résistance de transfert de charge dans la solution d'acide seule HCl 1M, R est la valeur de la résistance de transfert de charge dans les solutions HCl 1M contenant différentes concentrations d'inhibiteur.



Figure III-5. Dispositif potentiostat de type SP-150

III-2-7. Analyse par microscopie électronique à balayage (MEB)

L'imagerie par microscopie électronique à balayage (MEB) est une technique précieuse de caractérisation de surface, fournissant des informations sur la morphologie de surface des matériaux à l'échelle nanométrique ou micrométrique avec une haute résolution. Dans cette expérience, les images morphologiques de la surface d'acier ont été enregistrées à l'aide d'un modèle JEOL (JSM-7001F). L'échantillon d'acier doux ont été immergés dans l'acide chlorhydrique 1M sans et avec l'addition de la concentration optimal de (DPC-1) et (DPC-2) pendant 24h.

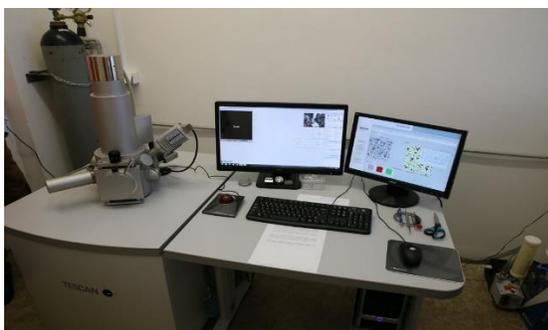


Figure III-6. Microscope électronique à balayage MEB utilisée

III-2-8. Spectroscopie FT-IR et UV-visible

Afin de mieux comprendre le mécanisme d'adsorption, nous avons procédé à deux techniques spectroscopiques (FT-IR et UV-Visible). La FT-IR a été utilisée afin de déterminer le type de liaison et les groupes fonctionnels des dérivés pyrazoliques impliqués dans le processus d'adsorption. Cette technique est basée sur la comparaison des spectres FT-IR de l'inhibiteur pur et l'inhibiteur gratté de la surface métallique après une immersion de 24 heures. Les spectres FT-IR ont été enregistrés sur un appareil (JASCO 4000) en utilisant un support (pastille) de KBr. La deuxième technique utilisée est l'UV-visible. Cette méthode peut donner des informations sur la possibilité de la formation d'un complexe entre les atomes du Fer et les molécules inhibitrices à l'interface Métal/Solution. Les spectres UV-visible des solutions d'acide contenant indépendamment (DPC-1) et (DPC-2), avant et après l'immersion de l'acier doux ont été obtenus après 24 heures d'immersion à température de 30 °C. Les spectres UV-visible ont été enregistrés sur UV-Vis-NIR (JASCO V-770).

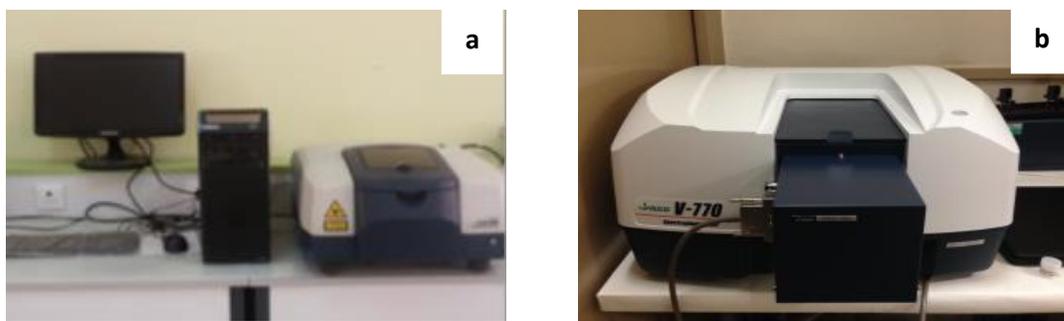


Figure III-7. Appareils utilisés FT-IR (a), UV-Vis (b)

III-2-9. Spectroscopie RMN

La résonance magnétique nucléaire permet de caractériser les composés organiques contenant des éléments à noyau magnétique. Cette technique fournit des informations importantes sur la structure moléculaire, y compris l'environnement chimique. Les spectres ^1H NMR et ^{13}C NMR des composés synthétisés (chalcones, pyrazoles et tétrazoles) ont été enregistrés sur un appareil BRUCKER AM (300 MHz) en utilisant le DMSO-d_6 et le CDCl_3 comme solvant et le tétraméthylsilane (TMS) comme substance de référence.

III-2-10. Etude de la chimiques quantiques

Les méthodes de la chimie quantique étaient principalement axées à explorer et prouver les paramètres structuraux des composés organiques à savoir la stéréochimie, la densité électronique, les orbitales moléculaires frontières et autres qui peuvent jouer un rôle décisif dans la détermination de mécanisme d'inhibition de la corrosion. L'activité liée à la structure des inhibiteurs de corrosion peut être étudiée par la théorie de la fonction de la densité (DFT). Cette méthode est un outil puissant permettant de fournir une prédiction sur la relation entre la structure moléculaire et l'efficacité inhibitrice.

En basant sur la théorie de DFT, les paramètres électroniques et les structuraux des dérivés pyrazoles (DPC-1, DPC-2) et dérivés tétrazoles (4-TDA, 3-TNO, 4-TCl, 4-TF), tels que le moment dipolaire (μ), énergies des orbitales moléculaires occupées le plus élevée (E_{HOMO}), énergies des orbitales moléculaires inoccupées les plus basses (E_{LUMO}), l'écart d'énergie ($\Delta E = E_{\text{LUMO}} - E_{\text{HOMO}}$) ont été calculés au moyen du logiciel GAUSSIAN 09W, à l'aide de la méthode B3LYP sur la base de 6-311++G**. Energie d'interaction et

l'énergie de liaison (E_{Int} , E_{Bind}) entre les inhibiteurs testés et la surface métallique (1 1 0) ont été calculées à partir des équations suivantes :

$$E_{Int} = E_{(Inh - Fe)} - (E_{Inh} + E_{Fe}) \quad (III-5)$$

$$E_{Bin} = -E_{Int} \quad (III-6)$$

Chapitre IV

Etude de l'inhibition de la corrosion de l'acier doux en milieu acide par des derives pyrazoles carboxamides

IV-1. Introduction

La corrosion du fer et de l'acier doux est une préoccupation académique et industrielle qui a reçu une attention considérable [1]. Depuis plus d'un siècle, l'utilisation d'inhibiteurs est l'une des méthodes les plus pratiques pour la protection des métaux contre la corrosion, en particulier dans les milieux acides [2]. Les progrès dans ce domaine ont été phénoménaux ces dernières années et sont confirmés par la littérature [3]. Les solutions acides sont largement utilisées dans l'industrie, les domaines d'application les plus importants étant le décapage acide, le nettoyage industriel acide, le détartrage acide et l'acidification des puits de pétrole. En raison de l'agressivité générale des solutions acides, les inhibiteurs sont couramment utilisés pour réduire l'attaque corrosive des matériaux métalliques.

Dans ce chapitre, porte à évaluer et comparé la performance de deux pyrazoles synthétisés, en milieu acide 1 M HCl. Les mesures de perte de poids ont été effectuées dans diverses conditions impliquant la concentration en inhibiteur et la température. Les techniques électrochimiques incluant la spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS), la potentiodynamique de polarisation (Tafel) ont été réalisées dans cette étude. Les techniques d'analyse de surface ont été réalisées à l'aide du microscope électronique de balayage (MEB). L'action inhibitrice a été envisagée en utilisant aussi la spectroscopie FT-IR et UV-visible. De plus, les paramètres thermodynamiques (ΔG , ΔH et ΔS) ont été également calculés et discutés dans cette partie. L'action d'inhibition des pyrazoles DPC-1 et DPC-2 et leurs paramètres structurels ont été étudiés à l'aide de calculs de DFT.

IV-2. Résultats et discussion

IV-2-1. Effet de concentration sur le pouvoir inhibiteur de (DPC-1) et (DPC-2)

Les résultats des mesures de perte de poids sans et avec différentes concentrations de DPC-1 et DPC-2 à 303 K sont énumérés dans le tableau IV-1, il est évident que l'augmentation de la concentration en inhibiteurs diminue la vitesse de corrosion de l'acier doux, ce qui entraîne une augmentation de l'efficacité d'inhibitrice. Ce comportement est souvent dû à l'adsorption des molécules organiques sur la surface de l'acier doux et la formation d'un film barrière entre le métal et la solution corrosive [4, 5]. L'adsorption de la DPC-1 et de la DPC-2 dépend fortement de la présence de groupes d'atomes polaires tels que les hétéroatomes (N et O), le cycle pyrazole, les électrons (π) et l'entité carboxamide (Pyr-CONH₂) dans leur structure. Cette constatation a été observée dans le cas de DPC-2 qui présente un pouvoir inhibiteur de (80,00 % à $1,6 \times 10^{-4}$ M), cela montre que ce composé DPC-2 est plus efficace que la DPC-1 (84,56 % à 4×10^{-4} mol/L) dans le HCl 1M. En effet la présence d'un groupe éthylène (-CH=CH-) et l'entité diméthylamino (-N(CH₃)₂) dans la structure de DPC-2 augmente leur adsorption sur la surface du métal et améliore le pouvoir inhibiteur de DPC-2 vis-à-vis de la corrosion de l'acier doux [6].

Tableau IV-1. Vitesse de corrosion (v) et l'efficacité d'inhibition (η (%)) de la corrosion de l'acier doux dans 1 M HCl en l'absence et en présence de DPC-1 et DPC-2 à 303 K.

Inhibiteur	Conc (mol/l)	v (mg/cm ² .h)	η (%)
Blanc	0	4.60	---
DPC-1	1×10^{-4}	1.94	57.82
	2×10^{-4}	1.45	68.50
	3×10^{-4}	1.28	72.20
	4×10^{-4}	0.71	84.56
DPC-2	5×10^{-5}	2.50	45.65
	7×10^{-5}	1.82	60.43
	1×10^{-4}	1.53	66.74
	1.6×10^{-4}	0.92	80.00

En outre, la Figure IV-1 donne l'évolution de la vitesse de corrosion et l'efficacité inhibitrice de l'acier doux en absence et en présence de différentes concentrations en DPC-1 et DPC-2 dans 1M HCl, on remarque que la vitesse de corrosion (v) de l'acier doux diminue de $4,6 \text{ mg/cm}^2 \cdot \text{h}$ pour la solution blanc à ($0,71 \text{ mg/cm}^2 \cdot \text{h}$ à $4 \times 10^{-4} \text{ mol/l}$) et ($0,92 \text{ mg/cm}^2 \cdot \text{h}$ à $1,6 \times 10^{-4} \text{ mol/l}$) en présence de DPC-1 et de DPC-2, respectivement. Cela peut être expliqué par le fait que l'addition d'inhibiteurs de pyrazoles carboxamides au milieu corrosive 1M HCl a freiné ou limite l'accès direct des espèces corrosives à la surface de l'acier doux. Le même comportement a été observée en utilisant des molécules organiques hétérocycliques de la même famille des pyrazoles [6-14].

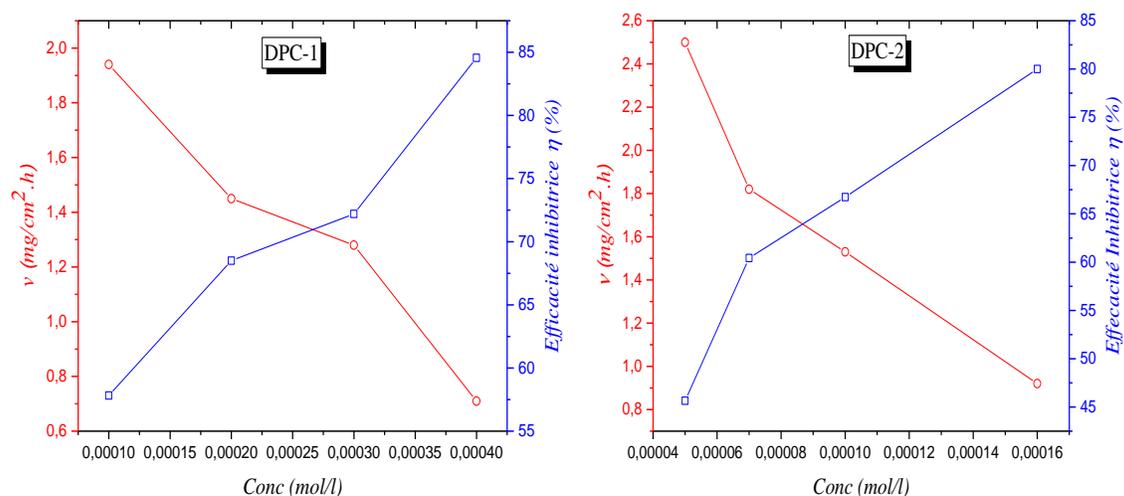


Figure IV-1. Évolution de la vitesse de corrosion (v) et l'efficacité d'inhibition (η (%)) en fonction de la concentration de DPC-1 et DPC-2 dans 1 M HCl à 303K.

VI-2-2. Effet de la température sur l'adsorption des pyrazoles

La température est un facteur cinétique pouvant influencée les réactions électrochimiques impliquées dans le processus de corrosion des métaux en milieu acide. Cependant, Les composés organiques ainsi que les complexes formés au cours du processus d'inhibition peuvent facilement dissoutes lorsque la température augmente, ce qui influe sur les propriétés des composés organique et entraîne enfin une diminution considérable de la protection des métaux.

Afin de déterminer la performance des pyrazoles carboxamides DPC-1 et DPC-2 à différentes températures ; des mesures de perte de poids ont été effectuées en l'absence et en présence d'inhibiteurs à 313 K, 323 K et 333 K. Les valeurs de la vitesse de corrosion et celle de l'efficacité d'inhibitrice sont données dans les tableaux IV-2. et IV-3.

Tableau IV-2. Vitesse de corrosion et l'efficacité inhibitrices η (%) de l'acier doux dans 1M HCl sans et avec addition de différentes concentrations de DPC-1 après 1h d'immersion à différentes températures.

Temp	Conc. (mol/l)	v (mg/cm ² .h)	η (%)
303	0	4.60	----
	1×10^{-4}	1.94	57.82
	2×10^{-4}	1.45	68.50
	3×10^{-4}	1.28	72.20
	4×10^{-4}	0.71	<u>84.56</u>
313	0	9.20	----
	1×10^{-4}	3.34	63.70
	2×10^{-4}	2.01	78.15
	3×10^{-4}	1.64	84.40
	4×10^{-4}	0.73	<u>92.00</u>
323	0	16.60	----
	1×10^{-4}	6.41	61.40
	2×10^{-4}	4.16	74.94
	3×10^{-4}	3.50	78.91
	4×10^{-4}	1.61	<u>90.30</u>
333	0	27.60	----
	1×10^{-4}	11.93	56.78
	2×10^{-4}	8.82	68.04
	3×10^{-4}	7.88	71.45
	4×10^{-4}	2.51	<u>90.90</u>

Tableau IV-3. Vitesse de corrosion et efficacités inhibitrices η (%) de l'acier doux dans 1M HCl sans et avec addition de différentes concentrations de DPC-2 après 1h d'immersion à différentes températures.

Temp	Conc. (mol/l)	v (mg/cm ² .h)	η (%)
303	0	4.60	----
	5×10^{-5}	2.5	45.65
	7×10^{-4}	1.82	60.43
	1×10^{-4}	1.53	66.74
	1.6×10^{-4}	0.92	<u>80.00</u>
313	0	9.20	----
	5×10^{-5}	3.45	62.50
	7×10^{-4}	2.76	70.00
	1×10^{-4}	2.76	74.00
	1.6×10^{-4}	0.88	<u>90.43</u>
323	0	16.60	----
	5×10^{-5}	4.74	71.44
	7×10^{-4}	3.70	77.71
	1×10^{-4}	2.76	83.40
	1.6×10^{-4}	0.98	<u>94.10</u>
333	0	27.60	----
	5×10^{-5}	9.68	64.93
	7×10^{-4}	6.00	78.30
	1×10^{-4}	4.60	83.33
	1.6×10^{-4}	2.21	<u>92.00</u>

Les résultats affichés dans le tableau IV-2 et IV-3 montrent clairement que la vitesse de corrosion en absence d'inhibiteur croît de 4,60 mg / cm².h à 9,20 mg / cm².h, 16,60 mg / cm².h et 27,20 mg / cm².h à des températures de 303 K 313 K, 323 K et 333 K, respectivement, cela indique que l'augmentation de la température en milieu 1M HCl augmente fortement la dissolution du métal. Ces résultats montrent que la température

affecte les réactions électrochimiques impliquées dans le processus de corrosion. Par ailleurs, en présence d'inhibiteurs on remarque que l'augmentation de la concentration en inhibiteur DPC-1 et DPC-2 conduit à une diminution importante des valeurs de la vitesse de corrosion dans toutes les températures. L'efficacité inhibitrice de DPC-1 et DPC-2 est considérablement augmentée avec la température, notamment aux concentrations élevées.

Les valeurs du pouvoir inhibiteur trouvées pour DPC-1 (4×10^{-4} M) et DPC-2 ($1,6 \times 10^{-4}$ M) sont (84,56% à 303K, 92% à 323K, 90.30% à 323K, 90.90% à 333K) et (80% à 303K, 90.43% à 323K, 94.10% à 323K, 92.00% à 333K), respectivement. Ces résultats sont similaires à ceux obtenus en utilisant des inhibiteurs de type pyrazoles carbothioamides [6-14], cette attribution suggère une chimisorption (forte interaction) des pyrazoles DPC-1 et DPC-2 à l'interface de l'acier doux/solution acide [15, 16]. De plus, ces constatations illustrent la performance d'inhibition et la stabilité du film organique formé par les molécules de pyrazole sur la surface de l'acier aux températures utilisées [6]. Par conclusion, l'inhibiteur DPC-2 est plus efficace que DPC-1 à des températures élevées.

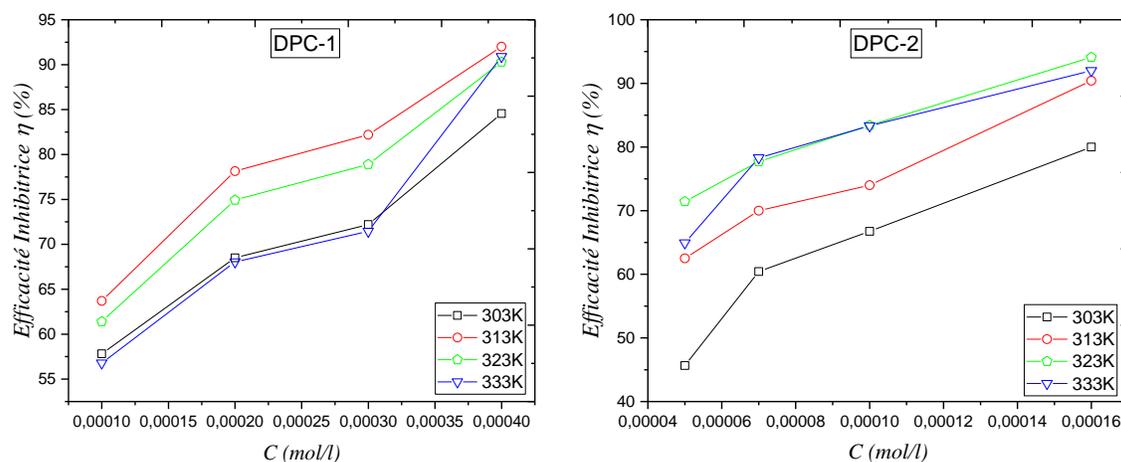


Figure IV-2. Évolution de l'efficacité inhibitrice ($\eta(\%)$) en fonctions de la concentration en inhibiteur DPC-1 et DPC-2 à différentes températures dans 1M HCl

IV-2-3. Etude cinétique des paramètres d'activation

Les paramètres d'activation du processus de corrosion ont été déterminés à partir des mesures gravimétriques à différentes températures. La vitesse de corrosion en fonction de la concentration est donnée selon l'équation d'Arrhénius [17] :

$$\ln v = \ln A - \frac{E_a}{RT} \quad (IV-1)$$

Où (E_a) est l'énergie d'activation, (R) est la constante des gaz parfaits, (A) est le facteur pré-exponentiel, (T) est la température absolue et (v_{corr}) est la vitesse de corrosion. La variation du logarithme de la vitesse de corrosion ($\ln(v)$) en fonction de l'inverse de la température ($1/T$) est donnée dans la figure IV-3 montre que la variation du $\ln(v) = f(1/T)$ est une droite linéaire dans toutes les concentrations en inhibiteurs DPC-1 et DPC-2.

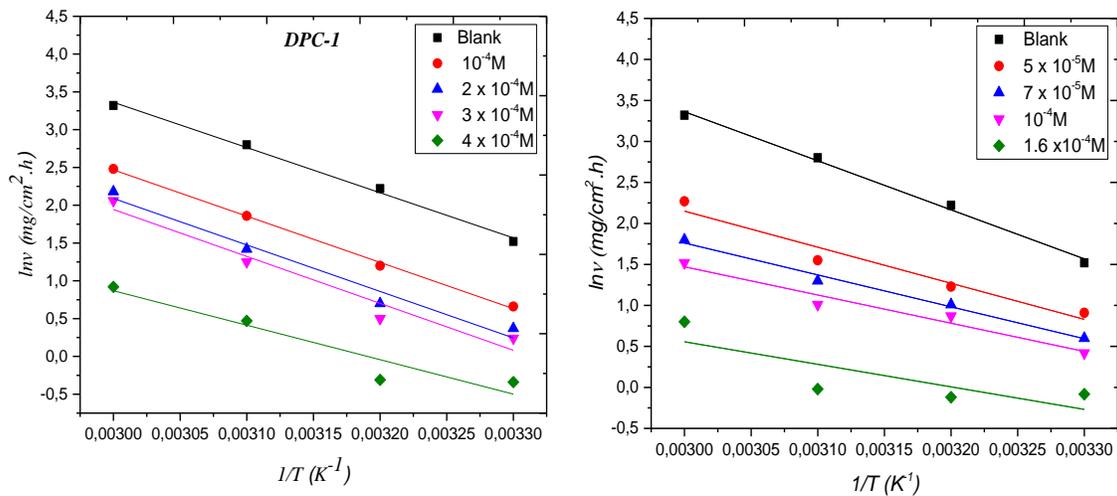


Figure IV-3. Diagramme d'Arrhenius de la vitesse moyenne de corrosion de l'acier dans 1M HCl en absence et en présence des différentes concentrations en DPC-1 et DPC-2

Les valeurs des énergies d'activation obtenues en absence et en présence des différentes concentrations de DPC-1 et DPC-2 à différentes températures sont regroupées dans le tableau IV-4.

Tableau IV-4. Paramètres d'activation de la dissolution de l'acier doux dans 1M HCl en absence et en présence de différentes concentrations de DPC-1 et DPC-2.

Inhibiteur	Conc (mol/l)	A	R²	E_a (kJ/mol)	ΔH_a (kJ/mol)	ΔS_a (kJ/mol)
Blanc	0	1.78×10^9	0.9977	49.72	46.64	41.90
DPC-1	1×10^{-4}	1.11×10^9	0.9992	50.88	48.05	38.74
	2×10^{-4}	0.80×10^9	0.9864	51.13	48.47	36.85
	3×10^{-4}	0.86×10^9	0.9787	51.63	49.00	37.17
	4×10^{-4}	0.21×10^9	0.9541	37.91	35.50	-12.15
DPC-2	1×10^{-5}	4.64×10^6	0.9761	36.60	33.75	-7.50
	7×10^{-5}	0.68×10^6	0.9951	32.34	29.60	-23.24
	1×10^{-4}	0.13×10^6	0.9803	28.60	26.35	-35.33
	1.6×10^{-4}	0.006×10^6	0.8569	22.85	20.28	-61.22

D'après les résultats listés dans le tableau IV-4, toutes les valeurs des coefficients de régression linéaire (R^2) sont proches de l'unité 1, ce qui indique la bonne de linéarité entre $\ln(v)$ et l'inverse de la température absolue ($1/T$) selon l'équation d'Arrhenius. En présence d'inhibiteur DPC-1 les valeurs de l'énergie d'activation des premières concentrations sont légèrement supérieures à celle de la valeur de la solution d'acide seule, ce qui indique que cette molécule s'adsorbe à la surface de l'acier doux par des interactions de nature électrostatiques, ce type de liaison est sensible à la température ce qui ne permet pas de lutter efficacement contre la corrosion quand la température augmente [4, 5]. Tandis que la valeur de l'énergie d'activation de la concentration optimale en DPC-1 et les valeurs de toutes les concentrations en DPC-2 sont plus faible par rapport à la valeur de la solution témoin (blanc), indiquant qu'in y a une forte adsorption et qui est souvent attribuée au processus de la chimisorption [6-13]. Nous pouvons également voir à partir du tableau IV-4, que les valeurs de l'énergie d'activation en présence de DPC-2 diminuent progressivement avec l'augmentation de la concentration, suggérant la stabilité de la

couche organique absorbée à l'interface métal/solution acide [18, 19]. En outre, l'enthalpie et l'entropie d'activation du processus d'adsorption sans et avec l'addition d'inhibiteurs DPC-1 et DPC-2 ont été calculées en utilisant la forme alternative de l'équation d'Arrhenius (2) [20, 21].

$$v = \frac{RT}{Nh} \exp\left(\frac{\Delta S_a}{R}\right) \exp\left(-\frac{\Delta H_a}{RT}\right) \quad (\text{IV-2})$$

Où (h) est la constante de Planck, (N) est la constante d'Avogadro, (ΔH_a) est l'enthalpie d'activation, (ΔS_a) l'entropie d'activation. La figure IV-4 illustre le tracé de $\ln(v/T)$ par rapport à l'inverse de la température absolue ($1/T$). Les valeurs de (ΔH_a) et (ΔS_a) données dans le tableau IV-4 ont été calculées à partir de la pente ($-\Delta H_a/R$) et de l'ordonnée à l'origine ($\ln(R/Nh) + \Delta S_a/R$), respectivement. Les signes positifs de toutes les valeurs (ΔH_a) obtenues en l'absence et en présence des pyrazoles montrent la nature endothermique de l'adsorption des molécules pyrazoliques sur l'acier doux dans 1M HCl [20]. Ce comportement a été souvent observé lorsque l'efficacité inhibitrice augmente avec la température, ce qui suggère que les interactions chimiques sont favorisées lors du processus d'adsorption des inhibiteurs [22, 23]. De plus, nous avons constaté que la présence de DPC-1 et DPC-2 fait diminuer les valeurs (ΔS_a) de 41,90 kJ/mol à une valeur inférieure (-12,15 kJ/mol et -61,22 kJ/mol) pour DPC-1 et DPC-2, respectivement. Les valeurs diminuées (ΔS_a) révèlent que le degré de désordre sur la surface en acier doux en présence des deux inhibiteurs diminue [24].

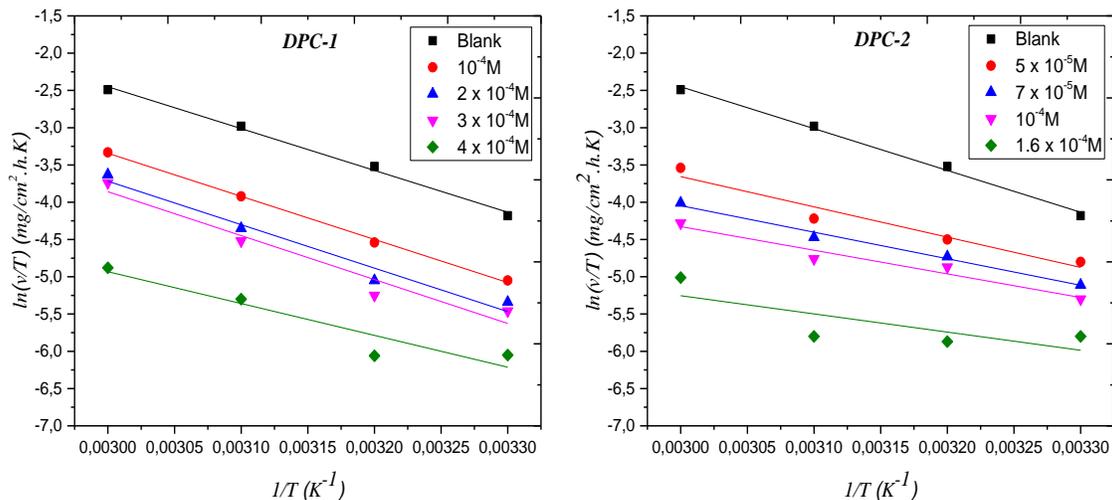


Figure IV-4. Tracés de l'état de transition pour l'acier doux en l'absence et en présence de différentes concentrations de DPC-1 et DPC-2

IV-2-4. Isotherme d'adsorption et paramètres thermodynamiques

Le processus d'adsorption des molécules organiques lors l'inhibition de la corrosion des métaux dans les solutions acides peut être envisagée par différents mécanismes ; soit par adsorption physique/électrostatique (physisorption), soit par adsorption chimique (chimisorption) ou bien la concurrence des deux mécanismes. Différentes isothermes d'adsorption comprenant Langmuir, Temkin, Flory-Huggins et Frumkin (figure III-11 et III-12) ont été testées afin de trouver l'isotherme convenable à l'adsorption de nos inhibiteurs sur la surface de l'acier sous étude.

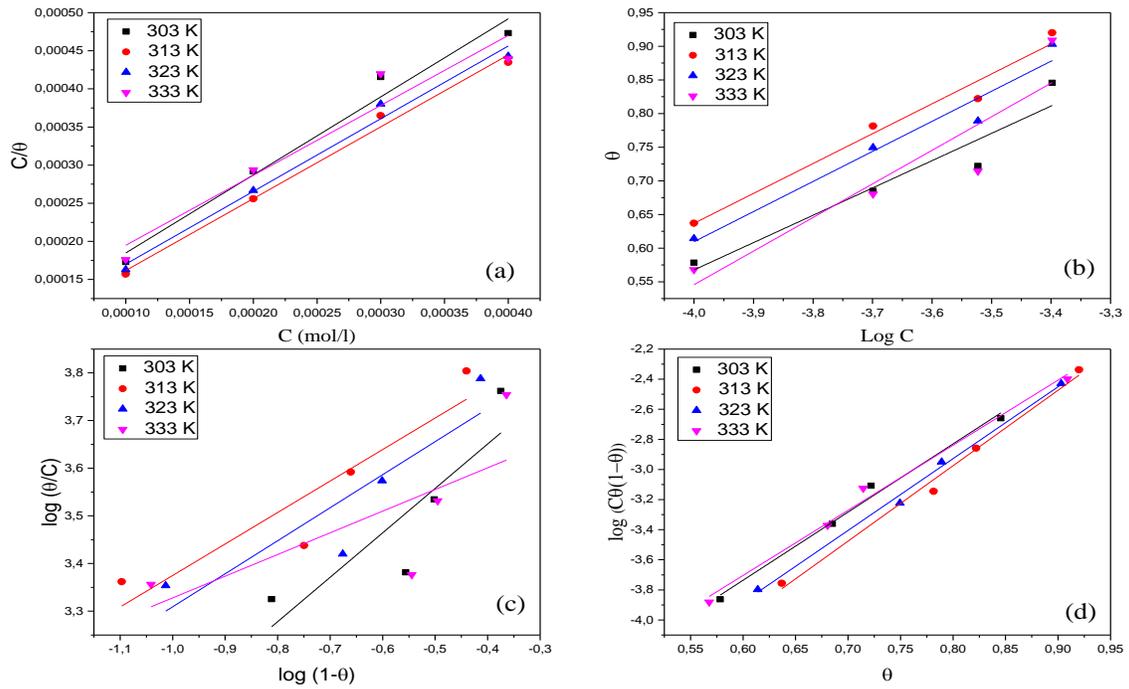


Figure IV-5. Model isotherme d'adsorption de DPC-1. (a) Langmuir, (b) Temkin, (c) Flory-Huggins et (d) Frumkin.

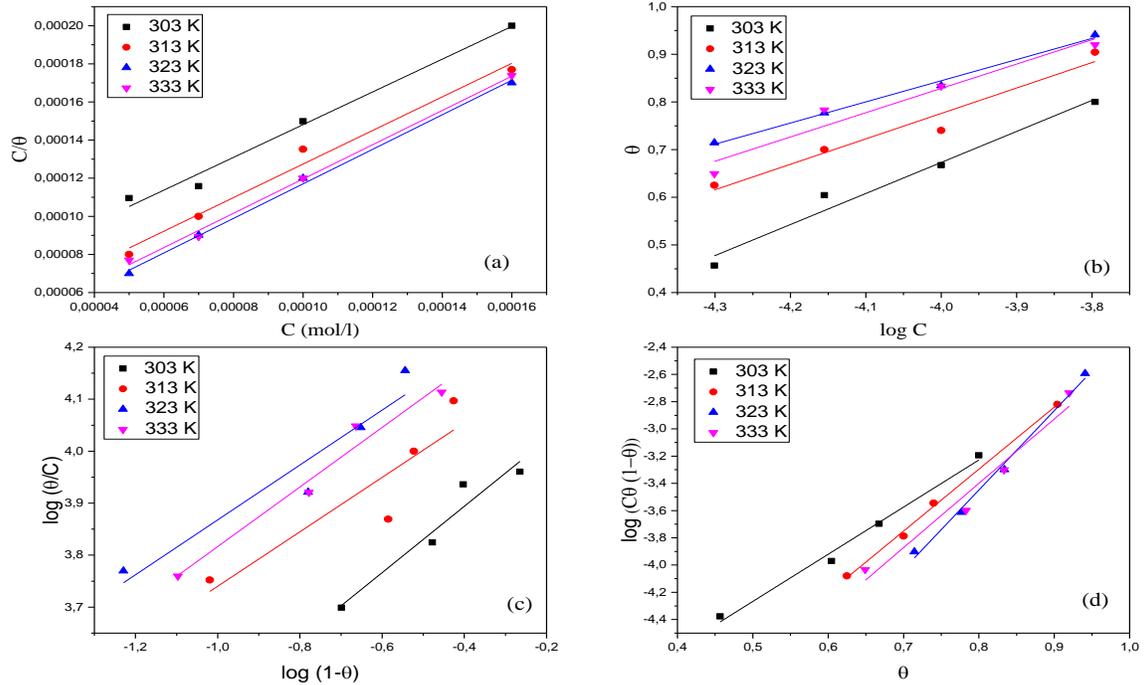


Figure IV-6. Model isotherme d'adsorption de DPC-2. (a) Langmuir, (b) Temkin, (c) Flory-Huggins et (d) Frumkin.

L'analyse des résultats de quatre isothermes adoptées pour l'adsorption de DPC-1 et DPC-2 sur la surface de l'acier doux en milieu 1M HCl à différentes température 303K, 313K, 323K et 333K. On constate que les courbes C_{inh}/θ en fonction de la concentration en inhibiteur C_{inh} étaient le meilleur model (Figure IV-5, IV-6(a)), ils présentent des droites avec des coefficients de corrélation linéaire (R^2) pratiquement proche de 1 (tableau IV-5), ainsi que toutes les valeurs des pentes sont voisines de l'unité. En conséquence, le processus d'adsorption de DPC-1 et DPC-2 obéit à l'isotherme d'adsorption de Langmuir [25]. L'équation de l'isotherme de Langmuir s'écrit :

$$\frac{C}{\theta} = \frac{1}{K} + C \quad (IV-3)$$

Où (C) la concentration en inhibiteur, (θ) est le taux de recouvrement, (K_{ads}) est la constante d'équilibre d'adsorption. Le tableau IV-5 montre également que les constantes d'équilibre d'adsorption (K_{ads}) en présence de DPC-2 sont plus élevées que celles obtenues dans le cas de la DPC-1, ce qui signifie que la DPC-2 est fortement adsorbée à la surface, donnant une meilleure efficacité d'inhibition en accord avec l'étude gravimétrique [26, 27].

Les paramètres thermodynamiques (tableau IV-5) tel que l'énergie libre standard d'adsorption (ΔG°_{ads}), enthalpie (ΔH°_{ads}) et entropie (ΔS°_{ads}) standard d'adsorption de DPC-1 et DPC-2 ont été calculés en utilisant l'isotherme d'adsorption de Langmuir décrite plus haut. Les valeurs de (ΔG°_{ads}), (ΔH°_{ads}) et (ΔS°_{ads}) ont été obtenus à partir des équations suivantes :

$$K_{ads} = \frac{1}{55.5} \exp\left(-\frac{\Delta G^{\circ}_{ads}}{RT}\right) \quad (IV-4)$$

$$\Delta G^{\circ}_{ads} = \Delta H^{\circ}_{ads} - T\Delta S^{\circ}_{ads} \quad (IV-5)$$

Où (R) est la constante des gaz parfait (8,314 J / K.mol), (T) la température absolue, 55,5 la valeur est la concentration molaire d'eau en solution [27].

Tableau IV-5. Paramètres thermodynamiques de l'adsorption de DPC-1 et DPC-2 sur la surface d'acier doux dans 1M HCl à différentes températures 303, 313, 323 et 333 K.

Inhibiteur	T (K)	R ²	La pente	K _{ads}	ΔG°_{ads} (kJ/mol)	ΔH°_{ads} (kJ/mol)	ΔS°_{ads} (J. K ⁻¹ /mol)
DPC-1	303	0.9885	1.024	1.21 × 10 ⁴	-33.80	-6.46	91.40
	313	0.9963	0.943	1.48 × 10 ⁴	-35.44		
	323	0.9935	0.921	1.33 × 10 ⁴	-36.30		
	333	0.9654	0.953	0.98 × 10 ⁴	-36.56		
DPC-2	303	0,9951	0,868	1,64.10 ⁴	-34,56	21,42	185,70
	313	0,9925	0,900	2,54.10 ⁴	-36,85		
	323	0,9988	0,906	3,78.10 ⁴	-39,10		
	333	0,9985	0,900	3,38.10 ⁵	-40,00		

Il est évident que toutes les valeurs obtenues (ΔG°_{ads}) sont de signe négatif, ce qui montre que l'inhibition de la corrosion de l'acier doux dans 1M HCl en présence d'inhibiteurs est un processus spontané [28]. Selon la littérature, des valeurs de (ΔG°_{ads}) autour de -20 kJ / mol ou moins négatives sont souvent associées au processus de physisorption, tandis qu'une valeur de (ΔG°_{ads}) proche de -40 kJ / mol ou plus négative est attribuée au mécanisme de chimisorption [29, 30]. Dans cette étude, les valeurs calculées de (ΔG°_{ads}) sont d'environ (-33,80 kJ / mol, -35,44 kJ / mol, -36,30 kJ / mol et -36,56 kJ / mol) et (-34,56 kJ / mol, -36,85 kJ / mol, -39,10 kJ / mol, -40,00 kJ / mol) pour DPC-1 et DPC-2, respectivement. Les résultats suggèrent que le processus d'adsorption des deux inhibiteurs sur la surface de l'acier doux est une adsorption physique et chimique (mixte) avec une prédominance remarquable de processus de chimisorption, notamment dans le cas du DPC-2. De plus, les valeurs de (ΔG°_{ads}) deviennent plus négatives avec l'augmentation des températures, ce qui confirme que le processus de chimisorption est favorisé aux températures élevées. Cet effet, augmente l'efficacité d'inhibition de DPC-1 et DPC-2 avec la température. Nous pouvons également voir dans le tableau IV-5, que les valeurs de (ΔG°_{ads}) pour DPC-2 sont plus faibles (plus négatives) que celles de DPC-1 pour toutes les concentrations utilisées, montrant que les molécules de DPC-2 sont fortement adsorbées sur la surface de l'acier doux.

Les paramètres thermodynamiques tels que (ΔH°_{ads}) et (ΔS°_{ads}) regroupés dans le tableau IV-5 ont été obtenus à partir des tracés (ΔG°_{ads}) en fonction de (T) indiqués dans la figure IV-7(a) et IV-7 (b) pour DPC-1 et DPC-2, respectivement. Comme le montre dans la figure IV-7 (a) et IV-7 (b) la variation de (ΔG°_{ads}) en fonction (T) sont des lignes droites avec des valeurs de pentes correspondent à (ΔH°_{ads}) et l'ordonnée à l'origine à (ΔS°_{ads}). La valeur négative de ($\Delta H^{\circ}_{ads} = -6,46$ kJ / mol) pour DPC-1 montre que l'adsorption de cette molécule est de nature exothermique, tandis que la valeur positive de ($\Delta H^{\circ}_{ads} = 21,42$ kJ / mol) pour DPC-2 indique que l'adsorption de DPC-2 sur l'acier est un processus endothermique, et attribué à la chimisorption. Les valeurs positives de (ΔS°_{ads}) pour les deux inhibiteurs sont dues à une adsorption désordonnée des molécules de pyrazole en remplaçant les molécules d'eau sur la surface de l'acier [31].

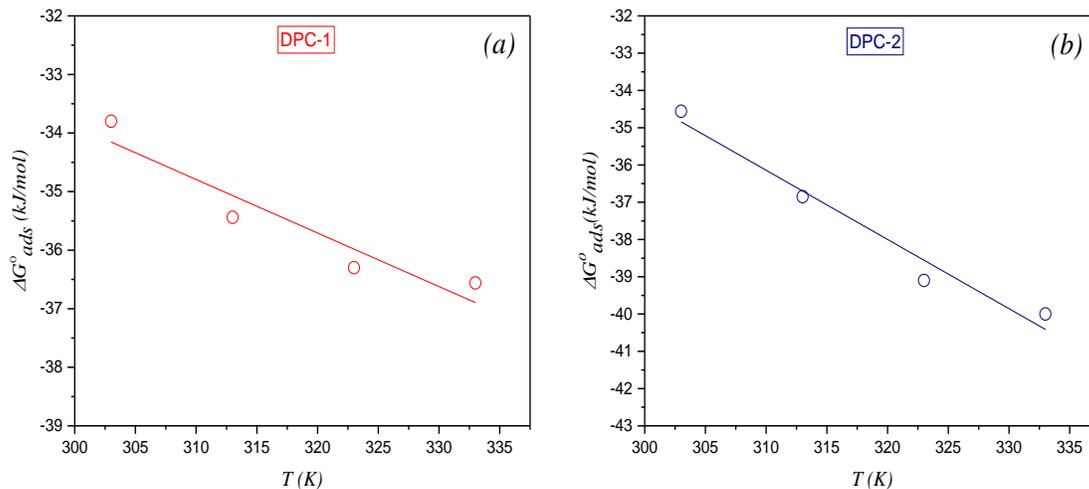


Figure IV-7. Vérification de diagramme de ΔG°_{ads} par rapport à T pour DPC-1 et DPC-2

IV-2-5. Etude électrochimique

La section suivante présente les résultats obtenus par les tests électrochimiques. L'objectif des tests effectués ci-dessous est de confirmer les résultats obtenus par la méthode de perte de poids.

IV-2-5-1. Mesure du potentiel libre OCP

Les courbes de polarisation et les courbes d'impédance électrochimiques nécessitent la connaissance du potentiel libre. Après différents essais, nous avons opté pour une immersion de l'échantillon pendant une durée de 30 minutes. Ce temps est suffisant pour obtenir une stabilisation satisfaisante du potentiel libre. Son évolution donne des informations sur les phénomènes qui se déroulent à l'interface métal/solution et indique la durée nécessaire pour atteindre le potentiel d'équilibre où les réactions anodique et cathodique sont à vitesses égales. La figure IV-8 présente l'évolution du potentiel libre en fonction du temps d'une électrode de travail en acier doux dans HCl 1M à 30°C.

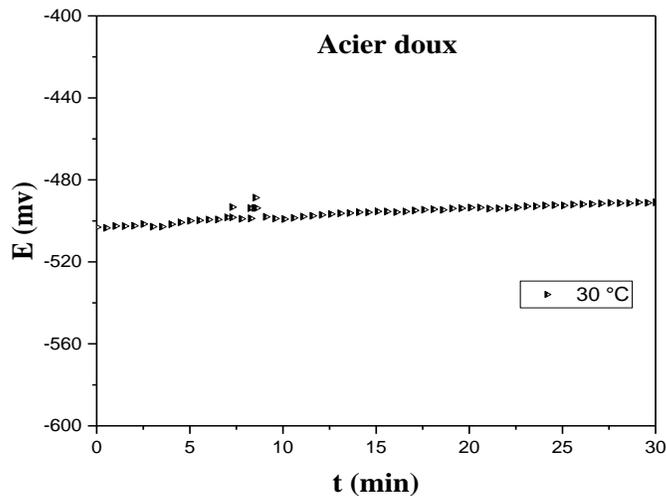


Figure IV-8. Evolution du potentiel libre en fonction du temps de l'acier doux dans HCl 1M à 30°C

Il est clair que le potentiel libre de l'acier doux dans HCl 1M à température de 30°C tend vers des valeurs électropositives et se stabilise après 10 mn à la valeur de -493 mV/ECS. Ce comportement est attribué à un anoblissement du potentiel et donc à une passivation du métal par une couche protectrice en contact de l'électrolyte.

La figure IV-9 présente l'évolution du potentiel libre en fonction du temps d'une électrode de travail en acier doux dans un milieu acide HCl 1M à différentes températures.

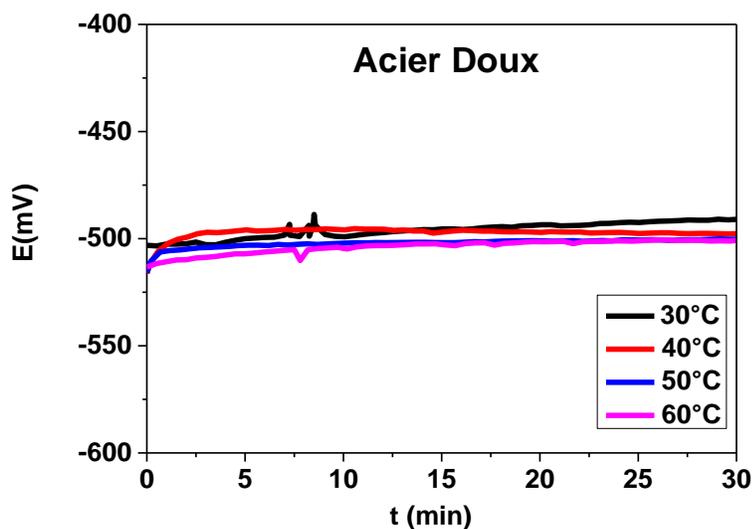


Figure IV-9. Suivi du potentiel en circuit ouvert de l'acier doux dans 1M HCl

L'allure des courbes d'évolution du potentiel libre à différentes températures montrent qu'avec l'augmentation de la température le potentiel tend vers des valeurs électro négatives. Cette évolution peut être attribuée à une dissolution continue du métal avec l'augmentation de la température.

IV-2-5-2. Les courbes de polarisation (mode potentiostatique)

Afin de mieux comprendre l'effet des inhibiteurs du pyrazole sur les réactions électrochimiques impliqués dans le processus de corrosion, comme la dissolution anodique de l'acier doux et la réduction cathodique, des mesures de polarisation potentiodynamique ont été effectuées en absence et en présence d'inhibiteurs du pyrazole. Le tracé de la courbe de polarisation a été effectué dans un domaine de potentiel correspond à $[-800 \text{ mV} \text{ à } -200 \text{ mV/ECS}]$, et nous avons opté à une vitesse de balayage égale à 30 mV/ min . Cette vitesse, nous permet d'obtenir une bonne reproductibilité des résultats sans masquer les phénomènes à étudier.

IV-3-5-2-1. Effet de la concentration

Les courbes de polarisation en absence et en présence de différentes concentrations d'inhibiteurs DPC-1 et DPC-2 à 30°C sont représentées dans les figures IV-10 et IV-11.

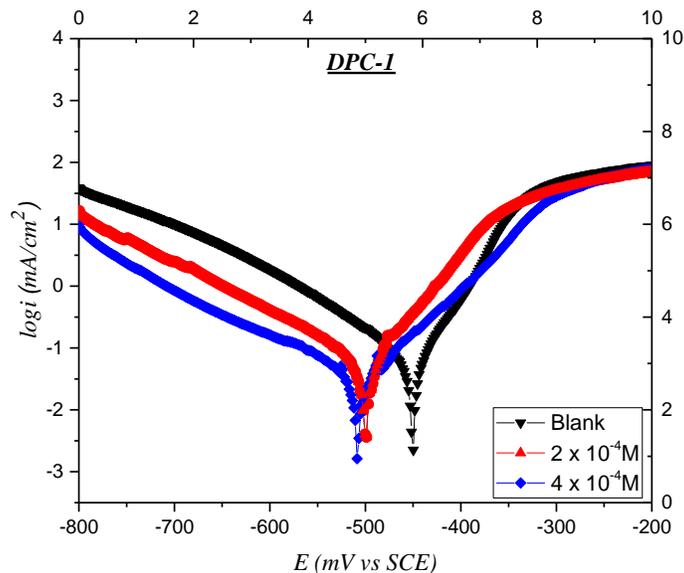


Figure IV-10. Courbes de polarisation de l'acier doux dans HCl 1M en différentes concentrations de DPC-1 à 30°C

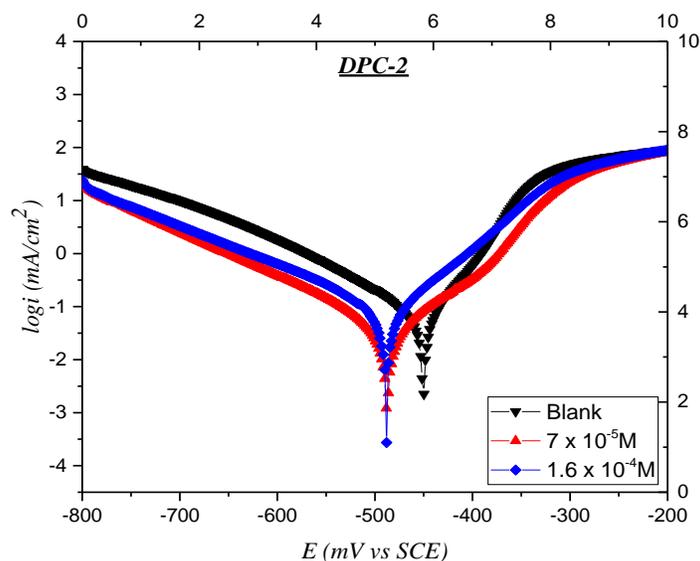


Figure IV-11. Courbes de polarisation de l'acier doux dans HCl 1M en différentes concentrations de DPC-2 à 30°C

Les figures *IV-10* et *IV-11* montre que l'ajout de différent concentrations d'inhibiteurs de pyrazole conduit à la diminution des densités de courant cathodique et anodique avec un déplacement remarquable des courbes cathodiques vers des potentiels plus négatifs, ce qui indique l'effet majeur des inhibiteurs sur la réduction des ions (H^+) au siège cathodique [32, 33]. Cela suggère que la DPC-1 et la DPC-2 sont toutes classées comme des inhibiteurs de type mixte avec une prédominance de l'efficacité cathodique [34].

Tableau IV-6. Paramètres caractéristiques relevés des courbes de polarisation linéaire de l'acier doux en absence et en présence de différentes concentrations de DPC-1 et DPC-2 à 303 K.

	<i>Conc</i> (mol/l)	<i>E_{corr}</i> (mV/ECS)	<i>I_{corr}</i> (μ A/cm ²)	β_a (mV/dec)	β_c (mV/dec)	η (%)
1M HCl	/	-450	45.78	44.20	74.70	-----
DPC-1	2×10^{-4}	-498	31.70	42.00	65.80	30.75
	4×10^{-4}	-507	8.15	40.10	61.10	82.19
DPC-2	7×10^{-5}	-488	20.54	46	56	55.13
	1.6×10^{-4}	-487	12.77	39	43	72.11

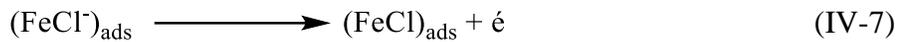
Les données du tableau IV-6 montrent que :

- ✓ Les densités de courant de corrosion sont diminuées au fur et mesure que la concentration des inhibiteurs augmente. La valeur de la densité de courant pour la solution acide ($45.78 \mu\text{A}/\text{cm}^2$) est diminuée en ajoutant les inhibiteurs DPC-1 ($8.15, 4 \times 10^{-4} \text{ M } \mu\text{A}/\text{cm}^2$) et DPC-2 ($12.77, 1.6 \times 10^{-4} \text{ M } \mu\text{A}/\text{cm}^2$).
- ✓ L'efficacité l'inhibitrice augmente avec l'augmentation de la concentration des inhibiteurs pour atteindre une valeur maximale de 82,19 % et 72,11 % pour la DPC-1 et la DPC-2, respectivement.
- ✓ Nous pouvons également voir que l'ajout d'inhibiteurs pyrazoles à la solution acide modifie le potentiel de corrosion vers des valeurs plus négatives et diminue la densité du courant de corrosion de l'acier doux, ce qui confirme la performance d'inhibition des pyrazoles synthétisés.
- ✓ Les valeurs des pentes de Tafel anodiques et cathodiques sont légèrement modifiées en présence des inhibiteurs DPC-1 et DPC-2, ce qui montre que l'ajout d'inhibiteurs retarde la dissolution de l'acier doux et réduit l'évolution de l'hydrogène sans affecter leurs mécanismes [35].

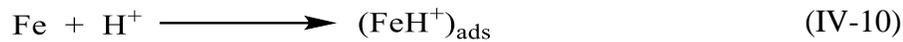
✓ L'inhibition de la corrosion de l'acier doux peut être due au blocage des sites anodiques et cathodiques de la réaction de corrosion sur la surface de l'acier par les molécules de pyrazole formant un film organique qui limite l'attaque de la solution agressive de HCl.

✓ La corrosion de l'acier doux dans une solution de HCl peut être expliquée en termes d'équations chimiques comme suit [36, 37] :

❖ La réaction de dissolution anodique de l'acier dans la solution d'acide chlorhydrique :



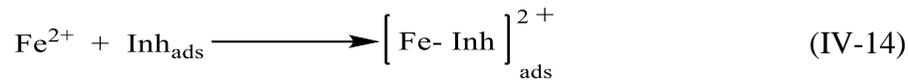
❖ La réduction cathodique de H^+ en H_2 peut être représentée comme :



❖ Il est admis que le processus d'adsorption des molécules d'inhibiteurs à la surface de l'acier doux s'effectue en remplaçant les molécules d'eau de la surface du métal.



❖ Les molécules de l'inhibiteur peuvent se coordonner avec les atomes de fer Fe^{2+} générés pour former complexe métal-inhibiteur, selon l'équation (16). De plus, la présence de l'anion chlorure (Cl^-) à l'interface métal/solution augmente l'adsorption du complexe positif selon les interactions électrostatiques [38].



IV-2-5-2-2. Effet de la température

En général, la température a un effet important sur les phénomènes de corrosion, la vitesse de corrosion augmente lorsque la température d'essai augmente, et cette augmentation de la température induit des changements sur l'action des inhibiteurs [39].

Les courbes de polarisation sont obtenues, en absence et en présence de 4×10^{-4} (M) pour DPC-1 et 1.6×10^{-4} (M) pour DPC-2 dont la gamme de température citée ci-dessus et sont illustrées par les figures IV-12, IV-13 et IV-14.

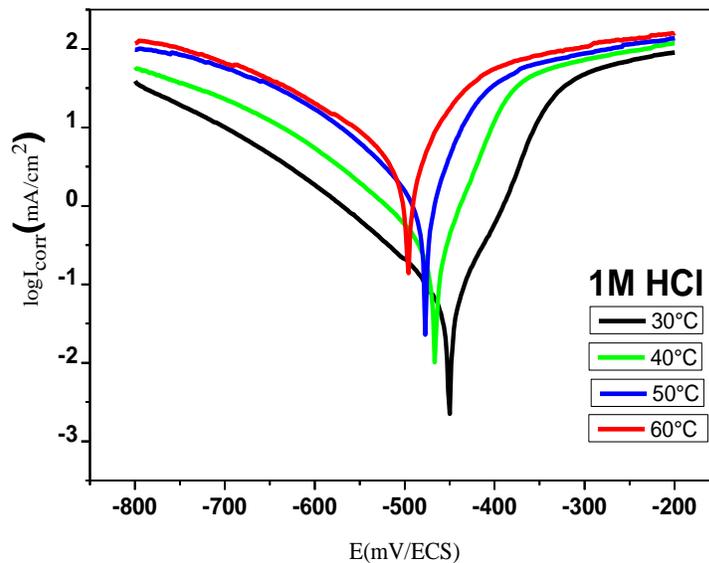


Figure IV-12. Courbe de polarisation à différentes températures relatives au comportement de l'acier doux dans HCl 1M

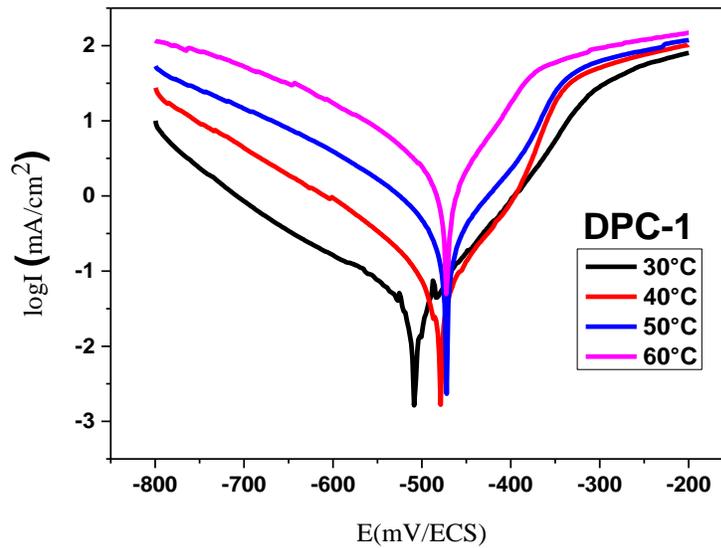


Figure IV-13. Courbe de polarisation à différentes températures relatives au comportement de l'acier doux en présence de 4×10^{-4} de DPC-1

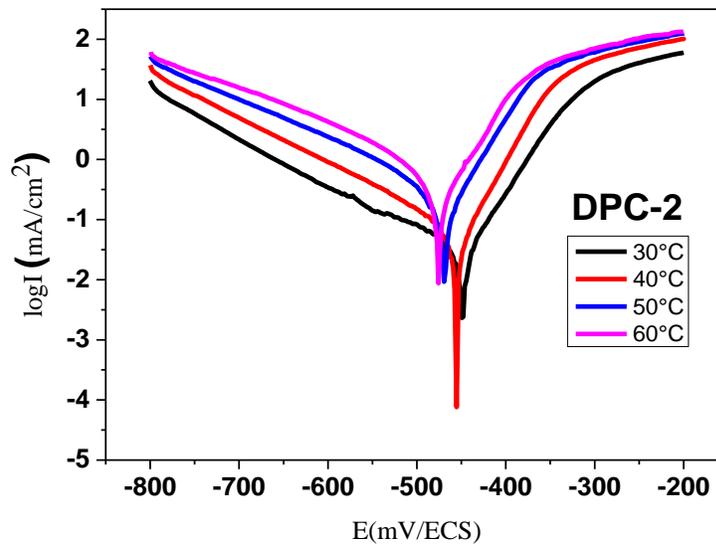


Figure IV-14. Courbe de polarisation à différentes températures relatives au comportement de l'acier doux en présence de $1,6 \times 10^{-4}$ M de DPC-2

D'après les figures ci-dessus on remarque que lorsque la température augmente, le potentiel de corrosion des courbes de polarisation en absence et en présence de DPC-2 se

déplace globalement vers des valeurs électronégatives (cathodiques). Alors que l'inhibiteur DPC-1 déplace le potentiel de corrosion vers des valeurs électropositives (anodiques).

Tableau IV-7. Paramètres électrochimiques obtenus par polarisation linéaire de l'acier doux sans et avec la concentration optimal en DPC-1 et DPC-2

T (K)		E_{corr} (mV/ECS)	I_{corr} ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	β_a (mV/dec)	β_c (mV/dec)	η (%)
303	1M HCl	-450	45,78	44	75	-----
	DPC-1	-507	8,262	23	22,9	83,19
	DPC-2	-487	12,770	39	43	72,11
313	1M HCl	-465	136,41	32	55	-----
	DPC-1	-479	22,733	31,8	41,9	83,33
	DPC-2	-455	25,230	33	47	81,50
323	1M HCl	-478	564,43	48	56	-----
	DPC-1	-472	151,53	53,4	58	73,15
	DPC-2	-469	82,01	37	49	85,47
333	1M HCl	-495	1908,82	45	78	-----
	DPC-1	-470	758,977	48,2	56,2	60,23
	DPC-2	-475	151,64	41	47	92,05

Au vu des résultats du tableau IV-7, on peut constater que :

- ✓ L'évolution des densités de corrosion dans la solution corrosive HCl 1M présente une croissance régulièrement et rapide de 45.78 à 1908.82 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ (soit quarante fois) lorsque la température augmente de 303 à 333 K, cela confirme une dissolution métallique croissante avec l'augmentation de la température.
- ✓ En présence de la concentration optimale en d'inhibiteurs de DPC-1 et DPC-2 les densités de courant de corrosion diminuent par rapport à leurs valeurs qu'en absence d'inhibiteurs, mais elles s'augmentent systématiquement lorsque la température augmente de 303 à 333 K.

- ✓ D'une manière générale l'augmentation des densités de courants de corrosion avec la température confirme l'augmentation de cinétique de corrosion de l'acier doux. Ainsi l'élévation de ce dernier gênerait le processus d'adsorption de ces molécules et donc une faible interaction entre la surface du métal et les molécules.
- ✓ On remarque aussi qu'à des hautes températures le pouvoir d'inhibiteur de DPC-2 est plus efficace que le pouvoir d'inhibiteur de DPC-1.
- ✓ Ces résultats indiquent la prédominance de mécanisme de la chimisorption des inhibiteurs sur la surface de l'acier doux.

IV-2-5-3. La spectroscopie d'impédance électrochimique

L'étude du comportement électrochimique de la corrosion de l'acier en milieu chlorhydrique 1M en présence de différentes concentrations de DPC-1 et DPC-2 et à différentes températures a été mis en réalisation. Les résultats obtenus à l'aide de cette technique sont représentés sous forme de diagrammes de Nyquist. Ils avèrent que les diagrammes d'impédance obtenus ne sont pas des demi-cercles parfaits, et cela est attribué à la dispersion de la fréquence de l'impédance inter-faciale [40], due à l'hétérogénéité de la surface de l'électrode. Cette hétérogénéité peut résulter de la rugosité, des impuretés, des dislocations, de l'adsorption de l'inhibiteur et de la formation de couches poreuses [41]. L'amplitude de la tension sinusoïdale appliquée au potentiel d'abandon est de 5 mV, à des fréquences comprises entre 100 KHz à 10 mHz, avec 10 points par décade.

IV-2-5-3-1. Effet de la concentration

Les diagrammes d'impédance dans la représentation de Nyquist pour l'effet de la concentration sur la corrosion de l'acier doux sont présentés dans les figures IV-15 et IV-16. Les paramètres calculés à partir des spectres obtenus sont présentés dans le tableau IV-8.

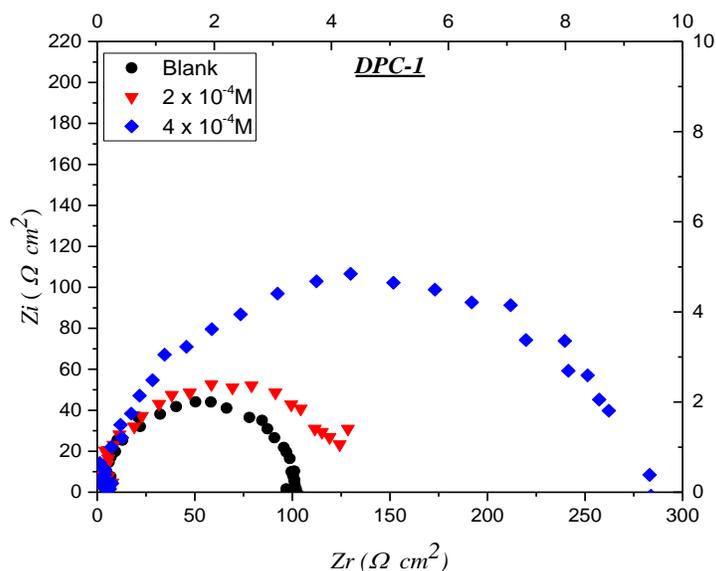


Figure IV-15. Courbes d'impédances électrochimiques de l'acier doux à 30°C en absence et en présence de DPC-1

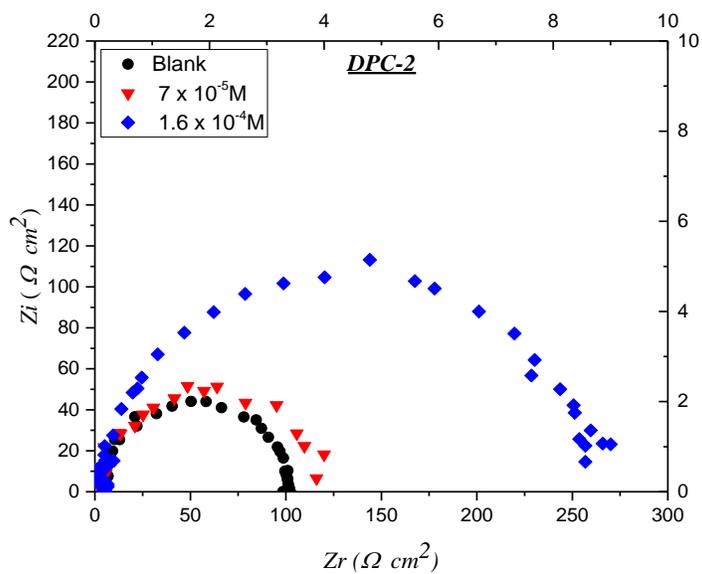


Figure IV-16. Courbes d'impédances électrochimiques de l'acier doux à 30°C en absence et en présence de DPC-2

Il est clair que les spectres d'impédance sont donnés sous forme de demi-cercle pour chaque concentration de DPC-1 et DPC-2 de pyrazole, ce qui indique que le processus de corrosion de l'acier doux dans le HCl 1 M est contrôlé par le mécanisme de transfert de

charge et que la présence d'inhibiteurs de pyrazole n'affecte pas le mécanisme de corrosion de l'acier dans la solution acide [42]. Cependant, la boucle capacitive des deux inhibiteurs n'est pas parfaite en raison de la dispersion des fréquences due à l'hétérogénéité de la surface de l'électrode résultant de la rugosité, des produits de corrosion et de l'adsorption des inhibiteurs [43].

Tableau IV-8. Paramètres électrochimiques obtenus par spectroscopie d'impédance électrochimique de l'acier doux en absence et en présence de différentes concentrations de DPC-1 et DPC-2.

	Conc(mol/l)	R ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	C_{dl} ($\mu\text{F}/\text{cm}^2$)	n	η (%)
1M HCl		99.16	157	0.93	----
DPC-1	2×10^{-4}	136.40	116	0.87	27.30
	4×10^{-4}	275.10	94.9	0.87	63.95
DPC-2	7×10^{-5}	132.30	210	0.84	25.04
	1.6×10^{-4}	258.80	183	0.88	61.68

Comme indiqué dans le tableau IV-8 :

- ✓ Les valeurs de résistance au transfert de charge augmentent avec l'augmentation de la concentration en DPC-1 et DPC-2, tandis que les valeurs (C_{dl}) diminuent avec la présence de pyrazole dans la solution corrosive HCl 1 M par rapport à celles en l'absence d'inhibiteurs [6].
- ✓ En effet, l'ajout de pyrazoles augmente le diamètre du demi-cercle par rapport à celui de la solution témoin [44].
- ✓ L'adsorption des molécules d'inhibiteurs réduit considérablement la capacité de la double couche, augmentant ainsi l'efficacité de l'inhibition pour atteindre 64 % et 61 % pour le DPC-1 et le DPC-2, respectivement. Ce comportement est souvent associé à l'adsorption progressive des molécules d'inhibiteurs remplaçant les molécules d'eau de la surface de l'électrode [45].
- ✓ Les résultats sont en bon accord avec ceux obtenus par les mesures de perte de poids, qui confirment l'efficacité de cette famille de composés hétérocycliques en solution HCl 1

M. La formation d'un film organique augmente l'épaisseur de la double couche électrique et diminue la capacité selon l'équation de Halmhotz [46].

$$C_{dl} = \frac{\varepsilon^{\circ} \varepsilon S}{d} \quad (\text{IV-15})$$

Où (S) surface de l'électrode, (ε°) permittivité de l'air, (ε) constante diélectrique locale et (d) épaisseur du film.

- ✓ Le tableau IV-8 montre également que les valeurs (n) en présence de DPC-1 (0.87, 0.87) et de DPC-2 (0.84, 0.88) sont inférieures à celles de la solution non inhibée (0.93), ce qui indique l'augmentation de l'hétérogénéité de la surface de l'acier résultante de la présence des dépôts organiques formés à partir de l'adsorption des molécules inhibitrices [6, 14].
- ✓ Les spectres d'impédances électrochimiques de l'acier doux dans le HCl 1 M peuvent être simulés sous forme de circuit équivalent (figure IV-17).

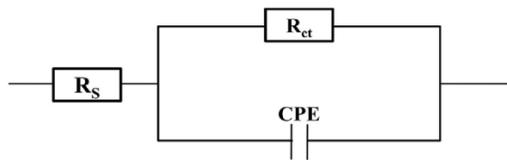


Figure IV-17. Circuit équivalent des spectres d'impédance obtenus pour les pyrazoles dans 1 M HCl.

IV-2-5-3-2. Effet de la température

Les diagrammes d'impédance dans la représentation de Nyquist pour l'effet de la température sur la corrosion de l'acier doux sont présentés dans la figure IV-18, IV-19 et IV-20.

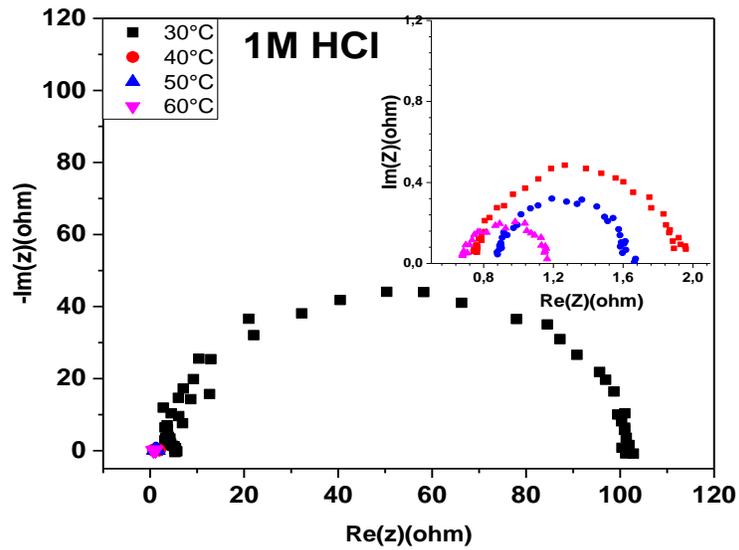


Figure IV-18. Diagramme de Nyquist de l'acier doux obtenu à différentes températures dans HCl 1M.

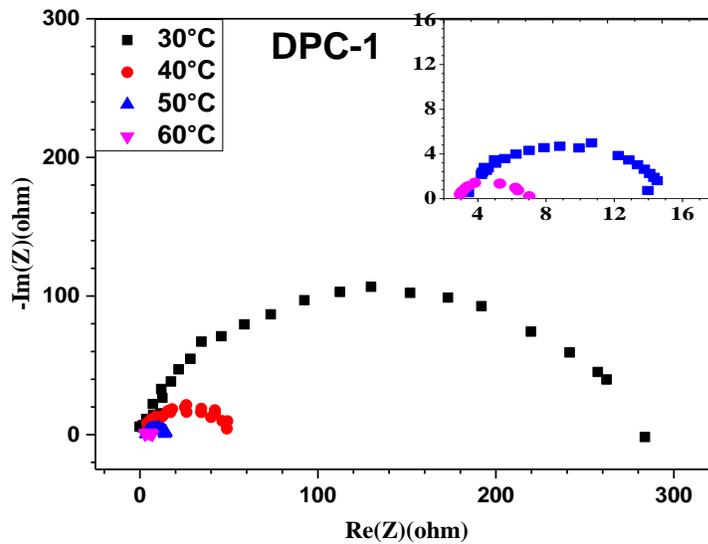


Figure VI-19. Diagramme de Nyquist de l'acier doux obtenu à différentes températures en présence de 4×10^{-4} de DPC-1.

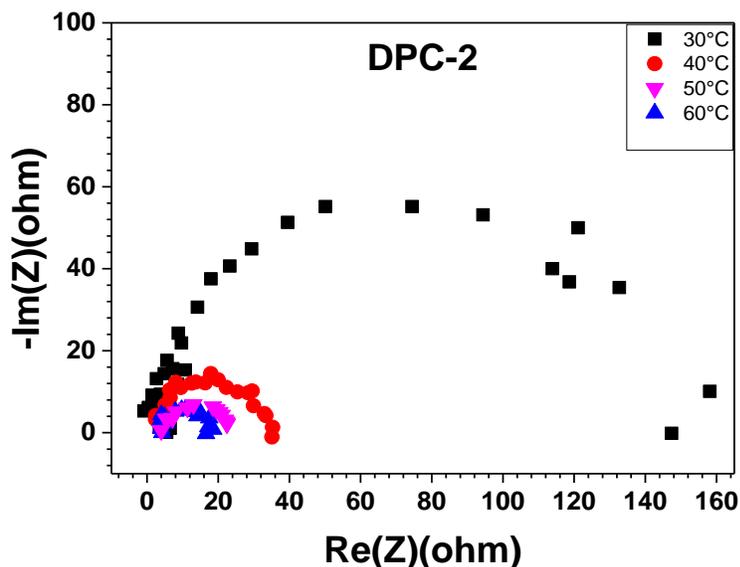


Figure VI-20. Diagramme de Nyquist de l'acier doux obtenu à différentes températures en présence de $1,6 \times 10^{-4}$ de DPC-2

Tous les diagrammes d'impédance présentés dans les figures *IV-18*, *IV-19* et *IV-20* ont la même allure quel que soit la température, les tailles des boucles capacitives augmente au fur et mesure la température augmente de 303 à 333 K. Les paramètres électrochimiques relatifs calculés à partir du circuit électrique équivalent modélisant les spectres obtenus sont regroupés dans le tableau *IV-9*.

Tableau VI-9. Paramètres électrochimiques obtenus par spectroscopie d'impédance électrochimique de l'acier doux en différentes température sans et avec la concentration optimal en DPC-1 et DPC-2.

$T(^{\circ}C)$		R (ohm)	C_{dl} ($\mu F/cm^2$)	n	η (%)
303	1M HCl	99,16	157	0,93	-----
	DPC-1	275,10	94,9	0,87	63,95
	DPC-2	258,8	183	0,88	61,68
313	1M HCl	1,22	2796	0,82	-----
	DPC-1	45,24	311	0,86	97,31
	DPC-2	39,38	132,3	0,96	96,91

323	1M HCl	0,81	3624	0,83	-----
	DPC-1	12,06	568	0,85	93,31
	DPC-2	15,14	458	0,85	94,50
333	1M HCl	0,52	4317	0,82	-----
	DPC-1	4,149	792,3	0,88	87,56
	DPC-2	14,68	536,3	0,82	96,59

L'étude de l'influence de la température sur le comportement de l'acier doux dans HCl 1M a montré que l'augmentation de cette dernière provoque une augmentation régulière de la valeur de C_{dl} s'accompagne à une diminution de transfert de charge R . Ainsi une nette diminution est relevée lorsque la température augmente, presque dix fois lorsque la température augmente de 303 à 333 K. Ceci implique que la température a un effet remarquable sur la cinétique générale du processus de corrosion. Tandis que l'ajout d'inhibiteurs DPC-1 et DPC-2 fait diminuer systématiquement la valeur de C_{dl} et fait augmenter la résistance de transfert de charge R par rapport à sa valeur qu'en absence d'inhibiteurs. Cela confirme la formation d'une barrière à l'interface métal/1M HCl solution. Les résultats montrent ainsi que le pouvoir d'inhibiteur de DPC-2 augmente avec l'augmentation de la température.

VI-2-6. Analyse de surface par MEB

Analyse de la surface de l'acier sans et avec inhibiteurs de pyrazole a été réalisée à l'aide de la microscopie électronique à balayage MEB dans le but d'observer la présence du film protecteur formé par l'adsorption des molécules de DPC-1 et DPC-2 sur la surface de l'acier doux. Les figures IV-21, IV-22 et IV-23 présentent la morphologie de la surface de l'acier doux dans le HCl 1 M en absence et en présence de DPC-1 et DPC-2, respectivement. Ces observations ont été réalisées après 24h d'immersion dans la solution acide chlorhydrique 1M. On remarque qu'en absence des inhibiteurs (figure IV-21), la rugosité de la surface de l'acier doux est très élevée ce qui suggère que la surface de l'acier a subi un attaque agressive du milieu acide conduisant à la corrosion de l'acier dans la HCl. Cependant, en présence de DPC-1 et DPC-2 (figure IV-22 et IV-23), les morphologies de la surface sont considérablement changées par l'apparition d'un dépôt blanc qui peut être attribué à la formation d'un film barrière à l'interface Métal/Solution acide dont il protège

la surface métallique contre l'attaque des espèces corrosif [47]. En outre, les figure IV-22 et IV-23 indique que le dépôt formé par la molécule de DPC-2 est plus important que celle formé de DPC-1, suggérant la performance de DPC-2 dans le HCl 1M.

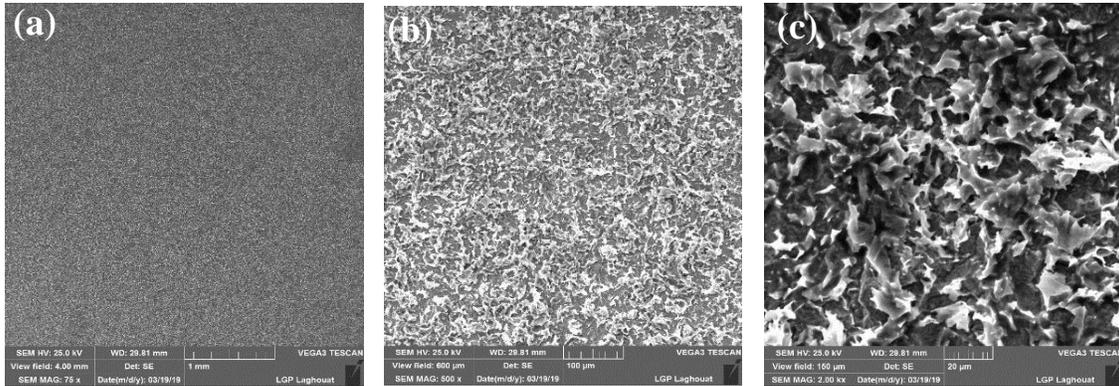


Figure VI-21. Les différents agrandissements X75 (a), X500(b), X2000(c) du Micrographie (MEB) de la surface d'acier doux après 24h d'immersion dans HCl 1M

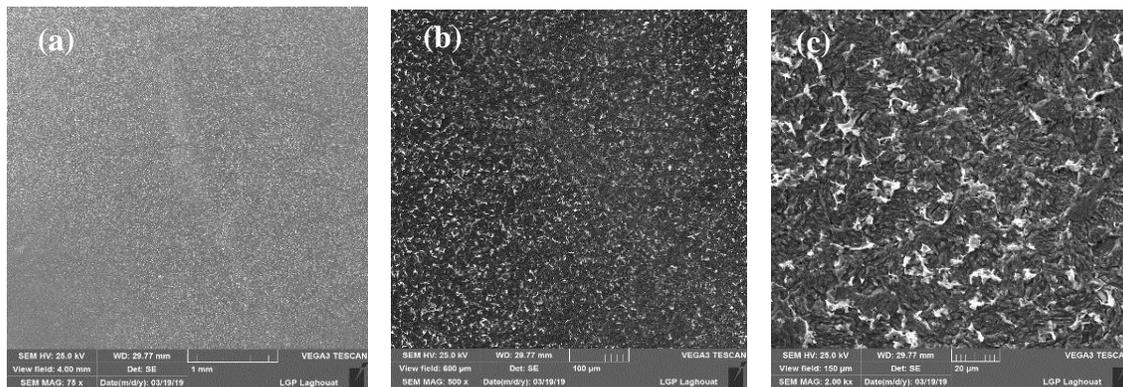


Figure VI-22. Les différents agrandissements X75 (a) ,X500 (b), X2000 (c) du Micrographie(MEB) de la surface d'acier doux après 24h d'immersion dans le HCl 1M + 4×10^{-4} M DPC-1 à T=30°C

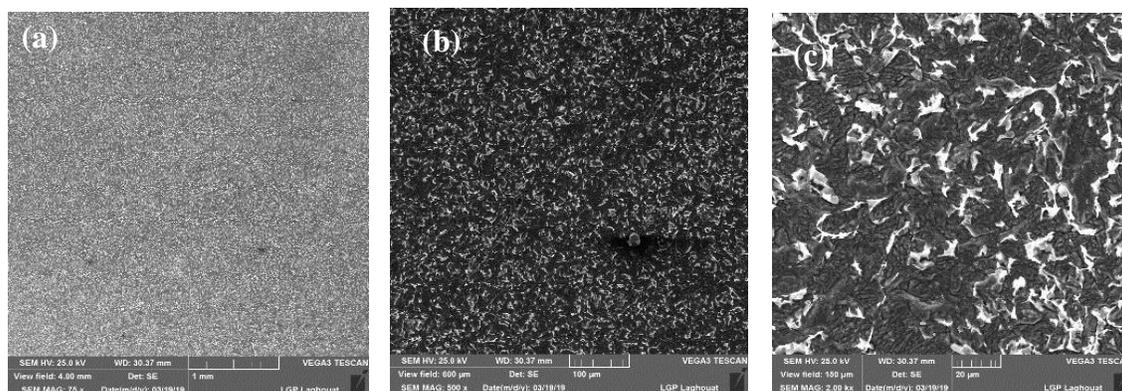


Figure VI-23. Les différents agrandissements X75 (a), X500(b), X2000 (c) du Micrographie (MEB) de la surface d'acier doux après 24h d'immersion dans le HCl 1M + 1.6×10^{-4} M DPC-2 à T=30°C

VI-2-7. Analyses spectroscopiques

VI-2-7-1. Analyses par spectroscopie FT-IR

La spectroscopie IR est souvent réalisée pour déterminer le type d'adsorption des inhibiteurs sur la surface de l'acier et afin de savoir les atomes ou groupes d'atomes impliqués dans le processus d'adsorption des molécules organiques lors de l'inhibition de la corrosion des métaux et alliages en milieu acide. Dans notre cas l'analyse par FT-IR a été réalisée sur des échantillons d'inhibiteurs pur et leurs films adsorbés sur la surface de l'acier après 24h d'immersion dans HCl 1M à 30°C. En générale, le spectre de ces composés montre la présence de certaines bandes caractéristiques (figure IV-24) tel que la bande autour de 3469.31 cm^{-1} attribuée à la liaison (N-H) de l'entité carboxamide ($-\text{CONH}_2$) et la bande vers $1673.91\text{-}1688.37 \text{ cm}^{-1}$ du carbonyle de la fonction amide ($-\text{CONH}_2$) [11]. Cependant, le nombre inférieure de cette bande confirme que ces molécules de pyrazole se présentent sous deux formes tautomères résultante du déplacement du proton (H^+) entre ($-\text{C}=\text{O}$) et ($-\text{NH}_2$) dans le substituant carboxamide. En outre, le spectre de DPC-1 et DPC-2 purs montrent d'autres bandes à $2886.92\text{-}2911.02 \text{ cm}^{-1}$ correspondant aux (C-H) aliphatiques du groupe méthyle ($-\text{CH}_3$) de l'entité diméthylamino ($-\text{N}(\text{CH}_3)_2$), bandes vers $1525.42\text{-}1569.77 \text{ cm}^{-1}$ du (C=C) aromatique, et la bande située à $1345.11\text{-}1365.35 \text{ cm}^{-1}$ est associée à ($-\text{C}=\text{N}$) du cycle pyrazolique. Le spectre du film formé par DPC-1 et DPC-2 sur la surface de l'acier montre un changement important des bandes d'absorption des groupes fonctionnels des pyrazoles. Nous pouvons clairement observer que l'intensité de

la plupart des bandes est considérablement réduite par rapport aux spectres de DPC-1 et DPC-2 purs ; par exemple le nombre d'ondes des bandes situées à $1673.91-1688.37\text{ cm}^{-1}$ et à $1525.42-1569.77\text{ cm}^{-1}$ est diminué, ce qui suggère que les groupes fonctionnels tel que les substituants aryliques, le cycle pyrazole et l'entité carboxamide adsorbés dans ces régions sont fortement impliqués dans l'adsorption des molécules DPC-1 et DPC-2 sur la surface de l'acier à travers le processus donneur-accepteur. Les spectres montrent aussi la disparition totale des bandes observées entre $2800-3100\text{ cm}^{-1}$ associés aux (C-H) aliphatiques et aromatiques et celle située à $3461.6-3469.31\text{ cm}^{-1}$ de l'amide (-N-H), indiquant la participation de ces atomes et groupes d'atomes dans les interactions chimique avec l'acier. La large bande observée à 3400 cm^{-1} est due l'absorption du groupe hydroxyle (OH) de la molécule d'eau du film organique hydraté.

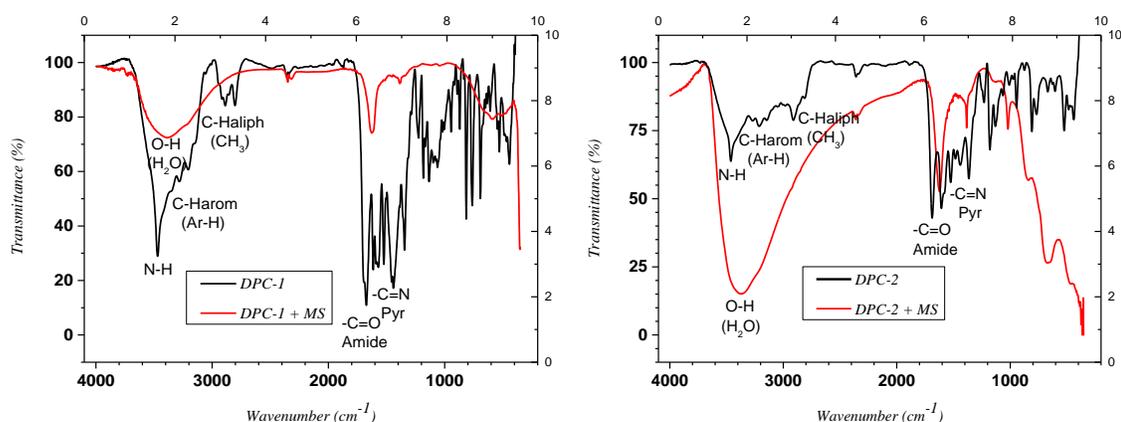


Figure VI-24. Spectres FT-IR de DPC-1 et DPC-2 purs et leurs films adsorbés sur la surface MS après 24 heures d'immersion dans une solution de HCl 1 M

VI-2-7-2. Analyses par spectroscopie UV-visible

La spectroscopie UV-visible a été effectuée afin d'obtenir plus d'information sur la nature des interactions établies entre les molécules de pyrazoles et la surface de l'acier. La figure IV-25 montre le spectre UV-visible de la solution acide de DPC-1 et DPC-2 avant et après 24h d'immersion d'acier doux, le spectre des deux inhibiteurs de pyrazole indique des bandes d'absorption entre 200 nm et 350 nm attribuées aux transitions $n-\pi^*$ et $\pi-\pi^*$, respectivement. Le spectre UV-visible après immersion de l'acier dans la solution acide de DPC-1 révèle deux bandes distinctes centrées à 251.76 nm et 296.78 avec une diminution

significative de l'absorbance. Le spectre de DPC-2 montre également deux bandes centrées à 294.11 nm et 355.76 nm, tandis que la faible bande située autour de 250 nm et complètement disparaître dans le spectre de DPC-2 après immersion. Les résultats obtenus à partir des spectres UV-visible des inhibiteurs avant et après immersion montrent que les substituants aromatiques, le cycle pyrazole et l'entité carboxamide sont principalement impliqués dans l'adsorption des inhibiteurs sur la surface de l'acier, suggère que les molécules de pyrazole peuvent former un complexe avec les atomes de fer selon mécanisme donneur-accepteur, confirmant l'adsorption chimique de DPC-1 et DPC-2 sur la surface du métal comme le montre les résultats thermodynamiques et l'isotherme d'adsorption.

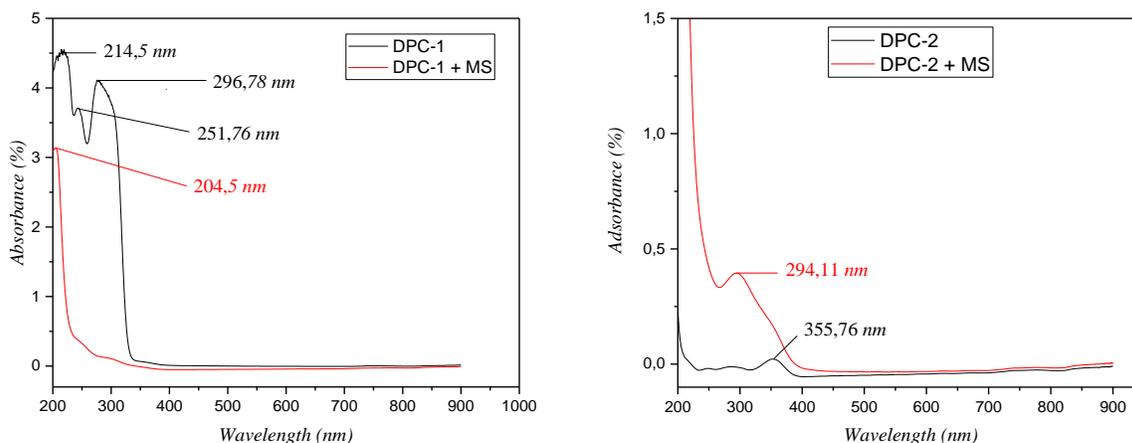


Figure VI-25. Spectre UV-visible des solutions acides des inhibiteurs DPC-1 et DPC-2 avant et après immersion d'acier doux

VI-2-8. Mécanisme d'inhibition

Le mécanisme proposé dans la figure IV-26 ci-dessous pour l'inhibition de la corrosion de l'acier doux dans 1M HCl en présence de DPC-1 et DPC-2 se traduit par deux processus, processus de chimisorption qui est le résultat du partage d'électrons des systèmes conjugués ; des hétéroatomes, les électrons (π), le cycle pyrazole ainsi que l'entité carboxamide ($-\text{CONH}_2$) avec l'orbitale (d) vacante du fer pour établir des liaisons fortes de coordination. L'adsorption physique est favorisée par la présence de molécules de pyrazole

chargées positivement, qui peuvent facilement s'adsorber à travers l'effet synergique des ions chlorure (Cl^-) auxquelles sont adsorbés à l'interface de l'électrode. [13].

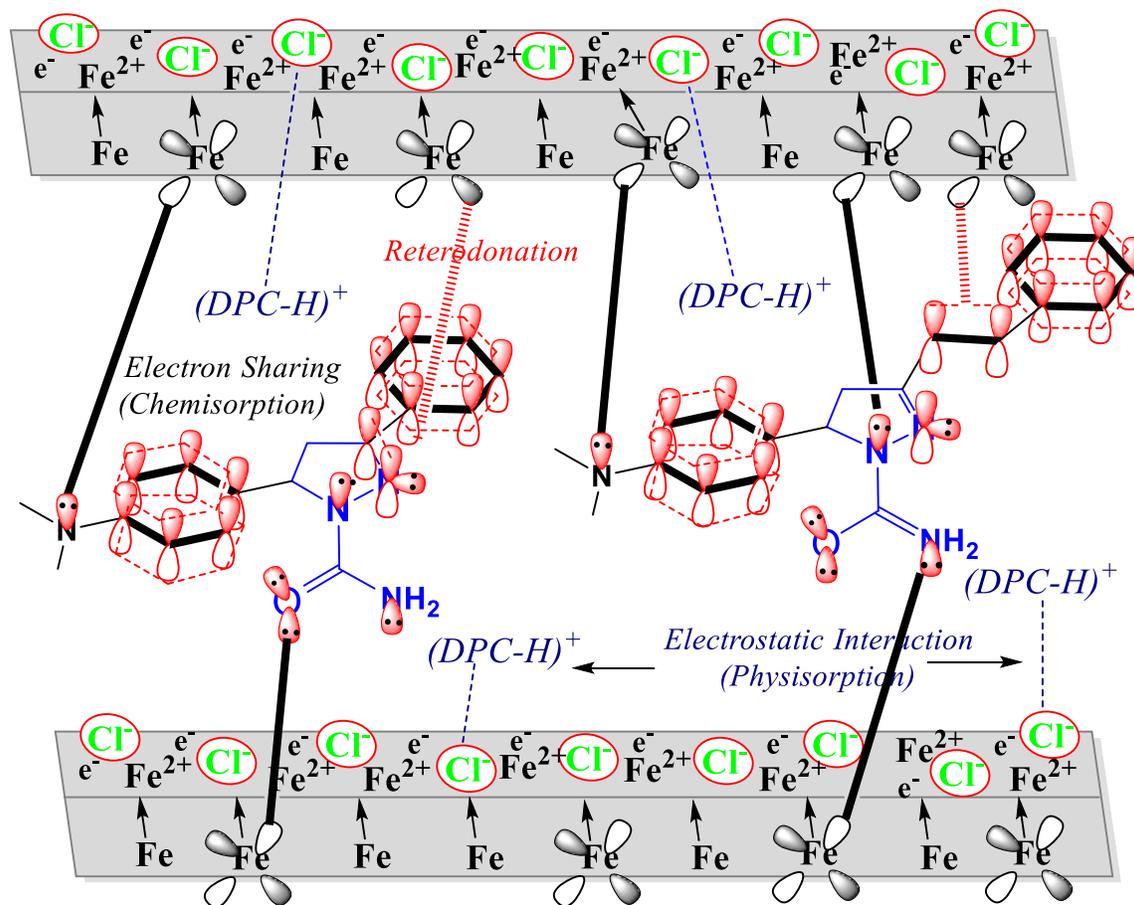


Figure VI-26. Mécanisme d'inhibition de la corrosion par DPC-1 et DPC-2

VI-2-9. Etude théorique et calculs de la chimie quantique

VI-2-9-1. Calculs DFT

L'étude de la chimie quantique est l'une des méthodes les plus utilisées et qui peut fournir beaucoup d'informations sur les paramètres structuraux des composés organiques tels que la géométrie moléculaire, la densité électronique, les orbitales moléculaires frontières, ainsi que sur la réactivité relative des molécules organiques. Les paramètres quantiques sont souvent utilisés pour estimer et prédire le mécanisme d'inhibition de la corrosion par les molécules organiques [48, 49]. En général, de nombreux travaux utilisant des composés organiques comme inhibiteurs de corrosion en milieu acide ont été rapportés avec succès ; la mise en œuvre de calculs chimiques théoriques en complément des résultats

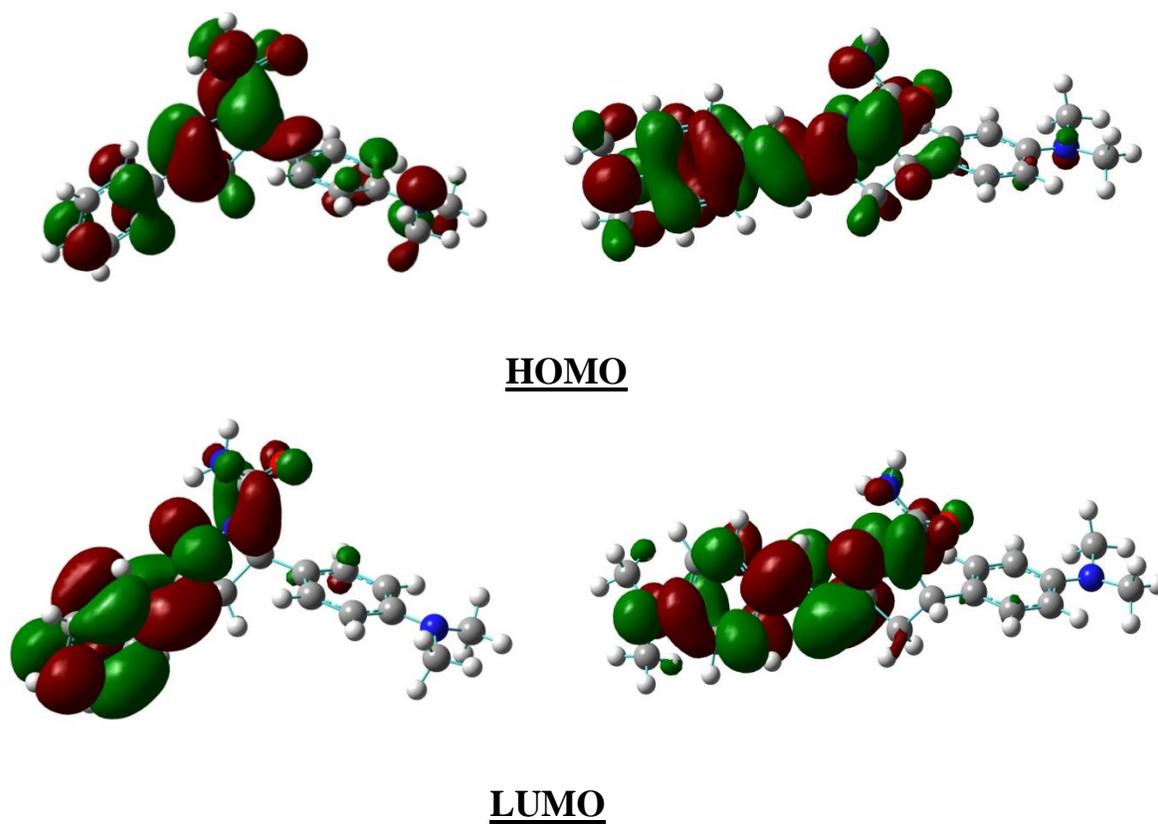


Figure VI-27. La structure optimisée, la distribution électronique HOMO et LUMO des pyrazoles DPC-1 et DPC-2 obtenue par la méthode B3LYP/6-311++G**.

Il ressort clairement de la théorie FMO que l'HOMO est souvent associé à la capacité d'une molécule à donner ou partager ces électrons, tandis que LUMO indique sa capacité à accepter les électrons [50]. En outre, les molécules organiques, en particulier les composés hétérocycliques contenant des groupes fonctionnels, des hétéroatomes (oxygène, azote et soufre), des systèmes conjugués ainsi que des électrons (π) dans leurs structures moléculaires peuvent agir comme des inhibiteurs de corrosion en milieu acide [6, 14]. Ce type de molécules peut facilement être absorbé sur la surface de l'acier selon le processus donneur-accepteur pour donner une meilleure efficacité d'inhibition. La Figure IV-27 présente la distribution électronique HOMO et LUMO de DPC-1 et DPC-2, respectivement. On peut observer dans la figure IV-27, que la densité électronique HOMO et LUMO de DPC-1 et DPC-2 sont principalement concentrée sur les systèmes conjugués du substituant aryle ((CH₃)₂N-Ph-Pyr) en position trois (carbone 3) du cycle pyrazole, sur le cycle pyrazole ainsi que sur l'entité carboxamide (-CONH₂), ce qui indique que ces sites

sur les molécules DPC-1 et DPC-2 sont considérés comme les meilleurs centres actifs de transfert d'électrons des molécules de pyrazole à la surface du fer et vice versa [51].

En outre, une valeur élevée d'énergie (E_{HOMO}) se traduit par une interaction plus forte entre la molécule et la surface du métal par le processus donneur-accepteur, ce qui augmente les performances d'inhibition [50]. La valeur (E_{HOMO}) de la DPC-2 (-5,04 eV) est supérieure à celle de la DPC-1 (-5,32 eV), ce qui suggère que la DPC-2 peut facilement partager ces électrons avec la surface du fer. Inversement, la valeur inférieure (E_{LUMO}) de DPC-2 signifie la grande capacité de cet inhibiteur à accepter les électrons et confirme la performance de DPC-2 (-1,70 eV) par rapport à DPC-1 (-1,63 eV). De plus, la plus petite valeur dans l'écart d'énergie ($\Delta E = E_{\text{LUMO}} - E_{\text{HOMO}}$) de pyrazole DPC-2 (3,33 eV) indique sa meilleure tendance d'adsorption sur la surface de l'acier. Des valeurs plus élevées du moment dipolaire DPC-1 (3,06 D) < DPC-2 (7,16 D) et du volume moléculaire DPC-1 (233,40 cm³/mol) < DPC-2 (289,56 cm³/mol) peuvent faciliter l'adsorption des molécules organiques en augmentant les transfère d'électrons à l'interface métal/solution acide suite les interactions électrostatiques (processus d'adsorption physique) entre les formes cationiques des pyrazoles et la surface du métal, comme le montre la figure IV-28 [6, 14]. D'autres paramètres chimiques quantiques tels que hardness (η), softness (σ), l'électronégativité (χ), le potentiel d'ionisation ($I = -E_{\text{HOMO}}$) et l'affinité électronique ($A = -E_{\text{LUMO}}$) donnés dans le tableau IV-10 ont été calculés en utilisant les équations suivantes [63] :

$$\eta = \frac{I - A}{2} \quad (\text{IV-16})$$

$$\sigma = \frac{1}{\eta} = \frac{2}{I - A} \quad (\text{IV-17})$$

$$\chi = \frac{I + A}{2} \quad (\text{IV-18})$$

D'après la littérature, une molécule ayant une valeur élevée (η) est moins réactive, tandis qu'une valeur élevée de (χ) suggère que la molécule ne pourrait pas donner ses électrons facilement à un accepteur [16]. Les résultats du tableau IV-10 montrent que les valeurs (η) et (χ) de la DPC-2 sont inférieures à celles de la DPC-1, ce qui suggère sa forte

réactivité et sa capacité à transférer ses électrons selon les interactions donneur-accepteur (processus de chimisorption) avec le métal [52]. Les résultats sont en bon accord avec les données expérimentales. En d'autres termes, les paramètres chimiques quantiques de la DPC-2 sont conformes à son efficacité d'inhibition.

VI-2-9-2. Analyse des indices de Fukui

Les indices de Fukui mentionnés dans les tableaux IV-11 et IV-12 ont été calculés pour déterminer les sites locaux de réactivité et pour prévoir les atomes impliqués dans le processus d'adsorption. Cependant, les atomes des structures DPC-1 et DPC-2 ayant des indices de Fukui plus élevés sont souvent plus réactifs que ceux ayant des indices de Fukui plus faibles [53]. La fonction de Fukui d'attaque nucléophile ($f(k)^+$) et la fonction de Fukui d'attaque électrophile ($f(k)^-$) ont été calculées pour chaque atome des molécules DPC-1 et DPC-2 en utilisant l'analyse de la population naturelle (NPA) basée sur l'équation ci-dessous [54].

$$fk(r)^+ = q_k(N + 1) - q_k(N) \quad (IV-19)$$

$$fk(r)^- = q_k(N) - q_k(N - 1) \quad (IV-20)$$

Où $q_k(N + 1)$, $q_k(N)$, $q_k(N - 1)$ sont les valeurs de charge de l'atome (k) pour le cation, le neutre et l'anion, respectivement.

Les valeurs ($f(k)^+$) et ($f(k)^-$) sont indiquées dans le tableau IV-11 et IV-12. Les valeurs élevées de la fonction de Fukui d'attaque nucléophile et électrophile reflètent la capacité d'un atome à donner ou à accepter des électrons. Dans notre cas, les valeurs les plus élevées de (fk^-) sont attribuées aux N14 (0,15869), C4 (0,15026), C13 (0,13389), C6 (0,1063), C1 (0,05992) et O17 (0,04346) pour DPC-1 ; tandis que C14 (0,18828), N8 (0,13425), C13 (0,096510), C7 (0,08637) pour DPC-2. En outre, les valeurs élevées de (fk^+) sont attribuées à N19 (0,29676), C11 (0,15675), C9 (0,11571), C7 (0,10517) pour DPC-1, tandis que N22 (0,167760), C13 (0,117600), C15 (0,106280), C17 (0,074520), N8 (0,07237) pour DPC-2. Les résultats signifient que ces sites sont les centres préférés pour l'attaque nucléophile et électrophile entre les inhibiteurs et la surface de l'acier. D'autre part, ces atomes tels que le cycle pyrazole, les électrons π , l'entité carboxamide et le système conjugué des substituants phényles sont considérés comme les sites les plus réactifs pour

l'adsorption des molécules de pyrazole sur la surface d'acier doux selon le donneur-accepteur (figure IV-28) [55]. Ces résultats ont été utilisée pour calculer les valeurs d'énergie d'interaction et d'énergie de liaison du complexe le plus stable formé par les molécules de pyrazole et la surface du fer ont été calculées comme le montre dans la figure IV-28. Les valeurs d'énergie d'interaction et d'énergie de liaison sont indiquées dans le tableau IV-13.

Tableau VI-11. Indices de Fukui (DPC-1) pyrazole estimés par l'analyse POP=NPA

Atome k	$q_k (M)$	$q_k(M+)$	$q_k (M-)$	f^+	f^-
N19	-0,50677	-0,21001	-0,50919	<u>0,29676</u>	0,00242
C11	-0,09666	0,06009	-0,08888	<u>0,15675</u>	-0,00778
C9	-0,26861	-0,1529	-0,26985	<u>0,11571</u>	0,00124
C7	-0,2657	-0,16053	-0,26737	<u>0,10517</u>	0,00167
O17	-0,77469	-0,76683	-0,81815	0,00786	<u>0,04346</u>
C13	0,25368	0,2604	0,11979	0,00672	<u>0,13389</u>
C8	0,18482	0,19149	0,17965	0,00667	0,00517
C12	-0,1934	-0,18763	-0,19632	0,00577	0,00292
N18	-0,82042	-0,81494	-0,83852	0,00548	<u>0,0181</u>
C10	-0,18677	-0,18208	-0,19282	0,00469	0,00605
C31	-0,43732	-0,43281	-0,42262	0,00451	-0,0147
N14	-0,29178	-0,28741	-0,45047	0,00437	<u>0,15869</u>
C4	-0,24932	-0,24536	-0,39958	0,00396	<u>0,15026</u>
C2	-0,18526	-0,18247	-0,25358	0,00279	0,06832
N15	-0,3289	-0,32611	-0,33625	0,00279	0,00735
C6	-0,22048	-0,21775	-0,32678	0,00273	<u>0,1063</u>
C16	0,80902	0,81009	0,78278	0,00107	0,02624
C5	-0,12113	-0,12043	-0,1308	0,0007	0,00967
C3	-0,19749	-0,19701	-0,23046	0,00048	<u>0,03297</u>
C1	-0,10179	-0,10354	-0,16171	-0,00175	<u>0,05992</u>
C34	-0,01773	-0,03639	-0,02508	-0,01866	0,00735
C40	-0,36597	-0,39546	-0,36564	-0,02949	-0,00033

C36 -0,36587 -0,39542 -0,36552 -0,02955 -0,00035

Tableau VI-12. Les indices de Fukui (DPC-1) pyrazole estimés par l'analyse POP=NPA

Atome k	qk(M)	qk(M+)	qk(M-)	f+	f-
N 22	-0,47918	-0,31142	-0,51112	<u>0,167760</u>	0,031940
C 13	-0,26539	-0,14779	-0,3619	<u>0,117600</u>	<u>0,096510</u>
C 15	-0,13892	-0,03264	-0,12598	<u>0,106280</u>	0,012940
C 17	-0,28365	-0,20913	-0,28905	<u>0,074520</u>	0,005400
N 8	-0,32177	-0,2494	-0,45602	<u>0,07237</u>	<u>0,13425</u>
C 19	-0,25112	-0,18875	-0,27577	0,06237	0,02465
N 9	-0,33062	-0,29503	-0,33706	0,03559	0,00644
O 11	-0,7842	-0,75146	-0,81882	0,03274	0,03462
C 18	0,19851	0,22505	0,13403	0,02654	0,06448
C 20	-0,18689	-0,17087	-0,23746	0,01602	0,05057
C 16	-0,15076	-0,13482	-0,20118	0,01594	0,05042
N 12	-0,8248	-0,81033	-0,83866	0,01447	0,01386
C 10	0,80523	0,81037	0,78537	0,00514	0,01986
N 21	-0,50748	-0,50382	-0,50945	0,00366	0,00197
C 4	-0,1878	-0,18419	-0,1929	0,00361	0,0051
C 2	0,18449	0,18798	0,1802	0,00349	0,00429
C 14	-0,13788	-0,13472	-0,32616	0,00316	<u>0,18828</u>
C 3	-0,27013	-0,26752	-0,27132	0,00261	0,00119
C 6	-0,19364	-0,19165	-0,19615	0,00199	0,00251
C 1	-0,2653	-0,2639	-0,26653	0,0014	0,00123
C 51	-0,42899	-0,42896	-0,42071	3E-05	-0,00828
C 54	-0,02016	-0,02026	-0,02295	-1E-04	0,00279
C 47	-0,36576	-0,36616	-0,36549	-0,0004	-0,00027
C 43	-0,3663	-0,36674	-0,36601	-0,00044	-0,00029
C 5	-0,0954	-0,09885	-0,08927	-0,00345	-0,00613
C 7	0,23223	0,22504	0,14586	-0,00719	<u>0,08637</u>

C 35	-0,36651	-0,38336	-0,36231	-0,01685	-0,0042
C 39	-0,36656	-0,38355	-0,36244	-0,01699	-0,00412

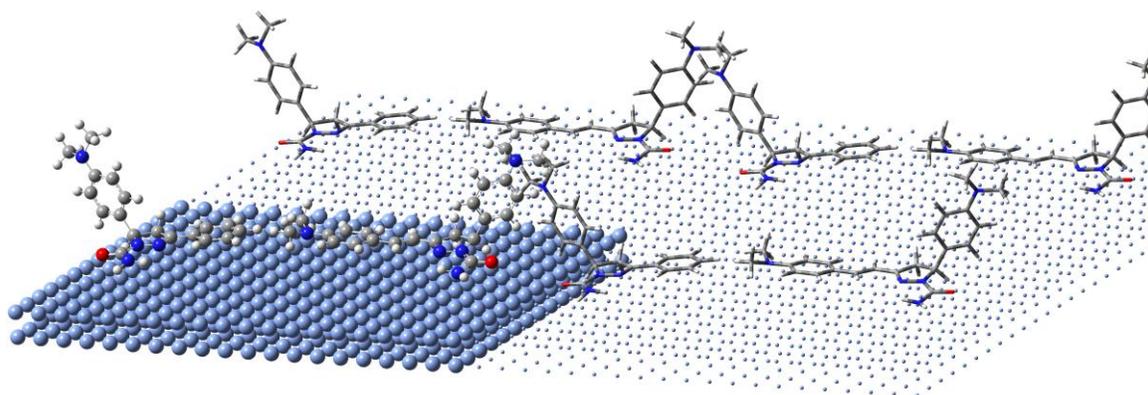


Figure VI-28. La configuration la plus stable pour l'adsorption du DPC-1 et du DPC-2 pyrazole sur la surface de l'acier

Tableau VI-13. Valeurs d'énergie d'interaction et de liaison pour DPC-1 et DPC-2 en utilisant les calculs de DFT.

System	Energie d'interaction (kcal/mol)	Energie de liaison (kcal/mol)
Fe-DPC-1/HCl solution	-13.50	13.50
Fe-DPC-2/HCl solution	-23.46	23.46

Comme indiqué dans le tableau IV-13, les valeurs d'énergie d'interaction pour les complexes DPC-1/Fe et DPC-2/Fe sont respectivement de -13,50 et -23,46 kcal/mol. La valeur la plus négative de l'énergie d'interaction pour le système DPC-2/Fe suggère la forte adsorption et la haute performance d'inhibition de cette molécule dans une solution de HCl 1 M [56]. En outre, la valeur positive la plus élevée de l'énergie de liaison a été obtenue en présence de DPC-2 (23,46 kcal/mol), ce qui indique que le film organique formé par les molécules de DPC-2 est stable contre l'attaque d'acide. Les résultats obtenus en utilisant

différentes méthodes pour étudier le comportement du DPC-1 et du DPC-2 comme inhibiteur de corrosion pour l'acier doux dans HCl 1M confirme la performance de cette famille de composés hétérocycliques [6]. Enfin, nous avons conclu que l'étude expérimentale est en bon accord avec les résultats théoriques.

VI-3. Conclusion

La performance des inhibiteurs synthétisés DPC-1 et DPC-2 vis-à-vis la corrosion de l'acier doux en milieu acide 1M HCl a été examinée par la méthode de perd de poids et par les techniques d'électrochimiques (mesure du potentiel de corrosion, la polarisation potentiodynamique et la spectroscopie d'impédance électrochimique). La morphologie par MEB, l'analyse spectrale FTIR ; UV-Visible et le calcul chimique quantique (DFT) ont été aussi évaluées, les résultats nous ont permis de tirer les conclusions suivantes :

1. Les pyrazoles carboxamide DPC-1 et DPC-2 sont d'excellents inhibiteurs de la corrosion de l'acier en milieu 1M HCl atteignant (84,56 %, 4×10^{-4} M) et (80,00 %, $1,6 \times 10^{-4}$ M) pour la DPC-1 et DPC-2, respectivement.
2. L'adsorption des inhibiteurs de pyrazole sur la MS dans HCl 1 M obéit parfaitement à l'isotherme d'adsorption de Langmuir.
3. L'étude de la morphologie de la surface de MS par MEB indique l'existence d'un dépôt adhérent attribue au film organique limite l'accès de l'électrolyte à la surface du métal.
4. Les données thermodynamiques obtenues pour DPC-1 et DPC-2 suggèrent le processus d'adsorption physique et chimique avec une prédominance du mécanisme de chimisorption en particulier à haute température.
5. Les analyses spectroscopiques (FT-IR et UV-visible) révèlent que DPC-1 et DPC-2 sont adsorbés dans la surface d'acier à travers de cycle pyrazole, entité carboxamide et les substituants aromatiques selon le processus donneur-accepteur.
6. Les calculs des paramètres chimie quantique par DFT et les analyses d'indices de Fukui suggèrent que le cycle pyrazole et l'entité carbothioamide des deux inhibiteurs interagissent principalement avec les atomes de fer par le mécanisme donneur-accepteur.

7. Les valeurs calculées de l'énergie de liaison et de l'énergie d'interaction montrent que les molécules DPC-2 et DPC-1 sont fortement et facilement adsorbé sur la surface de l'acier, ce qui est en bon accord avec l'étude expérimentale.

Références bibliographiques

1. Rajeev, P., A. Surendranathan, and C.S. Murthy, *Corrosion mitigation of the oil well steels using organic inhibitors—a review*. J. Mater. Environ. Sci, 2012. **3**(5): p. 856-869.
2. Umoren, S.A. and M.M. Solomon, *Synergistic corrosion inhibition effect of metal cations and mixtures of organic compounds: a review*. Journal of environmental chemical engineering, 2017. **5**(1): p. 246-273.
3. Ouici, H., et al., *Adsorption and corrosion inhibition properties of 5-amino 1, 3, 4-thiadiazole-2-thiol on the mild steel in hydrochloric acid medium: Thermodynamic, surface and electrochemical studies*. Journal of Electroanalytical Chemistry, 2017. **803**: p. 125-134.
4. Hamani, H., et al., *1-(4-Nitrophenyl-imino)-1-(phenylhydrazono)-propan-2-one as corrosion inhibitor for mild steel in 1 M HCl solution: weight loss, electrochemical, thermodynamic and quantum chemical studies*. Journal of Electroanalytical Chemistry, 2017. **801**: p. 425-438.
5. Badr, E.A., M. Bedair, and S.M. Shaban, *Adsorption and performance assessment of some imine derivatives as mild steel corrosion inhibitors in 1.0 M HCl solution by chemical, electrochemical and computational methods*. Materials Chemistry and Physics, 2018. **219**: p. 444-460.
6. Boudjellal, F., et al., *Experimental and theoretical approach to the corrosion inhibition of mild steel in acid medium by a newly synthesized pyrazole carbothioamide heterocycle*. Journal of Molecular Structure, 2020. **1199**: p. 127051.
7. Gaussian09, R.A., *1, mj frisch, gw trucks, hb schlegel, ge scuseria, ma robb, jr cheeseman, g. Scalmani, v. Barone, b. Mennucci, ga petersson et al., gaussian*. Inc., Wallingford CT, 2009. **121**: p. 150-166.
8. Becke, A.D., *A new mixing of Hartree–Fock and local density-functional theories*. The Journal of chemical physics, 1993. **98**(2): p. 1372-1377.
9. Boys, S.F. and F. Bernardi, *The calculation of small molecular interactions by the differences of separate total energies. Some procedures with reduced errors*. Molecular Physics, 1970. **19**(4): p. 553-566.
10. Prabhudeva, M., H. Vivek, and K.A. Kumar, *Synthesis of novel pyrazole carboxamides using reusable catalyst as antimicrobial agents and molecular docking studies*. Chemical Data Collections, 2019. **20**: p. 100193.
11. Miguel, F.B., et al., *Synthesis, spectroscopic and computational characterization of the tautomerism of pyrazoline derivatives from chalcones*. Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, 2016. **152**: p. 318-326.

12. Ouici, H., et al., *Adsorption and inhibition effect of 5-phenyl-1, 2, 4-triazole-3-thione on C38 steel corrosion in 1 M HCl*. Research on Chemical Intermediates, 2015. **41**(7): p. 4617-4634.
13. Singh, A., et al., *Heterocyclic corrosion inhibitors for J55 steel in a sweet corrosive medium*. ACS omega, 2017. **2**(11): p. 8177-8186.
14. Ouici, H., O. Benali, and A. Guendouzi, *Experimental and quantum chemical studies on the corrosion inhibition effect of synthesized pyrazole derivatives on mild steel in hydrochloric acid*. Research on Chemical Intermediates, 2016. **42**(9): p. 7085-7109.
15. Daoud, D., et al., *Corrosion inhibition of mild steel by two new S-heterocyclic compounds in 1 M HCl: experimental and computational study*. Corrosion Science, 2015. **94**: p. 21-37.
16. Aslam, R., et al., *N, N'-Dialkylcystine Gemini and Monomeric N-Alkyl Cysteine Surfactants as Corrosion inhibitors on mild steel corrosion in 1 M HCl solution: A Comparative study*. ACS omega, 2017. **2**(9): p. 5691-5707.
17. Jeeva, M., et al., *Interactions and inhibition effect of urea-derived Mannich bases on a mild steel surface in HCl*. The Journal of Physical Chemistry C, 2015. **119**(38): p. 22025-22043.
18. Osman, M., R. El-Ghazawy, and A. Al-Sabagh, *Corrosion inhibitor of some surfactants derived from maleic-oleic acid adduct on mild steel in 1 M H₂SO₄*. Materials Chemistry and Physics, 2003. **80**(1): p. 55-62.
19. Fekry, A. and M. Ameer, *Corrosion inhibition of mild steel in acidic media using newly synthesized heterocyclic organic molecules*. International Journal of Hydrogen Energy, 2010. **35**(14): p. 7641-7651.
20. Abd El Haleem, S., et al., *Factors affecting the corrosion behaviour of aluminium in acid solutions. I. Nitrogen and/or sulphur-containing organic compounds as corrosion inhibitors for Al in HCl solutions*. Corrosion Science, 2013. **68**: p. 1-13.
21. Ekanem, U., et al., *Inhibition of mild steel corrosion in HCl using pineapple leaves (Ananas comosus L.) extract*. Journal of materials science, 2010. **45**(20): p. 5558-5566.
22. Goulart, C.M., et al., *Experimental and theoretical evaluation of semicarbazones and thiosemicarbazones as organic corrosion inhibitors*. Corrosion Science, 2013. **67**: p. 281-291.
23. Pournazari, S., M.H. Moayed, and M. Rahimizadeh, *In situ inhibitor synthesis from admixture of benzaldehyde and benzene-1, 2-diamine along with FeCl₃ catalyst as a new corrosion inhibitor for mild steel in 0.5 M sulphuric acid*. Corrosion Science, 2013. **71**: p. 20-31.
24. Yadav, M., et al., *Experimental and quantum chemical studies on the corrosion inhibition performance of benzimidazole derivatives for mild steel in HCl*. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2013. **52**(19): p. 6318-6328.

25. Tawfik, S.M. and N.A. Negm, *Synthesis, characterization and evaluation of some anionic surfactants with phosphate group as a biodegradable corrosion inhibitor for carbon steel in acidic solution*. Journal of Molecular Liquids, 2016. **215**: p. 185-196.
26. Verma, C., et al., *3-Amino alkylated indoles as corrosion inhibitors for mild steel in 1M HCl: Experimental and theoretical studies*. Journal of Molecular Liquids, 2016. **219**: p. 647-660.
27. Liao, L.L., et al., *Application of a cosmetic additive as an eco-friendly inhibitor for mild steel corrosion in HCl solution*. Journal of colloid and interface science, 2016. **474**: p. 68-77.
28. Kannan, P., T.S. Rao, and N. Rajendran, *Anti-corrosion behavior of benzimidazoliumtetrafluoroborate ionic liquid in acid medium using electrochemical noise technique*. Journal of Molecular Liquids, 2016. **222**: p. 586-595.
29. Avci, G., *Inhibitor effect of N, N'-methylenediacrylamide on corrosion behavior of mild steel in 0.5 M HCl*. Materials Chemistry and Physics, 2008. **112**(1): p. 234-238.
30. Li, W.-h., et al., *Some new triazole derivatives as inhibitors for mild steel corrosion in acidic medium*. Journal of Applied Electrochemistry, 2008. **38**(3): p. 289-295.
31. Feng, L., et al., *The synergistic corrosion inhibition study of different chain lengths ionic liquids as green inhibitors for X70 steel in acidic medium*. Materials Chemistry and Physics, 2018. **215**: p. 229-241.
32. Solmaz, R., E. Altunbaş, and G. Kardaş, *Adsorption and corrosion inhibition effect of 2-((5-mercapto-1, 3, 4-thiadiazol-2-ylimino) methyl) phenol Schiff base on mild steel*. Materials Chemistry and Physics, 2011. **125**(3): p. 796-801.
33. Li, X., S. Deng, and X. Xie, *Experimental and theoretical study on corrosion inhibition of oxime compounds for aluminium in HCl solution*. Corrosion Science, 2014. **81**: p. 162-175.
34. Ghailane, T., et al., *Experimental and theoretical studies for mild steel corrosion inhibition in 1 M HCl by two new benzothiazine derivatives*. Corrosion Science, 2013. **76**: p. 317-324.
35. Xu, B., et al., *Experimental and theoretical evaluation of two pyridinecarboxaldehyde thiosemicarbazone compounds as corrosion inhibitors for mild steel in hydrochloric acid solution*. Corrosion Science, 2014. **78**: p. 260-268.
36. Yurt, A., et al., *Investigation on some Schiff bases as HCl corrosion inhibitors for carbon steel*. Materials Chemistry and Physics, 2004. **85**(2-3): p. 420-426.
37. Li, W., et al., *Experimental and theoretical investigation of the adsorption behaviour of new triazole derivatives as inhibitors for mild steel corrosion in acid media*. Electrochimica Acta, 2007. **52**(22): p. 6386-6394.

38. Zhang, Q. and Y. Hua, *Corrosion inhibition of mild steel by alkylimidazolium ionic liquids in hydrochloric acid*. *Electrochimica Acta*, 2009. **54**(6): p. 1881-1887.
39. Popova, A., et al., *AC and DC study of the temperature effect on mild steel corrosion in acid media in the presence of benzimidazole derivatives*. *Corrosion Science*, 2003. **45**(1): p. 33-58.
40. Mansfeld, F., *Recording and analysis of AC impedance data for corrosion studies*. *Corrosion*, 1981. **37**(5): p. 301-307.
41. Stoynov, Z., et al., *Electrochemical impedance*, 1991, Nauka, Moscow.
42. Lebrini, M., et al., *Experimental and theoretical study for corrosion inhibition of mild steel in normal hydrochloric acid solution by some new macrocyclic polyether compounds*. *Corrosion Science*, 2007. **49**(5): p. 2254-2269.
43. Singh, A.K., et al., *Inhibitive effect of ceftazidime on corrosion of mild steel in hydrochloric acid solution*. *Materials Chemistry and Physics*, 2011. **129**(1-2): p. 68-76.
44. Lebrini, M., et al., *Enhanced corrosion resistance of mild steel in normal sulfuric acid medium by 2, 5-bis (n-thienyl)-1, 3, 4-thiadiazoles: electrochemical, X-ray photoelectron spectroscopy and theoretical studies*. *Applied Surface Science*, 2007. **253**(23): p. 9267-9276.
45. Naderi, E., et al., *Effect of carbon steel microstructures and molecular structure of two new Schiff base compounds on inhibition performance in 1 M HCl solution by EIS*. *Materials Chemistry and Physics*, 2009. **115**(2-3): p. 852-858.
46. Elkholy, A.E. and F.E.-T. Heakal, *Electrochemical measurements and semi-empirical calculations for understanding adsorption of novel cationic Gemini surfactant on carbon steel in H₂SO₄ solution*. *Journal of Molecular Structure*, 2018. **1156**: p. 473-482.
47. Azzam, E.M., et al., *Control the corrosion of mild steel using synthesized polymers based on polyacrylamide*. *Egyptian journal of petroleum*, 2018. **27**(4): p. 897-910.
48. Singh, R., et al., *A combined experimental and theoretical (DFT and AIM) studies on synthesis, molecular structure, spectroscopic properties and multiple interactions analysis in a novel Ethyl-4-[2-(thiocarbamoyl) hydrazinylidene]-3, 5-dimethyl-1H-pyrrole-2-carboxylate and its dimer*. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 2013. **112**: p. 182-190.
49. Jafari, H., et al., *Combined computational and experimental study on the adsorption and inhibition effects of N₂O₂ schiff base on the corrosion of API 5L grade B steel in 1 mol/L HCl*. *Journal of Materials Science & Technology*, 2014. **30**(3): p. 239-252.
50. Murulana, L.C., M.M. Kabanda, and E.E. Ebenso, *Investigation of the adsorption characteristics of some selected sulphonamide derivatives as corrosion inhibitors at mild steel/hydrochloric acid interface: Experimental, quantum chemical and QSAR studies*. *Journal of Molecular Liquids*, 2016. **215**: p. 763-779.

51. Obot, I., et al., *Theoretical prediction and electrochemical evaluation of vinylimidazole and allylimidazole as corrosion inhibitors for mild steel in 1 M HCl*. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 2015. **21**: p. 1328-1339.
52. Ebenso, E.E., et al., *Electrochemical and quantum chemical investigation of some azine and thiazine dyes as potential corrosion inhibitors for mild steel in hydrochloric acid solution*. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2012. **51**(39): p. 12940-12958.
53. Arslan, T., et al., *Quantum chemical studies on the corrosion inhibition of some sulphonamides on mild steel in acidic medium*. Corrosion Science, 2009. **51**(1): p. 35-47.
54. Hu, S., et al., *Theoretical and experimental study of corrosion inhibition performance of new imidazoline corrosion inhibitors*. Acta Chim Sinica, 2010. **68**: p. 2051-2058.
55. Li, X., et al., *Synergistic inhibition effect of 5-aminotetrazole and 4, 6-dihydroxypyrimidine on the corrosion of cold rolled steel in H₃PO₄ solution*. Materials Chemistry and Physics, 2016. **181**: p. 33-46.
56. Musa, A.Y., et al., *Experimental and theoretical study on the inhibition performance of triazole compounds for mild steel corrosion*. Corrosion Science, 2010. **52**(10): p. 3331-3340.

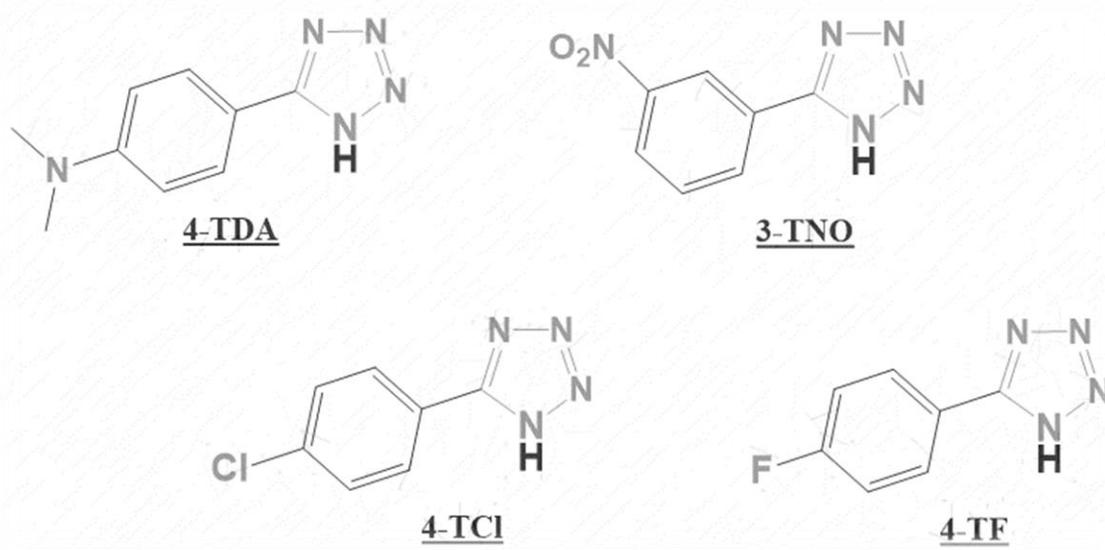
Chapitre V

Etude de l'inhibition de la corrosion de l'acier XC38 en milieu acide par des dérivés tetrazoles

V-1. Introduction

Depuis longtemps de nombreuses revues et publications ont décrit la synthèse et l'étude des propriétés inhibitrices des hétérocycles penta-atomique vis-à-vis la corrosion de l'acier en milieu acide. Ces composés hétérocycliques, notamment les dérivés contenant le motif 1,2,3,4-tétrazole sont couramment utilisés en tant que inhibiteur de la corrosion des aciers en milieu acide. Généralement ces molécules sont fortement adsorbées à la surface du métal pour que en diminuant la vitesse de corrosion [1, 2].

Cette partie est consacrée plus particulièrement à étudier et comparer l'effet de substituant de quatre dérivés 5 phényltétrazole vis-à-vis la corrosion de l'acier XC38 dans l'acide chlorhydrique 1M, en faisant appel à la méthode gravimétrique et aux méthodes des calculs de la chimie quantique.



V-2. Résultats et discussions

V-2-1. Influence de la concentration

Le tableau V-1 donne les valeurs de la vitesse de corrosion et l'efficacité inhibitrice pour différentes concentrations de 4-TDA, 3-TNO, 4-TCl et 4TF en milieu HCl 1M à 303 K.

Tableau V-1. Paramètres gravimétriques de l'acier XC38 sans et avec différentes concentrations d'inhibiteurs dans HCl 1M à 303 K.

Inhibiteur	Conc (mol/l)	v (mg/cm ² .h)	η (%)
Blanc	0	0.60	---
4-TDA	5×10^{-5}	0.16	73.16
	1×10^{-4}	0.11	81.88
	5×10^{-4}	0.05	90.95
	1×10^{-3}	0.03	94.86
3-TNO	5×10^{-5}	0.41	30.90
	1×10^{-4}	0.27	54.61
	5×10^{-4}	0.16	72.91
	1×10^{-3}	0.09	83.93
4-TCl	5×10^{-5}	0.53	10.91
	1×10^{-4}	0.44	26.41
	$*5 \times 10^{-4}$	0.00	45.31
4-TF	5×10^{-5}	0.55	8.28
	1×10^{-4}	0.52	13.39
	$*5 \times 10^{-4}$	0.37	38.16

(*) Limite de solubilité

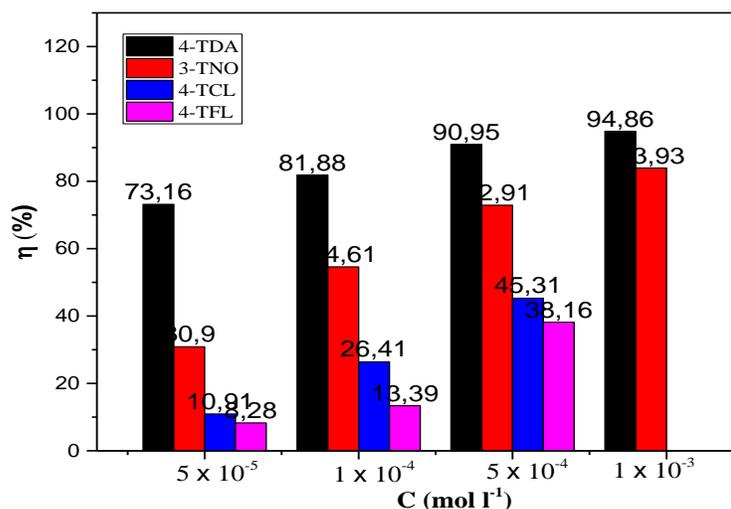


Figure V-1. Evolution de la vitesse de corrosion en fonction de la concentration des dérivés phényltétrazole

D'après les résultats illustrés dans le tableau V-1 et l'examen de la Figure V-1 on remarque que les vitesses de corrosion (V_{corr}) sont considérablement diminuer avec l'augmentation de la concentration en inhibiteurs. Par contre, l'efficacité inhibitrice des quatre dérivés de phényltétrazole 4-TDA, 3-TNO, 4-TCL et 4-TF croît avec celle-ci et atteint une valeur optimale de l'ordre de 94.86% et 82.93%, à 10^{-3} (M), 45.31% et 38.16% à 5×10^{-4} (M), respectivement. Le pouvoir d'inhibiteur de 4-TDA est plus efficace à celles de 3-TNO, 4-TCL et 4-TF, cela est probablement due à l'effet électro-donneur de l'entité diméthyl amino ($-N(CH_3)_2$) qui exerce un effet mésomère donneur (+M), ce qui fait augmenter la densité électronique autour des centres d'adsorption (hétérocycle tétrazole et le substituant arylique), suggère ainsi la forte adsorption de 4-TDA sur la surface de l'acier XC38. Il est noté que les atomes de fluor et du chlore dans la structure moléculaire des dérivés phényltétrazole sont des éléments électronégatifs ($\chi_{Fluor} > \chi_{Chlore}$). Ces derniers ont un effet attracteur (-I) pouvant appauvrir la densité électronique autour de la molécule [3, 4].

V-2-2. Influence de la température

La température est un facteur cinétique qui peut affecter les propriétés physiques et la cinétique des réactions électrochimiques. Elle tend à affecter également la nature des forces entre les atomes ou les molécules adsorbés et la surface métallique, elle donne aussi un aperçu sur le processus d'adsorption des molécules inhibitrices à la surface métallique [5, 6]. Les résultats de la perte de poids réalisés à différentes températures sont regroupés dans le tableau V-2.

Tableau V-2. Paramètres gravimétriques de l'acier XC38 à différentes températures pour les concentrations optimales.

	T (K)	v (mg/cm ² .h)	η (%)
1 M HCl	303	0.60	----
	313	1.20	----
	323	2.20	----
	333	4.10	----
4-TDA	303	0.03	94.86
	313	0.09	92.07
	323	0.24	89.13
	333	0.50	87.59
3-TNO	303	0.10	83.93
	313	0.24	80.00
	323	0.47	78.66
	333	0.94	77.04
4-TCI	303	0.33	45.30
	313	1.43	-19.23
4-TF	303	0.37	38.16
	313	1.76	-46.74

L'analyse des résultats donnés dans tableau V-2, montre que les valeurs de vitesse de corrosion augmentent avec la température du système électrochimique. En effet, la valeur de la vitesse de corrosion de l'acier XC38 qu'en absence d'inhibiteurs augmente

considérablement avec l'élévation de la température, et affiche 0.6 (mg/cm².h), 1.2 (mg/cm².h), 2.2 (mg/cm².h) et 4.10 (mg/cm².h) à 303K, 313K, 323K et 333K, respectivement. Cette constatation indique l'influence de la température sur les réactions électrochimiques misent en jeu, cela suggère la dissolution continue du métal dans la solution corrosive [7]. L'addition d'inhibiteurs à la solution se traduit par une diminution de la vitesse de corrosion de l'acier par rapport à la solution non inhibée, cette dernière augmente avec la température. Alors que, le pouvoir protecteur diminue avec l'accroissement de la température pour toutes les molécules testées. La meilleure efficacité inhibitrice est attribuée comme suite ; η (%) 4-TDA > η (%) 3-TNO > η (%) 4-TCl > η (%) 4-TF. Par ailleurs, les inhibiteurs 4-TCl et 4-TF sont moins efficaces dans le HCl 1M. Ce comportement est peut être expliqué par la forte attraction de la densité électronique autour de ces molécules. De plus, on constate que les molécules tétrazoliques portant des atomes de chlore et de fluor deviennent stimulantes à partir de 313K. Ces atomes appauvrissent la densité électronique autour des cycles tétrazoliques et phényles et attirent les électrons vers eux.

V-2-3. Paramètres thermodynamique d'activation

Les grandeurs thermodynamiques fournissent des informations utiles sur le mécanisme d'inhibition. Les paramètres thermodynamiques d'activation impliquant l'énergie d'activation apparente (E_a), l'enthalpie d'activation apparente (ΔH_a) et l'entropie d'activation apparente (ΔS_a) ont été calculés et regroupés dans le tableau V-3

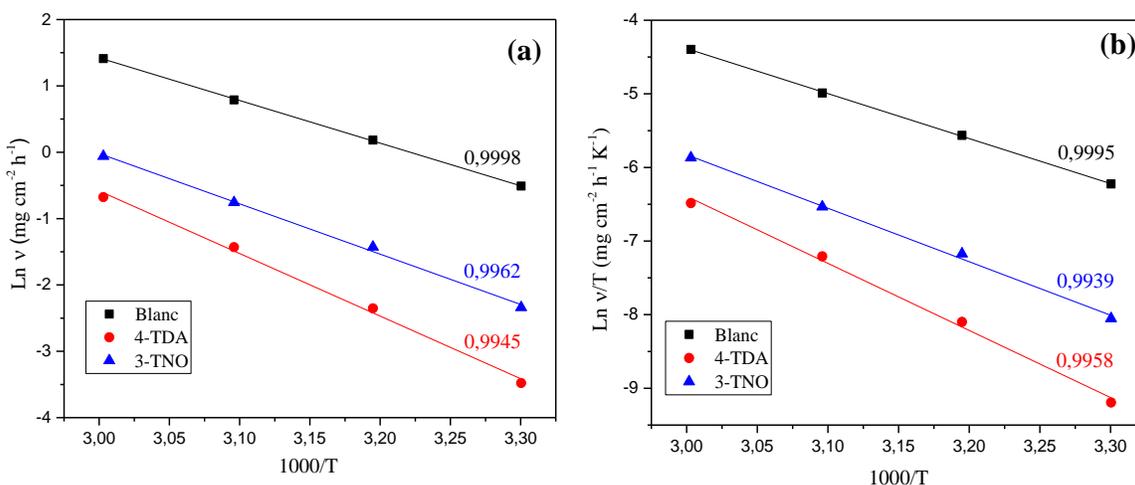


Figure V-2. Diagramme d'Arrhenius (a), Diagramme de l'état de transition (b) de l'acier XC38 dans HCl 1M en absence et en présence de 4-TDA et 3-TNO.

Tableau V-3. Paramètres thermodynamique d'activation de l'acier XC38 dans HCl 1M en absence et en présence de 4-TDA et 3-TNO.

Inhibiteur	A	E_a (kJ/mol)	ΔH_a (kJ/mol)	$-\Delta S_a$ (kJ/mol)	$E_a - \Delta H_a$ (kJ/mol)
Blanc	9.88×10^8	53.45	50.80	81.57	2.6
4-TDA	4.87×10^{11}	78.42	75.75	23.37	2.6
3-TNO	7.45×10^9	63.06	60.37	64.77	2.6

Il est évident que les valeurs d' E_a en présence d'inhibiteurs de 4-TDA et 3-TNO (tableau V-3) sont supérieures à celles de leurs absences. L'énergie d'activation du processus d'inhibition de la corrosion passe de 53,45 kJ / mol (le banc) à 78,42 kJ / mol et à 63,06 kJ / mol (1×10^{-3} M), pour 4-TDA et 3-TNO, respectivement. Ce comportement se traduit par l'adsorption physique de nos molécules sur la surface de l'acier sous étude.

Les valeurs positives de ΔH_a suggèrent le processus endothermique de la dissolution de l'acier XC38 [8]. De plus, l'entropie augmente négativement, ce qui signifie qu'il y a une diminution de degré de désordre des molécules inhibitrices sur la surface du métal [9].

V-2-4. Isothermes d'adsorption

Le phénomène d'adsorption peut être étudié au moyen des isothermes d'adsorption ou par des méthodes plus performantes comme l'analyse de surface spécifique en utilisant le MEB/EDS ou XPS [10, 11]. L'étude de la quantité adsorbée à la surface de l'acier est fortement liée à la concentration des inhibiteurs. Il convient de noter que l'isotherme d'adsorption de Langmuir suppose la formation d'une monocouche d'adsorbat à la surface de l'électrode [4, 12, 13].

La Figure V-3 indique que la variation du rapport C/θ en fonction de la concentration en inhibiteur est linéaire pour les dérivés phényltétrazole 4-TDA et 3-TNO à température de 303 K avec des valeurs de pente proche à 1 (Tableau V-4) indiquant que

l'adsorption de ces molécules sur la surface de l'acier XC38 en milieu HCl 1M est suit l'isotherme d'adsorption de Langmuir. Cela révèle la formation d'une monocouche et l'absence des interactions entre les molécules d'adsorbat elles même [14].

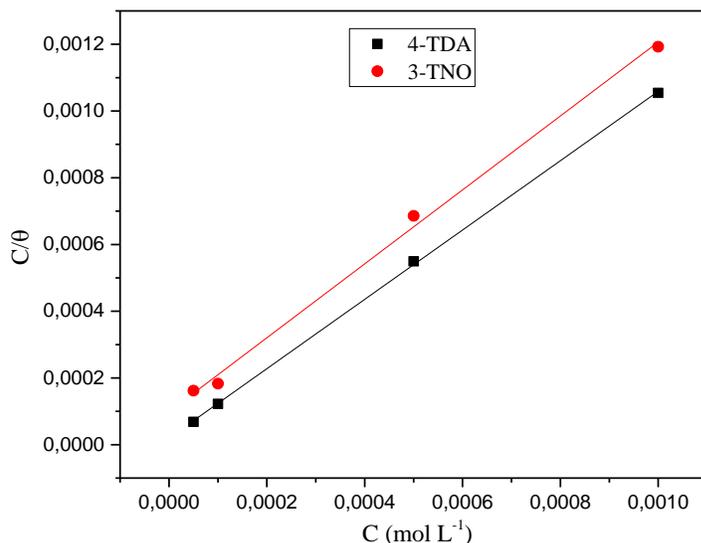


Figure V-3. Isotherme d'adsorption de Langmuir de dérivés phényltétrazole

L'intercepte des graphique de la Figure V-3 représente l'inverse de la constante d'adsorption K . En effet, les valeurs de K ont été calculées pour accéder aux valeurs de l'énergie libre standard d'adsorption (ΔG^0_{ads}).

Tableau V-4. Valeurs des paramètres d'adsorption de l'acier XC38 dans HCl 1M à 303K.

Inhibiteur	T (K)	K_{ads}	Pente	R^2	ΔG^0_{ads} (kJ mol ⁻¹)
4-TDA	303	4.99×10^4	1.03	0.9995	-36.85
3-TNO	303	1.01×10^4	1.09	0.9957	-32.88

Les valeurs calculées de l'énergie libre standard d'adsorption ΔG^0_{ads} ont des valeurs négatives. Cela indique clairement la spontanéité et la stabilité du processus d'adsorption. Il est bien connu que les valeurs de l'énergie libre d'adsorption standard de

l'ordre de -40 kJ/mol indiquent qu'une adsorption chimique se produit, tandis que les valeurs de l'énergie libre d'adsorption standard de l'ordre de -20 kJ/mol indiquent qu'une adsorption physique se produit [15, 16]. Par conséquent, les valeurs mesurées sur ΔG^0_{ads} , sont autour de -36.85 et -32.88 kJ mol⁻¹ suggèrent une adsorption mixte avec une tendance vers la chimisorption des dérivés phényltétrazole à la surface de l'acier XC38 en formant un film via un échange ou un partage d'électrons entre la surface métallique et les doublets libres des hétéroatomes, existant dans la structure des tétrazoles [3, 17].

V-2-5. Mécanisme d'inhibition

La Figure V-4 montre le processus d'adsorption plausible résulte de la présence des dérivés phényltétrazoles 4-TDA et 3-TNO sous la forme protonée dans le milieu chlorhydrique HCl 1M

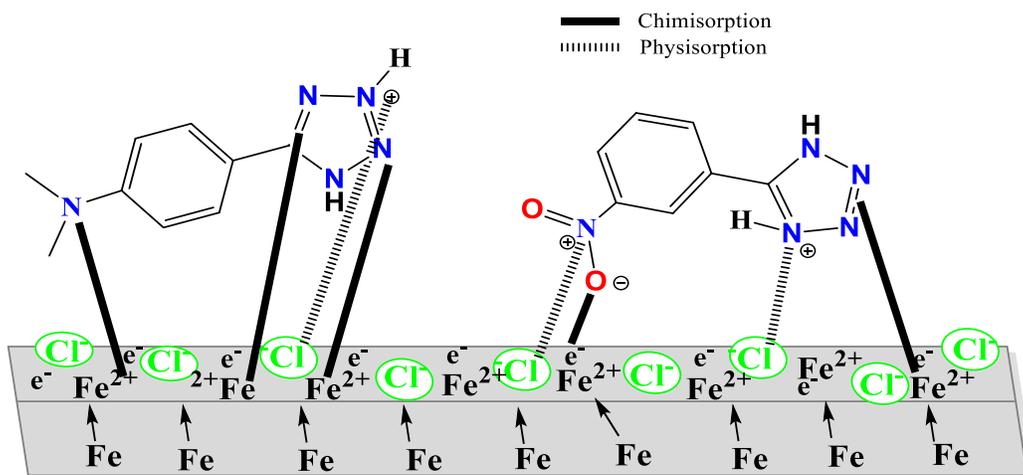


Figure V-4. Mécanisme plausible de l'inhibition de corrosion de l'acier XC38 dans 1M HCl en présence de dérivés phényltétrazole.

V-2-6. Etude théorique et calculs de la chimie quantique

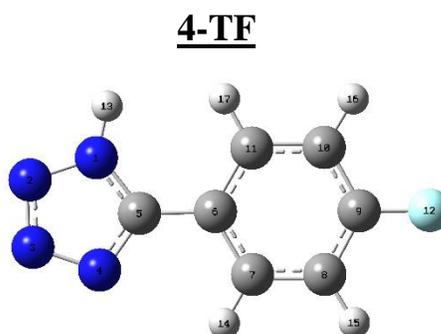
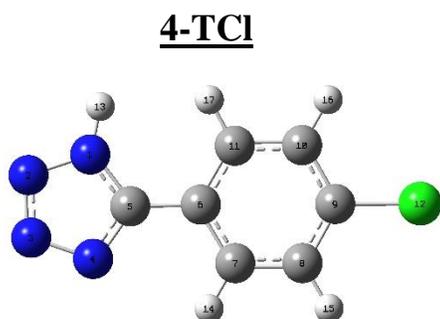
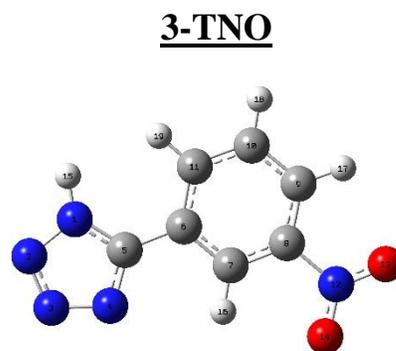
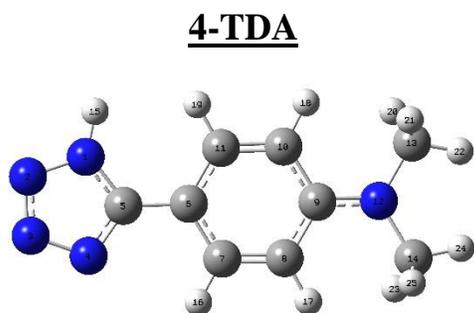
V-2-6-1. Calculs DFT

Afin de trouver une relation entre l'efficacité d'inhibition et les propriétés structurales des tétrazoles synthésés, certains paramètres chimie quantiques tels que moment dipolaire (μ), orbitale moléculaire occupée le plus élevée (E_{HOMO}), les énergies

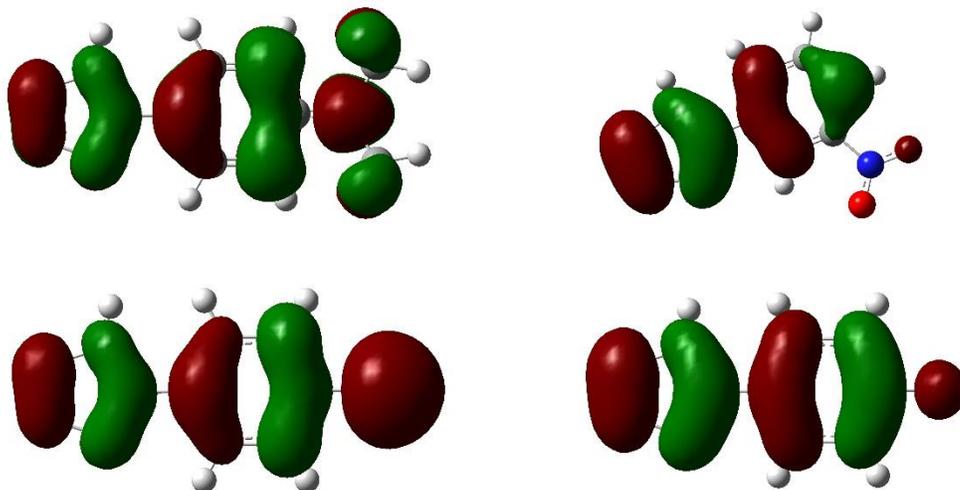
des orbitales moléculaires inoccupées les plus basses (E_{LUMO}), l'écart d'énergie ($\Delta E = E_{LUMO} - E_{HOMO}$) ont été calculés en utilisant la méthode B3LYP / 6-311++G**. La structure optimisée, la distribution électronique (HOMO, LUMO) et les données quantiques sont donnés dans le Tableau V-5 et la figure V-5.

Tableau V-5. Paramètres chimiques quantiques des dérivés tétrazole calculés à l'aide de DFT.

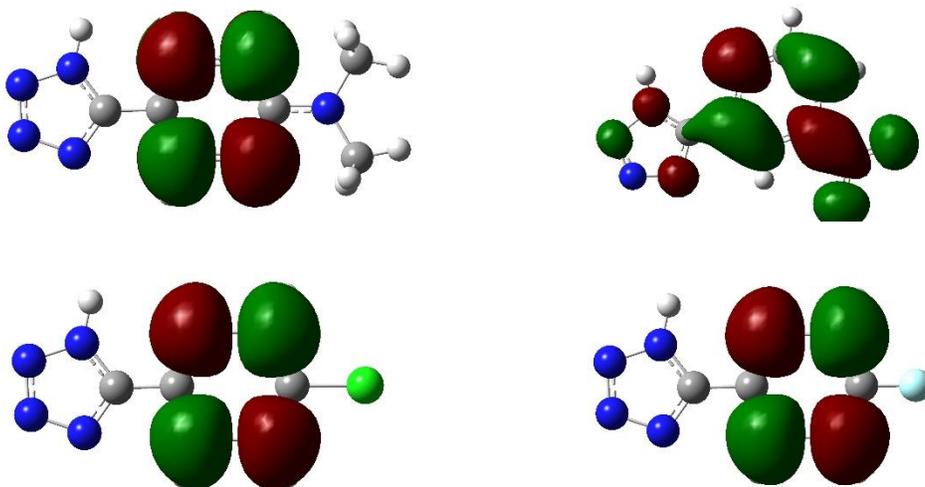
Inh	E_{HOMO} (eV)	E_{LUMO} (eV)	ΔE (eV)	μ (D)	V (cm ³ /mol)	I	A	η	σ	χ
4-TDA	-0,13	0,05	0.18	10.11	119,13	0,13	-0,05	0,15	6.66	0.11
3-TNO	-0,16	0,01	0.17	7.69	109,47	0,16	-0,01	0,16	6.25	0.16
4-TCI	-0,20	0,02	0.22	4.78	108,15	0,20	-0,02	0,21	4.76	0.19
4-TF	-0,17	0,03	0.20	6.37	85,03	0,17	-0,03	0,19	5.26	0.16



OPTIMISE



HOMO



LUMO

Figure V-5. Structure optimisée, distribution électronique HOMO et LUMO des dérivés tétrazole obtenue par la méthode B3LYP/6-311++G**

Les données affichées dans le tableau V-5 représentent les paramètres quantiques chimiques. Les valeurs de l'écart énergétique ($\Delta E = E_{LUMO} - E_{HOMO}$) dans le cas de 4-TDA et 3-TNO sont plus faible que celles de 4-TCl et 4-TF, ce qui montre clairement que 4-TDA et 3-TNO peuvent facilement partagés leurs électrons avec la surface du fer,

ce qui traduit par la forte adsorption de ces molécule en donnant une meilleur performance inhibitrice.

De même, le moment dipolaire de 4-TDA ($\mu=10.11$ D) est plus élevé que celles de 3-TNO, 4-TCl et 4-TF ($\mu=7.69$, 4.78 et 6.37 D) respectivement, ce qui en bon accord avec l'efficacité inhibitrice de 4-TDA estimée par les mesures de perte de poids. Cela indique que les meilleurs paramètres et les propriétés chimiques quantiques sont attribués à la molécule la plus efficace 4-TDA comme le montre le tableau IV-6. De plus, la molécule de 4-TDA a une valeur élevée de *Softness* (6.66) et faible valeur de *Hardness* (0.16) indiquant que cette molécule est plus réactif que celles des autres tétrazoles, en conséquence, une forte tendance d'adsorption [6, 18]. La figure V-5 illustre la distribution électronique des orbitales HOMO et LUMO des dérivés tétrazole. Les régions HOMO des quatre molécules ressortent clairement que ces sites agissent comme des sites nucléophiles, ainsi représentent les centres actifs les plus aptes à interagir avec la surface du métal selon le mécanisme donneur-accepteur entre ces molécules et l'orbitale (d) du fer [19]. Alors que les régions LUMO clarifient les sites aptes à accepter et transférer les électrons vers elle lorsqu'ils interagissent avec la surface métallique.

V-2-6-2. Indice de Fukui

Il est très nécessaire d'identifier les centres les plus réactifs présents sur les molécules inhibitrices afin de pouvoir déterminer ceux qui peuvent interagir facilement avec les atomes de fer de la surface métallique. À cet égard, une analyse des indices de Fukui a été réalisée sur les quatre dérivés tétrazolique en utilisant la méthode (NPA : Natural Population Analysis). De plus, le descripteur dual Δf ($f^- - f^+$) est un paramètre très utile pour exprimer les types de réactivité et la prédominance local de l'atome. La littérature montre que si la valeur de $\Delta f > 0$ l'atome est de nature nucléophile, tandis que $\Delta f < 0$ l'atome est de nature électrophile [20, 21].

Au vu des résultats des tableaux V-6 et V-7, nous remarquons que les valeurs de Δf sont souvent lie à la capacité d'un atome à donner ou à accepter des électrons. Dans notre cas, les valeurs les plus élevées de (Δf) se attribuées aux N1 (0,035985), N2 (0,073885), N3 (0,04175), N4 (0,06608), C6 (0,08248) et N12 (0,112525) pour 4-TDA ;

N₁ (0,025400) N₂ (0,058835) N₃ (0,049115) N₄ (0,076295) C₆ (0,040495) C₁₁ (0,067095) O₁₃ (0,16048) O₁₄ (0,15928) pour 3-TNO ; N₁ (0,03314) N₂ (0,08906) N₃ (0,04824) N₄ (0,08311) C₆ (0,098235) Cl₁₂ (0,129135) pour 4-TCL ; N₁ (0,036605) N₂ (0,08982) N₃ (0,049545) N₄ (0,08166) C₆ (0,098825) F₁₂ (0,09447) pour 4-TF.

Ces résultats suggèrent que ces atomes constituent les meilleurs centres d'échange d'électrons des molécules tétrazoles avec la surface de l'acier.

Tableau V-6. Les indices de Fukui de 4-TDA et 3-TNO estimés par l'analyse POP=NPA

Atome	4-TDA			Atome	3-TNO		
	f^+	f^-	Δf		f^+	f^-	Δf
N 1	-0,05358	-0,01839	<u>0,035985</u>	N 1	-0,03492	-0,01588	<u>0,025400</u>
N 2	-0,10306	-0,04471	<u>0,073885</u>	N 2	-0,0674	-0,05027	<u>0,058835</u>
N 3	-0,05875	-0,02475	<u>0,04175</u>	N 3	-0,03828	-0,05995	<u>0,049115</u>
N 4	-0,08077	-0,05139	<u>0,06608</u>	N 4	-0,06248	-0,09011	<u>0,076295</u>
C 5	-0,09526	0,00407	0,045595	C 5	-0,04329	-0,03344	0,038365
C 6	-0,04926	-0,1157	<u>0,08248</u>	C 6	-0,07043	-0,01056	<u>0,040495</u>
C 7	-0,05989	-0,01396	0,036925	C 7	-0,02015	-0,02916	0,024655
C 8	-0,01786	-0,08118	0,04952	C 8	-0,05663	-0,01178	0,034205
C 9	-0,09403	-0,01117	0,0526	C 9	-0,1045	-0,02978	0,06714
C 10	-0,01603	-0,08372	0,049875	C 10	-0,01654	-0,01575	0,016145
C 11	-0,0644	-0,01328	0,03884	C 11	-0,09549	-0,0387	<u>0,067095</u>
N 12	-0,03792	-0,18713	<u>0,112525</u>	N 12	-0,03124	-0,03806	0,03465
C 13	0,00568	0,0213	-0,01349	O 13	-0,08078	-0,24018	<u>0,16048</u>
C 14	0,00565	0,02122	-0,013435	O 14	-0,08216	-0,2364	<u>0,15928</u>
H 15	-0,05294	-0,01872	0,03583	H 15	-0,03372	-0,02432	0,02902
H 16	-0,0362	-0,03394	0,03507	H 16	-0,03276	-0,0171	0,02493
H 17	-0,03076	-0,03518	0,03297	H 17	-0,04528	-0,01861	0,031945
H 18	-0,03081	-0,03546	0,033135	H 18	-0,03949	-0,02079	0,03014
H 19	-0,03588	-0,03384	0,03486	H 19	-0,04448	-0,01913	0,031805
H 20	-0,01536	-0,04266	0,02901				
H 21	-0,01744	-0,04847	0,032955				
H 22	-0,0142	-0,03088	0,02254				
H 23	-0,0153	-0,0426	0,02895				
H 24	-0,01418	-0,03088	0,02253				
H 25	-0,01745	-0,04858	0,033015				

Tableau V-7. Les indices de Fukui de 4-TDA et 3-TNO estimés par l'analyse POP=NPA

Atome	4-TCI			Atome	3-TF		
	f^+	f^-	Δf		f^+	f^-	Δf
N 1	-0,0486	-0,01768	0,03314	N 1	-0,05347	-0,01974	0,036605
N 2	-0,09116	-0,08696	0,08906	N 2	-0,10202	-0,07762	0,08982
N 3	-0,05116	-0,04532	0,04824	N 3	-0,05782	-0,04127	0,049545
N 4	-0,08304	-0,08318	0,08311	N 4	-0,08503	-0,07829	0,08166
C 5	-0,06999	-0,03	0,049995	C 5	-0,08729	-0,0166	0,051945
C 6	-0,08468	-0,11179	0,098235	C 6	-0,06908	-0,12857	0,098825
C 7	-0,05769	-0,04649	0,05209	C 7	-0,06022	-0,03853	0,049375
C 8	-0,03543	-0,03884	0,037135	C 8	-0,02746	-0,05921	0,043335
C 9	-0,09646	-0,09177	0,094115	C 9	-0,10512	-0,10101	0,103065
C 10	-0,032	-0,04674	0,03937	C 10	-0,02409	-0,06594	0,045015
C 11	-0,06182	-0,04074	0,05128	C 11	-0,06617	-0,03497	0,05057
Cl 12	-0,08202	-0,17625	0,129135	F 12	-0,05433	-0,13461	0,09447
H 13	-0,0471	-0,03081	0,038955	H 13	-0,05256	-0,02872	0,04064
H 14	-0,04072	-0,03769	0,039205	H 14	-0,03992	-0,04147	0,040695
H 15	-0,03897	-0,03882	0,038895	H 15	-0,03779	-0,04572	0,041755
H 16	-0,03867	-0,0394	0,039035	H 16	-0,03766	-0,04632	0,04199
H 17	-0,04049	-0,03754	0,039015	H 17	-0,03993	-0,04142	0,040675

V-3. Conclusion

L'inhibition de la corrosion de l'acier XC38 dans le HCl 1M au moyen des molécules de tétrazoles synthétisés conduit aux conclusions suivantes :

1. L'étude comparative du pouvoir inhibiteurs des quatre dérivés tétrazolique montre que la molécule de 4-TDA est le meilleur inhibiteur vis-à-vis la corrosion de l'acier XC38 dans 1M HCl, et leurs efficacité évolue dans le sens suivant : 4-TDA (94.86%) > 3-TNO (82.93%) > 4-TCI (45.31%) > 4-TF (38.16%).
2. Les paramètres cinétiques et thermodynamique montrent un doublet aspect d'adsorption (adsorption physique et adsorption chimique).
3. Les inhibiteurs testés 4-TDA et 3-TNO s'adsorbent à la surface de l'acier XC38 selon l'isotherme d'adsorption de Langmuir.

4. Les résultats de la chimie quantique indiquent clairement que les meilleurs paramètres trouvés sont attribués à la molécule la plus efficace 4-TDA, ce qui est en bon accord avec les résultats expérimentaux.

Références bibliographiques

1. Khaled, K. and M. Al-Qahtani, *The inhibitive effect of some tetrazole derivatives towards Al corrosion in acid solution: Chemical, electrochemical and theoretical studies*. Materials Chemistry and Physics, 2009. **113**(1): p. 150-158.
2. El-Askalany, A., et al., *Novel tetrazole-based symmetrical diselenides as corrosion inhibitors for N80 carbon steel in 1 M HCl solutions: experimental and theoretical studies*. Journal of Molecular Liquids, 2016. **223**: p. 497-508.
3. Elkacimi, Y., et al., *Inhibition of mild steel corrosion by some phenyltetrazole substituted compounds in hydrochloric acid*. Portugaliae Electrochimica Acta, 2012. **30**(1): p. 53-65.
4. Verma, C., M. Quraishi, and A. Singh, *5-Substituted 1H-tetrazoles as effective corrosion inhibitors for mild steel in 1 M hydrochloric acid*. Journal of Taibah University for Science, 2016. **10**(5): p. 718-733.
5. Verma, C., et al., *Adsorption behavior of glucosamine-based, pyrimidine-fused heterocycles as green corrosion inhibitors for mild steel: experimental and theoretical studies*. The Journal of Physical Chemistry C, 2016. **120**(21): p. 11598-11611.
6. Boudjellal, F., et al., *Experimental and theoretical approach to the corrosion inhibition of mild steel in acid medium by a newly synthesized pyrazole carbothioamide heterocycle*. Journal of Molecular Structure, 2020. **1199**: p. 127051.
7. Bensajjay, F., et al., *Corrosion inhibition of steel by 1-phenyl 5-mercapto 1, 2, 3, 4-tetrazole in acidic environments (0.5 M H₂SO₄ and 1/3 M H₃PO₄)*. Anti-Corrosion Methods and Materials, 2003.
8. Noor, E.A., *Temperature effects on the corrosion inhibition of mild steel in acidic solutions by aqueous extract of fenugreek leaves*. INTERNATIONAL JOURNAL OF ELECTROCHEMICAL SCIENCE, 2007. **2**(12).
9. Al-Sabagh, A., et al., *Corrosion inhibition efficiency of linear alkyl benzene derivatives for carbon steel pipelines in 1M HCl*. Egyptian journal of petroleum, 2011. **20**(2): p. 33-45.
10. Attou, A., et al., *Experimental studies and computational exploration on the 2-amino-5-(2-methoxyphenyl)-1, 3, 4-thiadiazole as novel corrosion inhibitor for mild steel in acidic environment*. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2020. **604**: p. 125320.

11. Zhuk, N., *Course on corrosion and metal protection*. Metallurgy, Moscow, 1976. 24.
12. Hmamou, D.B., et al., *Weight loss, electrochemical, quantum chemical calculation, and molecular dynamics simulation studies on 2-(benzylthio)-1, 4, 5-triphenyl-1H-imidazole as an inhibitor for carbon steel corrosion in hydrochloric acid*. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2013. **52**(40): p. 14315-14327.
13. Benali, O., C. Selles, and R. Salghi, *Inhibition of acid corrosion of mild steel by *Anacyclus pyrethrum* L. extracts*. *Research on Chemical Intermediates*, 2014. **40**(1): p. 259-268.
14. Ouici, H., et al., *The effect of some triazole derivatives as inhibitors for the corrosion of mild steel in 5% hydrochloric acid*. *Research on Chemical Intermediates*, 2013. **39**(7): p. 3089-3103.
15. Fawzy, A., et al., *Thermodynamic, kinetic and mechanistic approach to the corrosion inhibition of carbon steel by new synthesized amino acids-based surfactants as green inhibitors in neutral and alkaline aqueous media*. *Journal of Molecular Liquids*, 2018. **265**: p. 276-291.
16. Hamani, H., et al., *1-(4-Nitrophenyl-imino)-1-(phenylhydrazono)-propan-2-one as corrosion inhibitor for mild steel in 1 M HCl solution: weight loss, electrochemical, thermodynamic and quantum chemical studies*. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2017. **801**: p. 425-438.
17. El Kacimi, Y., et al., *Corrosion inhibition studies for mild steel in 5.0 M HCl by substituted phenyltetrazole*. *Euro-Mediterranean Journal for Environmental Integration*, 2017. **2**(1): p. 1.
18. Sehmi, A., et al., *Corrosion Inhibition of Mild Steel by newly Synthesized Pyrazole Carboxamide Derivatives in HCl Acid Medium: Experimental and Theoretical Studies*. *Journal of the Electrochemical Society*, 2020. **167**(15): p. 155508.
19. Messali, M., et al., *Guar gum as efficient non-toxic inhibitor of carbon steel corrosion in phosphoric acid medium: electrochemical, surface, DFT and MD simulations studies*. *Journal of Molecular Structure*, 2017. **1145**: p. 43-54.
20. Morgenstern, A., T.R. Wilson, and M. Eberhart, *Predicting chemical reactivity from the charge density through gradient bundle analysis: moving beyond Fukui functions*. *The Journal of Physical Chemistry A*, 2017. **121**(22): p. 4341-4351.
21. Zacharias, A.O., et al., *DFT, spectroscopic studies, NBO, NLO and Fukui functional analysis of 1-(1-(2, 4-difluorophenyl)-2-(1H-1, 2, 4-triazol-1-yl) ethylidene) thiosemicarbazide*. *Journal of Molecular Structure*, 2018. **1158**: p. 1-13.

Conclusion Générale

Conclusion générale

L'ensemble des travaux présentés dans ce manuscrit est subdivisé en cinq chapitres :

Le premier chapitre donne un aperçu général sur les phénomènes de corrosion, les méthodes de protection contre la corrosion tel que l'utilisation des composés hétérocycliques comme inhibiteurs de la corrosion, ainsi que les techniques utilisées pour étudier la corrosion en milieu acide. Le deuxième chapitre présente une étude bibliographique sur les hétérocycles de pyrazole et tétrazole, leurs méthodes de synthèse ainsi que la préparation des inhibiteurs de pyrazole et tétrazole utilisés dans ce travail comme inhibiteurs de la corrosion de l'acier dans le HCl 1M. Le troisième chapitre expose la méthodologie et les dispositifs expérimentaux. Le quatrième et le cinquième chapitre montre les principaux résultats expérimentaux de l'étude des hétérocycles de pyrazole et tétrazole comme inhibiteurs de la corrosion de l'acier dans l'acide chlorhydrique HCl 1M.

De façon générale le contenu de ce travail et s'articule principalement sur la synthèse, la caractérisation et l'étude des propriétés inhibitrices de la corrosion des hétérocycles penta atomique comme les pyrazoles et les tétrazoles. L'étude et l'évaluation de l'effet inhibiteur des composés synthétisés a également été réalisée en utilisant différentes techniques d'évaluation, à savoir, la méthode de perte de poids, les méthodes électrochimiques (courbes de Tafel, les courbes d'impédances électrochimiques), l'analyse de surface par la microscopie électronique à balayage MEB, la spectroscopie FT-IR et UV-visible. Les calculs théoriques (DFT) sont aussi effectués afin de trouver une corrélation entre les propriétés électroniques des inhibiteurs et leur effet inhibiteur.

Les hétérocycles synthétisés et utilisés en tant qu'inhibiteur de corrosion sont nommés comme suit :

- ❖ 5-(4-(diméthylamino)phényl)-3-phényl-4,5-dihydro-1H-pyrazole-1-carboxamide **DPC-1**.
- ❖ (E)-5-(4-(diméthylamino)phényl)-3-(4-(diméthylamino)styril)-4,5-dihydro-1H-pyrazole-1-carboxamide **DPC-2**.
- ❖ 5-(4-diméthylaminophényl)-1H-tétrazole **4-TDA**.
- ❖ 5-(3-nitrophényl)-1H-tétrazole **3-TNO**.

- ❖ 5-(4-chlorophenyl)-1*H*-tetrazole **4-TCl**.
- ❖ 5-(4-fluorophenyl)-1*H*-tetrazole **4-TF**.

La synthèse des dérivés des pyrazole, notamment les pyrazoles carboxamides est décrite dans le chapitre II en utilisant des protocoles expérimentaux classiques comme le chauffage à reflux et des réactifs de base disponibles et peu coûteux comme les dérivés de benzaldéhyde, dérivés de l'acétophénone et l'éthanol comme solvant. Les hétérocycles pyrazoles carboxamides sont obtenus par deux étapes successive : la première étape consiste à la synthèse des cétones α,β -insaturés (chalcones) comme le **(DMC)** et **(NDBA)** par la réaction de condensation aldolique de *Claisen-Schmidt* en faisant réagir le p-diméthylaminobenzaldéhyde (réactif électrophile) avec de l'acétophénone et l'acétone, respectivement. La réaction nécessite un solvant polaire portique comme l'éthanol ou méthanol, en présence d'une base et un chauffage à reflux. Le mécanisme de la réaction passe tout d'abord par la formation de l'énolate formée par l'action de la base sur le dérivé cétonique, puis l'énolate se condense sur le carbonyle de l'aldéhyde pour aboutir à une cétone β -hydroxylée qui se déshydratée spontanément sous l'action de la base et la chaleur en chalcone **(DMC)** ou **(NDBA)**. La deuxième étape était la préparation des pyrazoles carboxamides via une réaction de cyclocondensation des dérivés de chalcone **(DMC)** et **(NDBA)** avec le semicarbazide chlorhydrate dans un mélange d'éthanol et d'hydroxyde de sodium en solution, sous reflux pendant cinq ou sept heure. La réaction des dérivés de chalcones avec le semicarbazide conduit initialement à la formation d'hydrazone qui n'a pas isolé. Ce dernier subit une cyclisation intermoléculaire sous l'action de la chaleur, pour donner les pyrazoles carboxamides souhaités. Les composés pyrazoliques **(DPC-1)** et **(DPC-2)** ainsi préparés ont été purifiés par recristallisation dans l'éthanol pour être testés comme inhibiteurs de corrosion pour l'acier doux dans l'HCl 1 M.

Comme le montre la large part qu'il occupe ce travail, l'étude des propriétés inhibitrices de la corrosion de l'acier dans l'acide chlorhydrique 1M par les hétérocycles de pyrazoles et tétrazoles a été effectuée en faisant appel à la méthode de perte de masse et aux méthodes électrochimiques. Les résultats obtenus par la méthode gravimétrique montre que l'efficacité inhibitrice augmente avec la concentration en inhibiteurs **(DPC-1)** et **(DPC-2)**, atteignant (84%, 4×10^{-4} M) et (80% $1,6 \times 10^{-4}$ M), respectivement à $T=30^{\circ}\text{C}$. L'étude de l'effet de température des pyrazoles carboxamides a été menée dans la gamme de 30°C , 40°C , 50°C et 60°C . En

effet, les résultats trouvés révèlent que ces molécules restent aussi efficaces même à des températures élevées en donnant des taux d'inhibition au voisinage de (84,56% à 30°C, 92% à 40°C, 90.30% à 50°C, 90.90% à 60°C) et (80% à 30°C, 90.43% à 40°C, 94.10% à 50°C, 92.00% à 60°C) pour **(DPC-1)** et **(DPC-2)**, respectivement. Les courbes de polarisation révèlent que l'addition de faibles quantités des molécules entraîne une diminution considérable des densités des courants de corrosion. Agissant essentiellement sur la réaction cathodique ; ce qui confirme le caractère cathodique des deux molécules utilisées. Le pouvoir inhibiteur atteint 82% (4×10^{-4} M) et 72% ($1,6 \times 10^{-4}$ M) pour **(DPC-1)** et **(DPC-2)**, respectivement. Les spectres d'impédance électrochimique pour l'ensemble des cas étudiés se présentent sous forme des demi-cercles avec un diamètre augmente avec la concentration des inhibiteurs. En effet, plus la concentration des inhibiteurs croît plus les valeurs de la résistance de transfert de charge (R_{ct}) augmentent, et plus la capacité de la double couche diminuent. Ces résultats suggèrent un mécanisme d'adsorption de ces derniers sur la surface métallique. L'augmentation de la température induit un accroissement des densités de courants anodiques et cathodiques, et une diminution de la résistance de transfert de charge, ceci est la conséquence des faibles interactions entre le métal et les molécules testées. Les calculs des grandeurs thermodynamiques d'adsorption, a permis de mettre en évidence le processus d'adsorption physico-chimique des molécules inhibitrices sur la surface de l'acier. Les grandeurs d'activations sont aussi calculées ; en effet l'énergie d'activation du processus de dissolution de l'acier augmente en présence de **(DPC-1)**, confirme que cette molécule a ralenti le processus de corrosion par formation d'une couche protectrice à l'interface métal/solution, alors que cette même énergie diminue avec la molécule **(DPC-2)**, cela peut être attribué à la chimisorption de la molécule **(DPC-2)** à la surface de l'acier. Les signes positifs du changement d'enthalpies (ΔH°_a) reflètent la nature endothermique du processus de dissolution de l'acier et signifiant que la dissolution de l'acier est difficile en présence d'inhibiteurs. Afin d'approfondir nos investigations, une étude des isothermes d'adsorption a été réalisée ; les résultats montrent que ces adsorptions obéissent à l'isotherme d'adsorption de Langmuir. L'analyse des produits de corrosion par FT-IR et UV-visible montre que **(DPC-1)** et **(DPC-2)** ont effectivement interagit avec la surface du métal via des interactions de types chimique, confirmant ainsi les résultats obtenus par les calculs des paramètres d'adsorption thermodynamique. L'étude de la morphologie

de la surface de l'acier par la microscopie électronique à balayage (MEB) a révélé que les deux inhibiteurs agissent par formation d'un film organique protecteur sur la surface métallique. Les calculs chimique quantique (DFT) et l'analyses des indices de Fukui suggèrent que le cycle pyrazole, l'entité carboxamide, ainsi que les substituants aryliques des deux inhibiteurs sont impliqués dans le processus donneur-accepteur avec la surface de l'acier. Les valeurs calculées de l'énergie de liaison et de l'énergie d'interaction montrent que les molécules (DPC-1) et (DPC-2) sont fortement adsorbées sur la surface de l'acier doux, ce qui est en bon accord avec l'étude expérimentale.

Les tétrazoles utilisés dans ce travail ont été synthétisés par un procédé vert et efficace en faisant réagir un dérivé aldéhyde (ou dérivé nitrile) avec l'hydroxylamine et l'azoture de sodium en une seule étape et en présence d'une quantité catalytique d'une nanoparticule à base de cuivre tel que **Cu-MCM-41**, ce catalyseur vert peut être récupéré à la fin de la réaction, ce qui permet de le réutiliser encore une fois. Cette réaction est réalisée dans un solvant polaire de haut point d'ébullition tel que le diméthylformamide (DMF) en utilisant un chauffage conventionnel classique et agitation magnétique. L'utilisation des tétrazole, à savoir, le 5-(4-diméthylamino)-1*H*-tétrazole (**4-TDA**), le 5-(3-nitrophenyl)-1*H*-tétrazole (**3-TNO**), le 5-(4-chlorophenyl)-1*H*-tétrazole (**4-TCI**), le 5-(4-fluorophenyl)-1*H*-tétrazole (**4-TF**) pour l'acier XC38 dans l'acide chlorhydrique 1M montre que l'inhibiteur (**4-TDA**) est plus efficace à celle de 3-TNO, 4-TCI et 4-TFL, et l'ordre de l'efficacité inhibitrice suit l'ordre : 4-TDA > 3-TNO > 4-TCI > 4-TF, et atteint la valeur optimale de 94%, 83% à 10^{-3} (M) et 45%, 38% à 5×10^{-4} (M), respectivement. Le processus d'adsorption de différents inhibiteurs se fait selon l'isotherme d'adsorption de Langmuir. Une bonne corrélation a été trouvée entre les valeurs (ΔE ; μ ; σ) et le pouvoir inhibiteur des dérivés tétrazolique. Par conséquent, la molécule (**4-TDA**) a la plus faible valeur du gap (ΔE), et présente une valeur élevée de la softness (σ), et du moment dipolaire (μ), ce qui augmente donc son efficacité inhibitrice par rapport aux autres inhibiteurs étudiés.

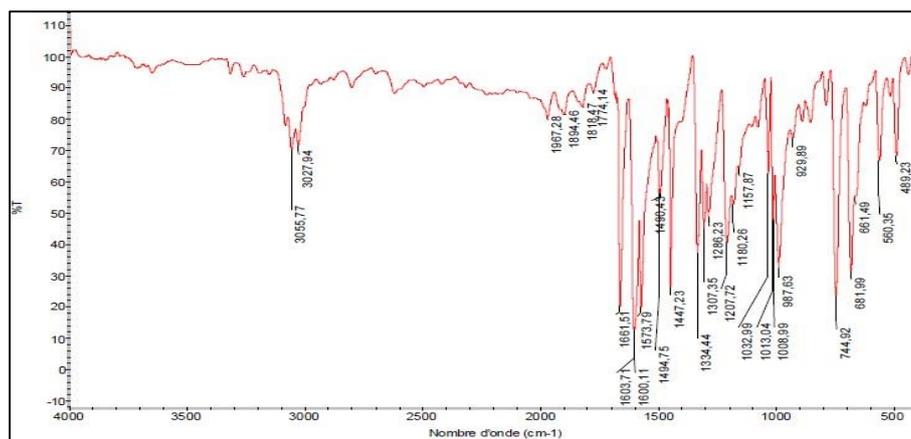
L'analyse des indices de Fukui affirme que les centres de réactivité des atomes d'inhibiteurs sont localisés au niveau des hétéroatomes et par conséquent suggère leurs aptitudes à s'adsorber fortement à la surface métallique

Enfin, nous pouvons envisager quelques perspectives pour la poursuite de ce travail :

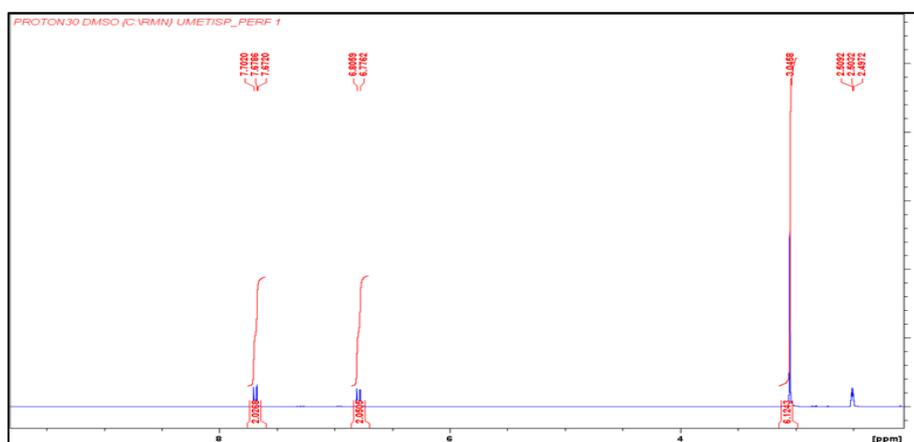
- Etudes du pouvoir inhibiteur des dérivés de tétrazole en utilisant les méthodes électrochimiques.
- La caractérisation de la surface des métaux par d'autres méthodes comme la MEB, XPS et AFM.
- Etude du pouvoir protecteur des hétérocycles sur la corrosion d'autres alliages dans différents milieux agressifs.

Annexe

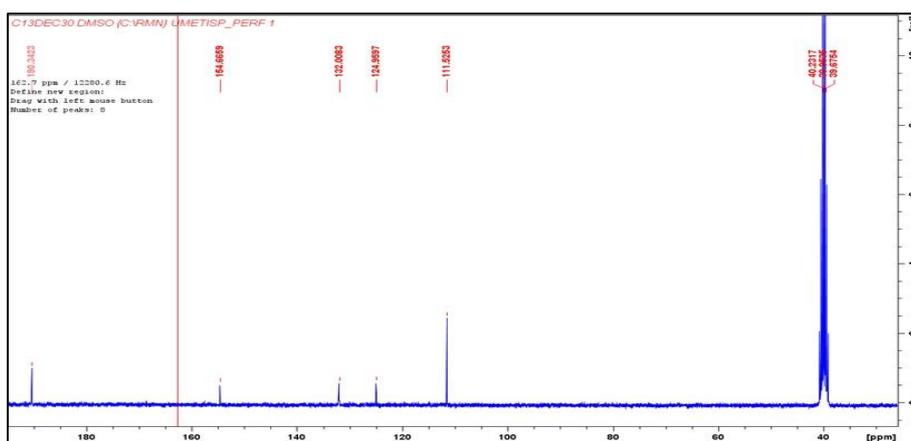
Spectre IR de (E)-3-(4- (diméthylamino) phényl)-1-phénylprop-2-en-1-one (DMC)



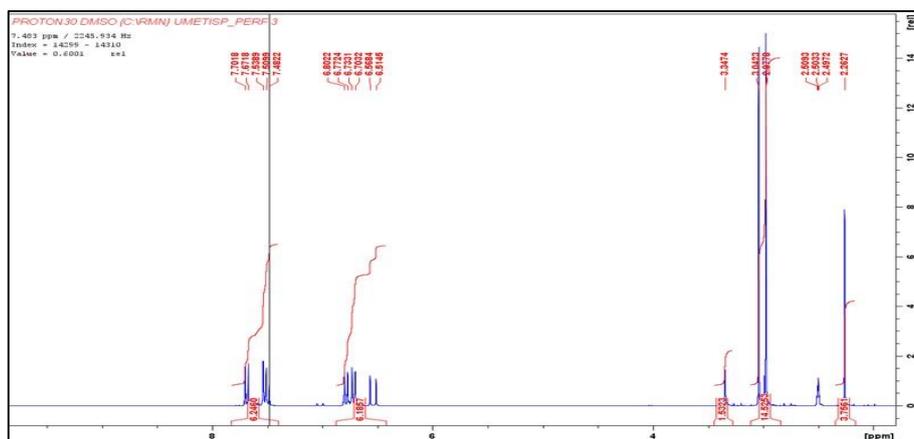
Spectre RMN ¹H de (E)-3-(4- (diméthylamino) phényl)-1-phénylprop-2-en-1-one (DMC)



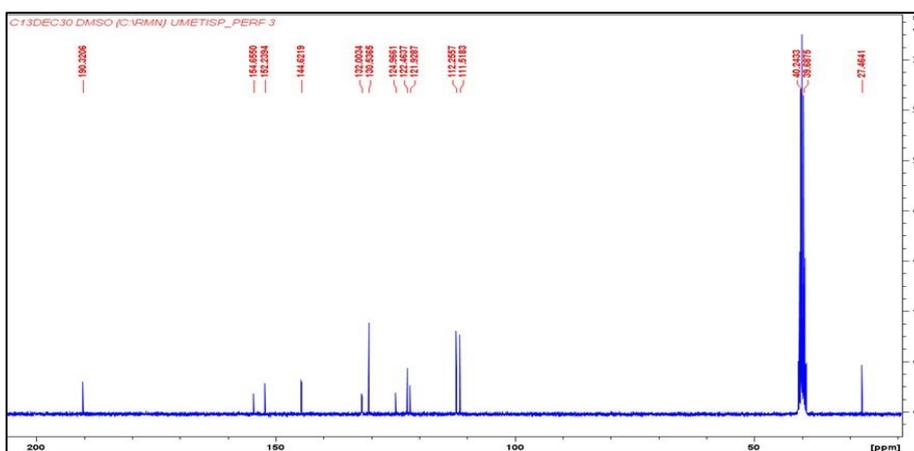
Spectre RMN ¹³C de (E)-3-(4- (diméthylamino) phényl)-1-phénylprop-2-en-1-one (DMC)



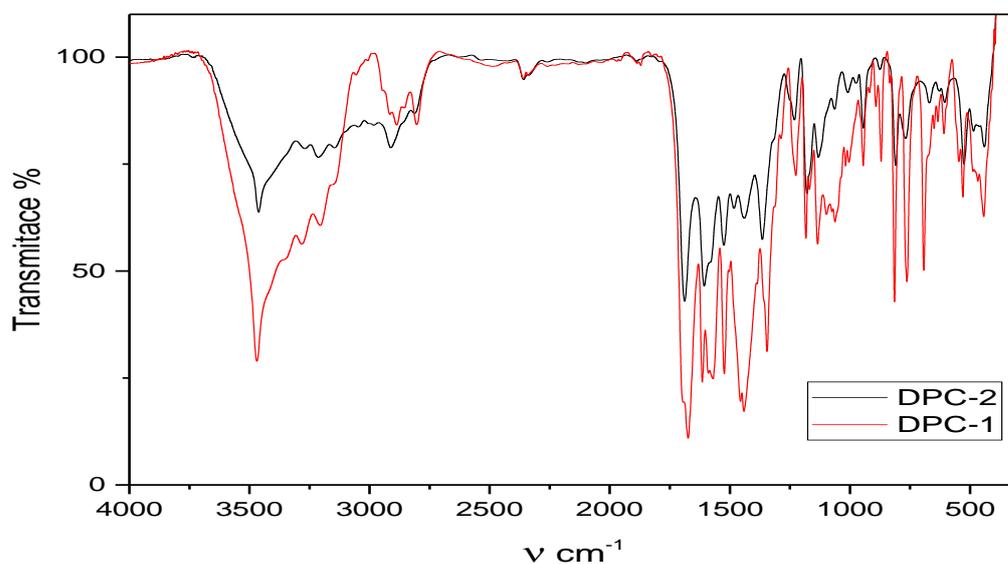
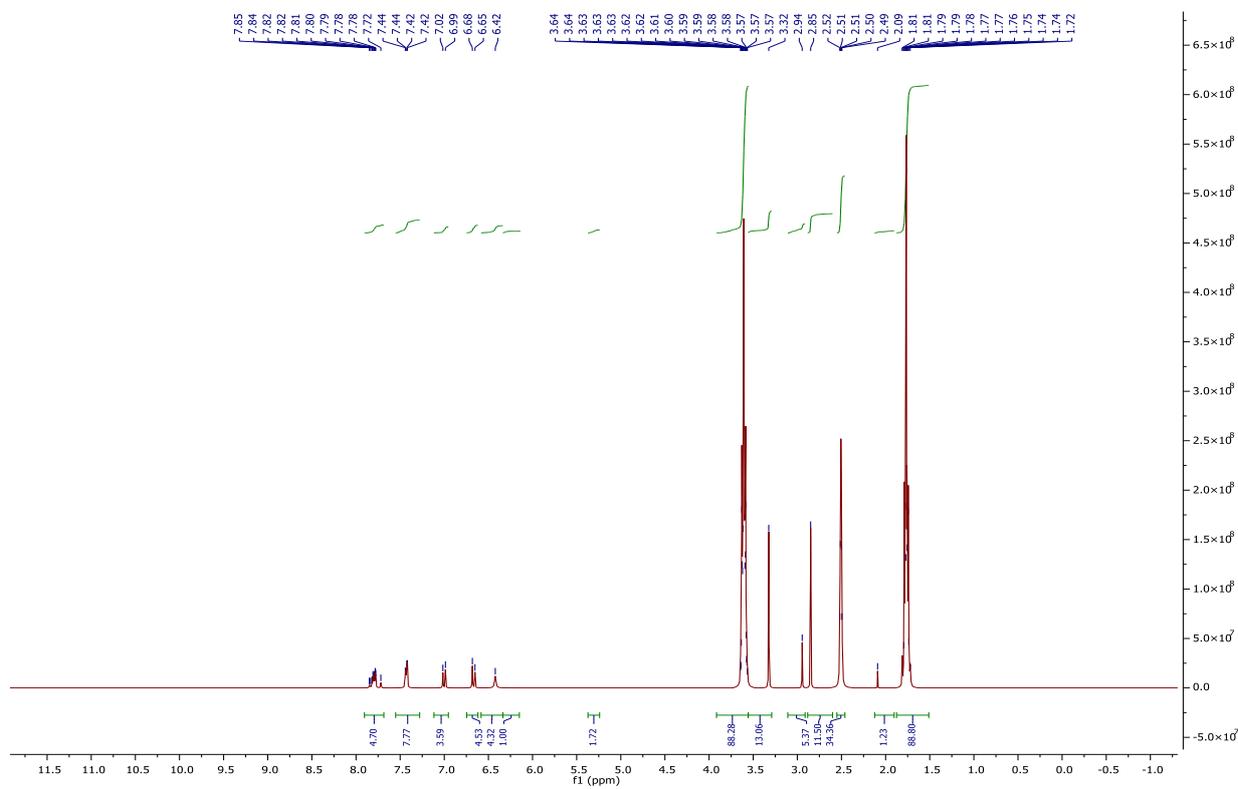
Spectre RMN ^1H de (1E,4E)-1,5-bis (4-(diméthylamino)phényl) penta-1,4-diène-3-one (NDBA)



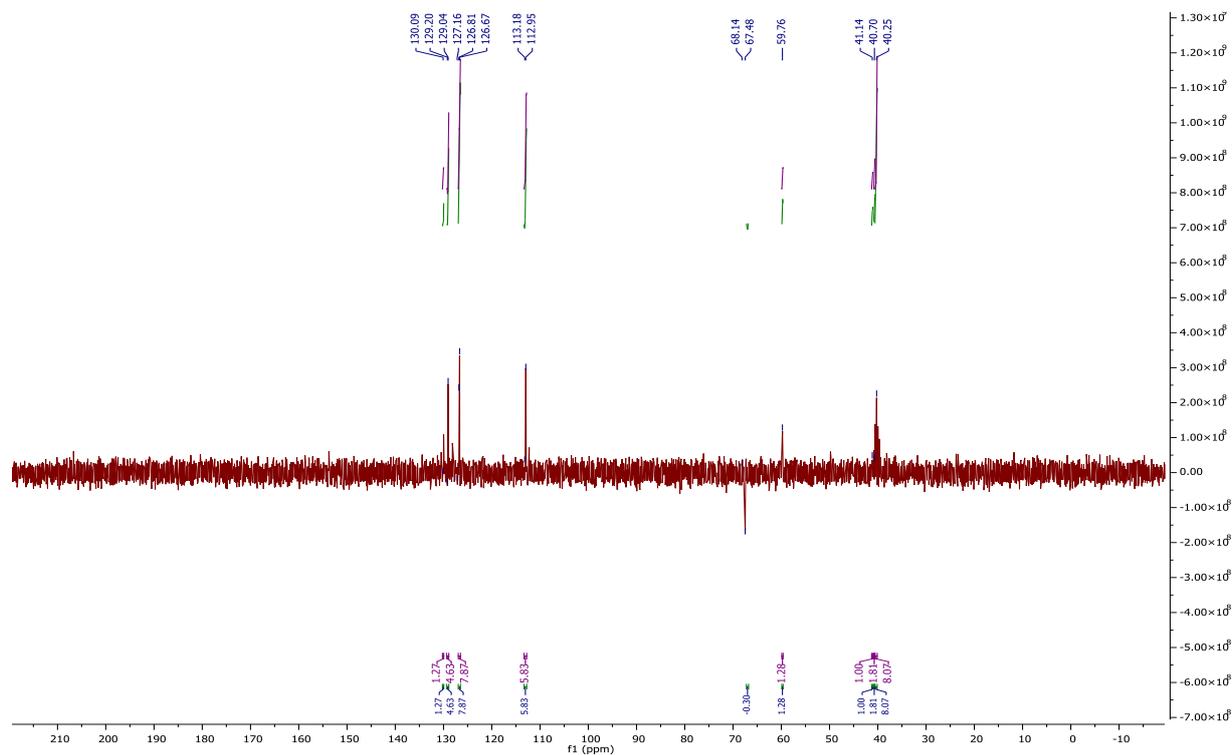
Spectre RMN ^{13}C de (1E,4E)-1,5-bis (4-(diméthylamino)phényl) penta-1,4-diène-3-one (NDBA)



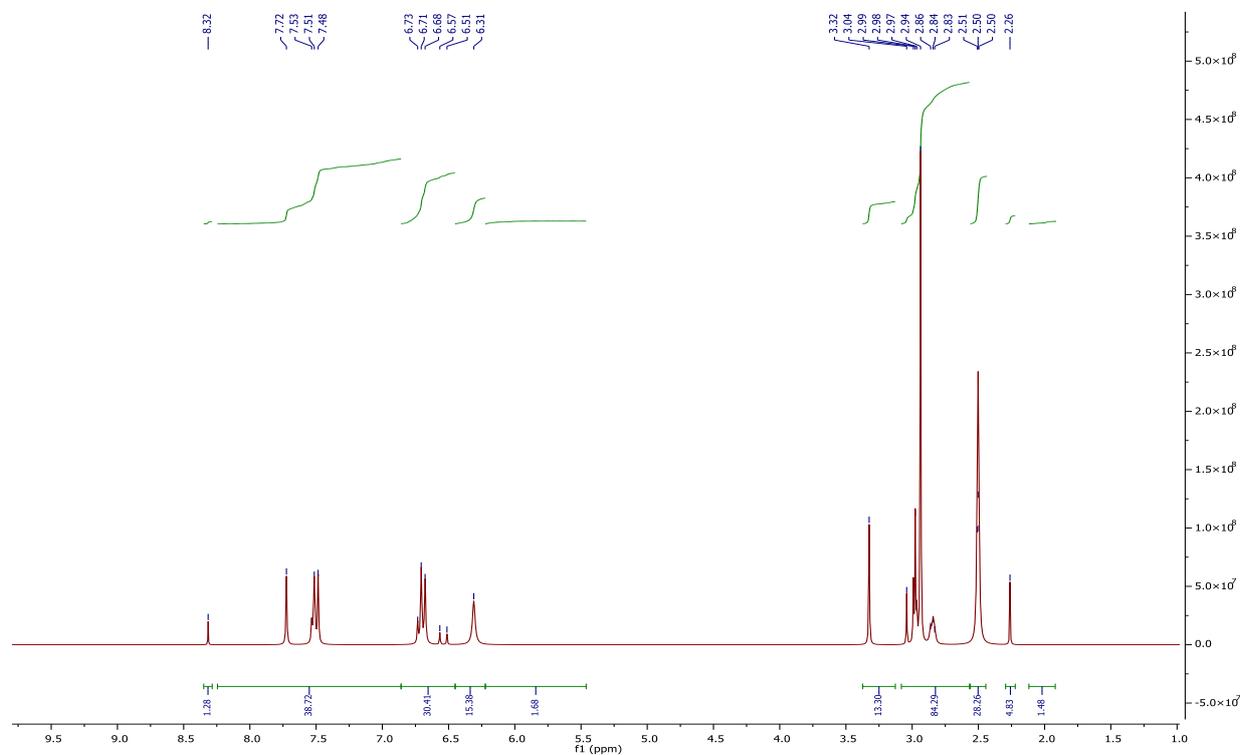
Spectre IR de dérivés pyrazole carboxamide DPC-1 et DPC-2

Spectre RMN 1H de 5-(4-(diméthylamino)phényl)-3-phényl-4,5-dihydro-1H-pyrazole-1-carboxamide (DPC-1)

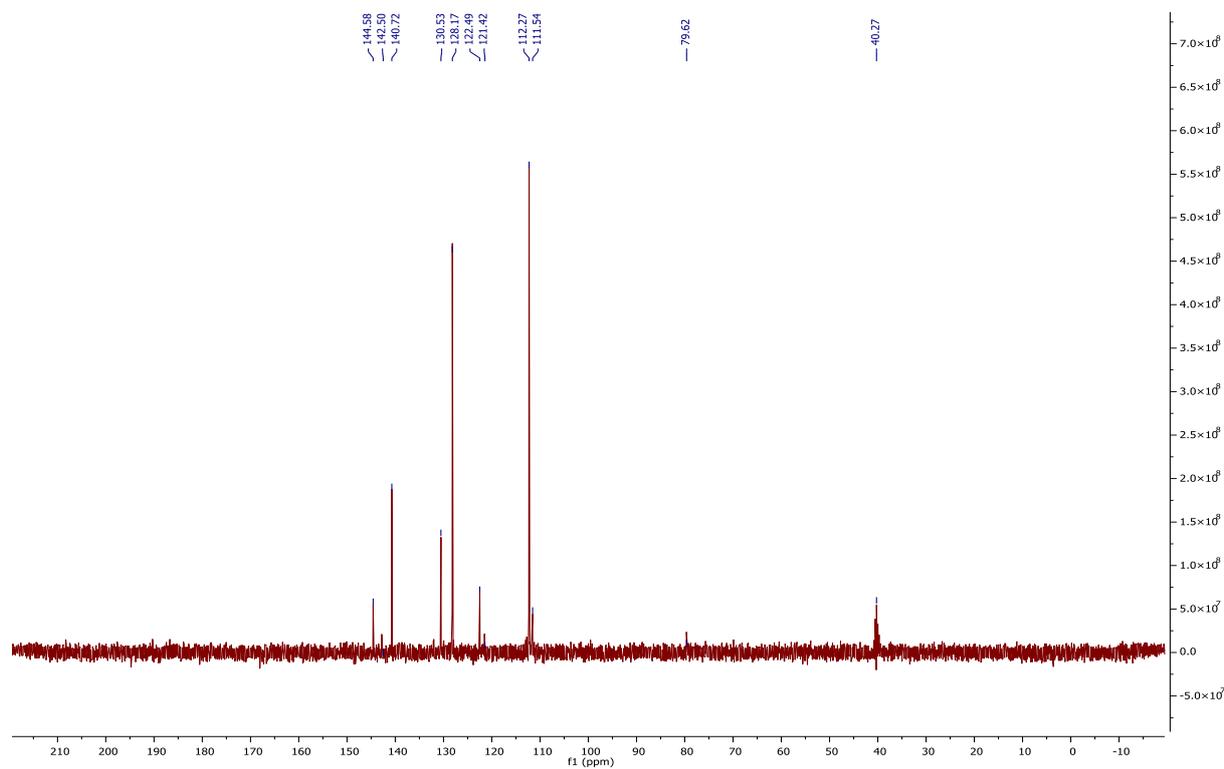
Spectre RMN DEPT 135 de 5-(4-(diméthylamino)phényl)-3-phényl-4,5-dihydro-1H-pyrazole-1-carboxamide(DPC-1)



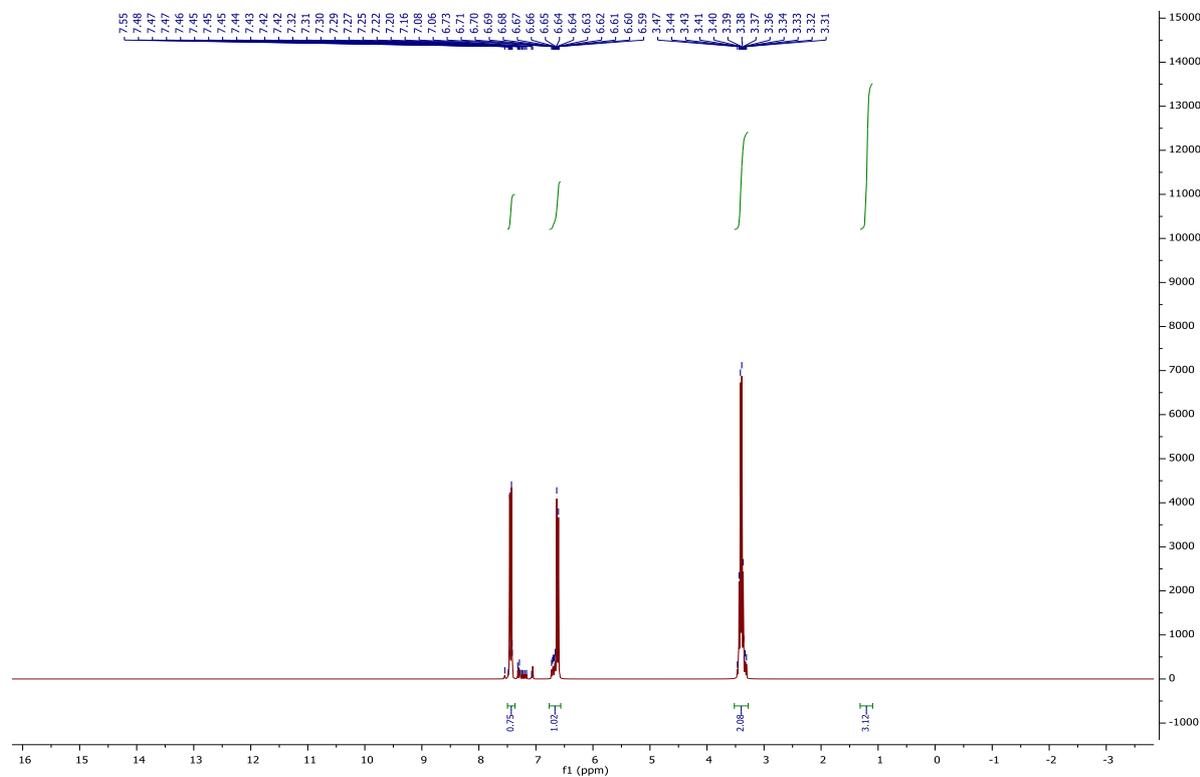
Spectre RMN ^1H de (E)-5-(4-(diméthylamino)phényl)-3-(4 (diméthylamino) styryl)-4,5-dihydro-1H-pyrazole-1-carboxamide (DPC-2)

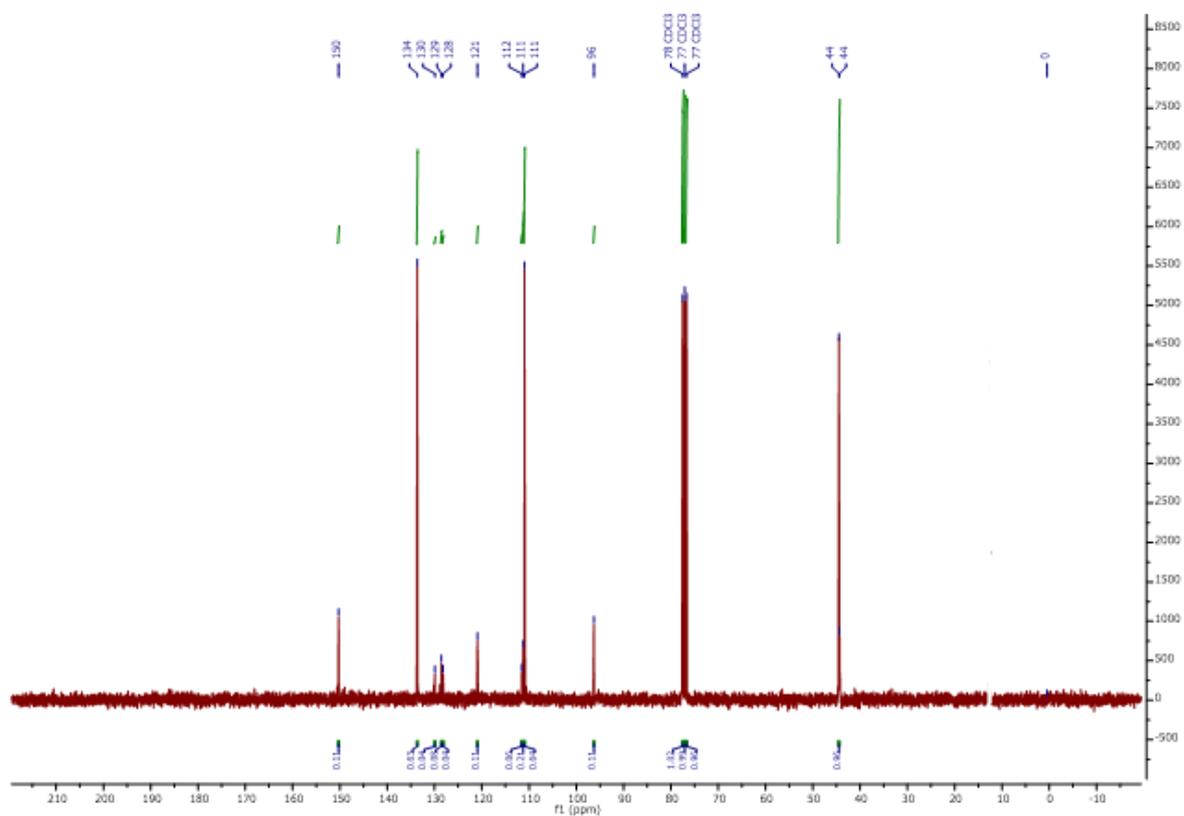
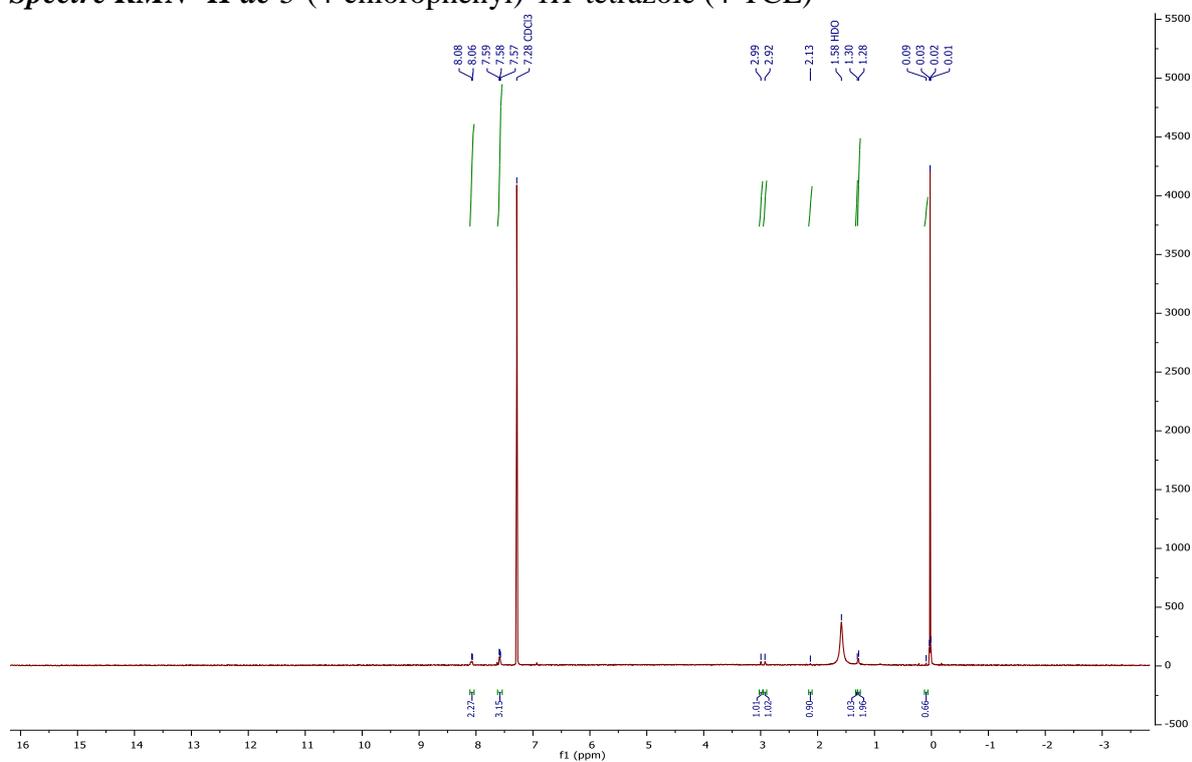


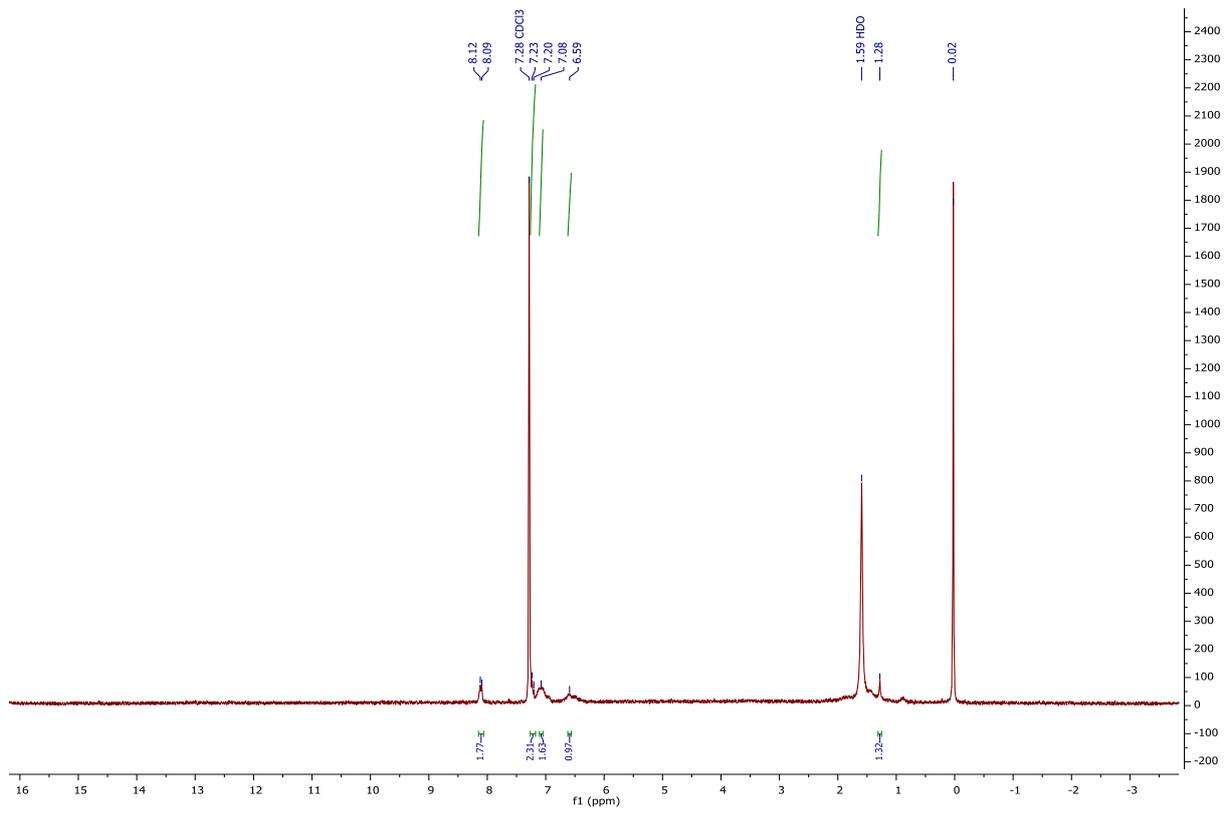
Spectre RMN ^{13}C de (E)-5-(4-(diméthylamino)phényl)-3-(4 (diméthylamino) styryl)-4,5-dihydro-1H-pyrazole-1-carboxamide (DPC-2)



Spectre RMN ^1H de 5-(4-diméthylaminophényl) 1H-tétrazole (4-TDA)



Spectre RMN ^{13}C de 5-(4-diméthylaminophenyl) 1H-tétrazole (4-TDA)**Spectre RMN ^1H de 5-(4-chlorophenyl)-1H-tétrazole (4-TCL)**

Spectre RMN ^1H de 5-(4-fluorophenyl)-1H-tetrazole

Travaux Scientifiques

Publication International

- **Journal of the Electrochemical Society ECS** « *Corrosion Inhibition of Mild Steel by newly Synthesized Pyrazole Carboxamide Derivatives in HCl Acid Medium: Experimental and Theoretical Studies* » DOI : [10.1149/1945-7111/abab25](https://doi.org/10.1149/1945-7111/abab25)
A. Sehmi, H.B. Ouici, A. Guendouzi, M. Ferhat, O. Benali, F. Boudjellal,
- **Journal of Molecular Structure**
« *Experimental and theoretical approach to the corrosion inhibition of mild steel in acid medium by a newly synthesized pyrazole carbothioamide heterocycle* »
F. Boudjellal, H.B. Ouici, A. Guendouzi, O. Benali, A. Sehmi,
DOI : [10.1016/j.molstruc.2019.127051](https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2019.127051)
- **Materials Research Express**
« *Enhancement of adsorption capacity of low cost mesoporous MCM-41 and their antibacterial and antifungal activities* »
DOI : [10.1088/2053-1591/ab5dda](https://doi.org/10.1088/2053-1591/ab5dda)
N. Bouchikhi, M. Adjdir, K. C. Bendeddouche, D. Bouazza, A. Mokhtar, F. Bennabi, H. A. Tabti, A. Sehmi, H. Miloudi,

Communication International

- **International Conference on Materials Science ICMS2018** « *Synthesis and characterization of new pyrazole heterocyclic derivatives using as a protective organic mild steel corrosion in acidic media* » **12-14 september 2018 UFAS Setif 1.**
A. Sehmi, H.B. Ouici,
- **International Symposium Environment & sustainable development ISES 2020**« *Experimental and computational chemical studies of new Tetrazole derivative as an effective corrosion inhibitor for carbon steel in 1M HCl* »**10-11 February 2020 UAZR, Relizane.**
A. Sehmi, H.B. Ouici, A. Guendouzi, M. Ferhat, N. Bouchikhi,
- **International Congress Valorisation of Bio Resources : Application and Impact on Sustainable Development CIVAIDD 2020** « *A comparative study of the newly synthesized compounds on the inhibition of mild steel corrosion in hydrochloric acid* » **26-27 Novembre 2020 UMBB, Boumerdes.**
A. Sehmi, H.B. Ouici, A. Guendouzi, M. Ferhat, N. Bouchikhi,
- **Séminaire International : Impact du covid-19 sur l'Environnement (Webinaire) Icovid-19E2020** « *Inhibition properties of new pyrazole carboxamide for XC38 carbon steel in acidic environment: a combined experimental and theoretical approach* » **30-31 Decembre 2020 USDB, Blida 1**
A. Sehmi,
- **1st International seminar New visions in Sustainable Amortization of Biodiversity of Uncertain Areas** « *Metal complexes of novel Symmetrical Schiff Bas: Synthesis, Characterization and antibacterial activity* » **07-08 Avril 2021, Naama.**
A. Sehmi, I. Mokadem, H. Brahim. F. Boudou.
- **1st International Conference on Sustainable Energy and Advanced Materials IC-SEAM'21** « *Corrosion inhibition and adsorption properties of some heterocyclic derivatives on mild steel surface in HCl* » **21-22 Avril 2021, Ouargla.**
A. Sehmi, O. Zaoui, M. Ferhat, A. Guendouzi, H.B. Ouici.

Communication National

- **9^{ème} congrès national de la Sac** « *Synthesis and corrosion inhibition of new pyrazoles derivatives for mild steel in acidic environment* ». **8-10 Mai 2018 USTHB, Alger.**
A. Sehmi, H.B. Ouici, O. Benali, A. Guendouzi,
- **Séminaire national sur la sécurité alimentaire et Développement Durable SSADD'19** « *Étude de l'inhibition de la corrosion de l'acier doux en milieu acide par un nouveau dérivé 3,5-diphényl pyrazole* » **23 Avril 2019 USTHB, Alger.**
A. Sehmi, H.B. Ouici, A. Guendouzi, O. Zaoui,
- **Journée d'étude sur le génie des procédés** « *Corrosion inhibition of mild steel by new heterocyclic compound in 1M HCl : experimental and computational study* » **18 juin 2019 UMSM, Mascara.**
A. Sehmi,
- **Conférence national sur la Chimie des matériaux CNCM 2019** « *Synthesis, characterization and corrosion inhibition efficiency of new chalcone derivatives on mild steel* » **02-03 juillet 2019 UMBB, Boumerdes.**
A. Sehmi, H.B. Ouici, A. Guendouzi,
- **Conférence national sur la Chimie des matériaux CNCM 2019** « *Approche expérimentale et théorique de l'inhibition de la corrosion de l'acier doux par des pyrazoles carboxamide nouvellement synthétisés* » **02-03 juillet 2019 UMBB, Boumerdes.**
A. Sehmi, H.B. Ouici, A. Guendouzi,
- **The 3rd Edition of the PhD Students Day** « *Metal complexes of novel symmetrical Schiff base ligands* » **21 December 2019 UDL, Sidi-Bel-Abbés.**
A. Sehmi, I. Mokadem, H.B. Ouici, H. Brahim. N. Bouchikhi, A. Guendouzi,
- **Journée National sur Analyse de Cycle de Vie Eco-Conception, Eco-Education, Eco-Innovation au service du développement durable ANEADD** « *An Exploration of the Synthesis, Coordination Chemistry and Properties of Novel Symmetrical Schiff Bas Ligands and their Complexes* » **11 Février 2020 UMBB, Boumerdes.**
A. Sehmi, I. Mokadem, H.B. Ouici, H. Brahim. N. Bouchikhi, M.E. Lakhache,
- **Séminaire National sur la Chimie Analytique, Matériaux et Substances Naturelles CAMSN 2019** « *Experimental and Theoretical studies of new Tetrazole derivative as corrosion inhibitor on carbon steel in acidic medium* » **17 Décembre 2019 USDB, Blida 1.**
A. Sehmi, H.B. Ouici, A. Guendouzi, M.E. Lakhache, N. Bouchikhi,
- **Conférence National Virtuelle (Webinaire) sur Les Objectifs de Développement Durable Après la Pandémie du COVID-19** « *Organic Synthesis of new pyrazole Carboxamide heterocycles as Corrosion inhibitors for mild steel in hydrochloric acid medium: A combined experimental and theoretical study* » **13-14 Mai 2020 UMBB, Boumerdes.**
A. Sehmi, H.B. Ouici, A. Guendouzi, M. Ferhat, M.E. Lakhache,
- **Séminaire National (Visioconférence) des sciences d'interfaces Chimie-Biologie (2^{ème} SNSI C-B)** « *Synthèse et étude des propriétés inhibitrice de corrosion des hétérocycles penta atomique* » **20 Février 2021, UMCMSA, Souk Ahras.**
A. Sehmi, H.B. Ouici, M. Ferhat, A. Guendouzi,

- **Séminaire National Virtuelle (Webinaire) sur les Ressources végétale, produits naturels et Santé RVPNS-21** « *Identification botanique des métabolites secondaires d'une plante médicinale de la région de Saida* » **9-11 Juin 2021 USDB, Blida 1.**
A. Sehmi, T. Kebir, F. Boudou, O. Zaoui,
- **Séminaire National sur le Traitement de la Biocorrosion par les Biotechnologies et la Chimie Verte** « *Substituents effect on corrosion inhibition performance of heterocyclic compounds in 1M HCl solution: An experimental and computational study* » **15 Septembre 2021 UMBB, Boumerdes.**
A. Sehmi, M. Ferhat, H. B. Ouici, A. Guendouzi, O. Benali,

OPEN ACCESS

Corrosion Inhibition of Mild Steel by newly Synthesized Pyrazole Carboxamide Derivatives in HCl Acid Medium: Experimental and Theoretical Studies

To cite this article: A. Sehmi *et al* 2020 *J. Electrochem. Soc.* **167** 155508

View the [article online](#) for updates and enhancements.



The banner features a background image of Earth from space. On the left, there are three circular logos: the ECS logo, the logo for The Electrochemical Society (with 'The Electrochemical Society' text around a central symbol), and the logo for The Korean Electrochemical Society. The central text reads: "The best technical content in electrochemistry and solid state science and technology!" Below this, a blue bar contains the text "Available until November 9, 2020." On the right side, the PRIME logo is displayed, with "PRIME" in large letters, "PACIFIC RIM MEETING ON ELECTROCHEMICAL AND SOLID STATE SCIENCE" below it, and "2020" in a large font. At the bottom right, a dark blue box contains the text "REGISTER TO ACCESS CONTENT FOR FREE!" with a right-pointing arrow.



Corrosion Inhibition of Mild Steel by newly Synthesized Pyrazole Carboxamide Derivatives in HCl Acid Medium: Experimental and Theoretical Studies

A. Sehmi,^{1,2,3} H. B. Ouici,^{1,2,z} A. Guendouzi,^{1,2,z} M. Ferhat,⁴ O. Benali,^{2,5} and F. Boudjellal^{1,2}

¹Department of Chemistry, Faculty of Sciences, University of Saïda, Algeria

²Laboratory of Chemistry, Synthesis, Properties and Applications, University of Saïda, Algeria

³Laboratory of Physico-Chemical Studies, University of Saïda, Algeria

⁴Laboratory of Mechanics, University of Laghouat, BP 37G, 03000 Laghouat, Algeria

⁵Department of Biology, Faculty of Sciences, University of Saïda, Algeria

Corrosion inhibition of mild steel in hydrochloride acid solution was performed by a two pyrazole carboxamides named 5-(4-(dimethylamino)phenyl)-3-phenyl-4,5-dihydro-1H-pyrazole-1-carboxamide DPC-1 and (E)-5-(4-(dimethylamino)phenyl)-3-(4-(dimethylamino)styryl)-4,5-dihydro-1H-pyrazole-1-carboxamide DPC-2 using weight loss measurements, Tafel polarization curves and electrochemical impedance spectroscopies (EIS). The obtained results show that DPC-1 and DPC-2 are effective corrosion inhibitors in 1 mol l⁻¹ HCl solution. The inhibition efficiency η (%) increases with the increase of inhibitors concentration to reach 84.56% at 4×10^{-4} mol l⁻¹ and 80% at 1.6×10^{-4} mol l⁻¹ for DPC-1 and DPC-2 at 303 K, respectively. The adsorption of synthesized pyrazoles on MS surface obeys the Langmuir adsorption isotherm. Tafel polarization curves reveal that DPC-1 and DPC-2 acts as a mixed-type inhibitor and EIS spectra show the increase of the transfer resistance with the inhibitors concentration. The SEM surface analysis shows the formation of protective organic film on steel surface. The relationship between the inhibition performance of pyrazoles and their structural parameters was investigated using DFT calculations.

© 2020 The Author(s). Published on behalf of The Electrochemical Society by IOP Publishing Limited. This is an open access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution 4.0 License (CC BY, <http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>), which permits unrestricted reuse of the work in any medium, provided the original work is properly cited. [DOI: 10.1149/1945-7111/abab25]



Manuscript submitted June 10, 2020; revised manuscript received July 13, 2020. Published August 17, 2020. *This paper is part of the JES Focus Issue on Organic and Inorganic Molecular Electrochemistry.*

Mild steel is one of the most used metals in many industrial processes such as steel construction, industrial transport and pipeline engineering.¹ However, this metal can easily undergo free corrosion, especially in acid solutions used for acid pickling, acid descaling, oil well acidizing and acid cleaning.² These processes increase the destruction of metal and require the use of corrosion inhibitors to control the dissolution of metal and to avoid the considerable economic and environmental losses caused by corrosion. The use of corrosion inhibitors is the most suitable method for controlling corrosion from the medium where the metal is placed. Generally, the organic compounds that contain heteroatoms, conjugate system and functional groups can act as good corrosion inhibitors in acidic solution. The corrosion inhibition performance of the most organic compounds is often due to their adsorption ability into the steel surface, which leads to the formation of protective organic film on the electrode surface. Indeed, the organic compounds have low toxicity and can be used in small amounts to control and reduce the corrosion rate without effecting the mechanical properties of the metal, so it is a simple, effective and eco-friendly protection method.^{3,4} In this context, heterocyclic compounds are commonly used for corrosion inhibition in acidic solutions because of their high adsorption characteristics and their lower toxicity; they are considered as green way of protection against corrosion.^{5,6} The adsorption properties of the heterocyclic compounds mainly depend on the presence of lone electron pairs of heteroatom's, conjugate systems as well as the presence of π -electrons in their molecular structure, they can easily and strongly adsorbed on the metal surface through to the donor-acceptor process to form an effective protective layer.⁷ Many heterocyclic compounds have been synthesized and evaluated as corrosion inhibitor in acidic solutions.⁸ This type of organic compounds contain heteroatom's such as nitrogen, oxygen, sulfur and conjugated systems promote the chemical adsorption process involving electrons sharing between lone electron pairs of the heteroatom's and the vacant d-orbitals of iron to establish a strong coordinate type bond. In addition, the presence of

heterocyclic derivatives in the protonated form in acid medium may give rise to electrostatic interactions between the positively charged molecules and the metal surface, which is also improve the corrosion inhibition performance.⁹

Several works have been reported the effectiveness of heterocyclic compounds such as triazole, tetrazole, imidazole, pyrrole, and pyridine derivatives as corrosion inhibitor of metals in acidic solutions.¹⁰⁻¹⁴ The pyrazole derivatives are commonly used as potential biologically active compounds; they have been synthesized and approved in medical chemistry as antimicrobial, pesticidal, antichagasic, anti-inflammatory, antihyperglycemic, antifungal, and antitumoral agent.¹⁵⁻¹⁷ Due to these advantages, pyrazole carboxamide compounds can be considerate as suitable candidates for corrosion inhibition of steel in acidic environments, because of the presence of pyrazole carboxamide (Py-C(O)NH₂) moiety as a polar and high electron donating group, which allows to increase the interactions of pyrazole molecules on the metal surface. For example, in our previous works we studied the corrosion inhibition of mild steel in HCl acidic solution by 3,5-diphenyl-4,5-dihydro-1H-pyrazole-1-carbothioamide (DPC), 5-(3-methoxyphenyl)-3-phenyl-4,5-dihydro-1H-pyrazole-1-carbothioamide (DPCM) and (E)-5-(4-(dimethylamino)phenyl)-3-(4-(dimethylamino)styryl)-2,3-dihydro-1H-pyrazole-1-carbothioamide (DDP). The results show that the addition of these pyrazoles significantly decrease the corrosion rate of the mild steel in HCl solution. The order of inhibition performance is given as (DDP > DPCM > DPC).^{18,19} The pyrazole derivatives can easily be synthesized using non-toxic, inexpensive and biodegradable reagents such as α , β -unsaturated ketones (Chalcones) under mild and effective experimental conditions.^{20,21}

In the present study, we reported the inhibition performance of two synthesized pyrazole carboxamides as corrosion inhibitors for mild steel in 1 mol l⁻¹ HCl solution. The inhibition performance was evaluated using weight loss measurements, Tafel polarization curves, electrochemical impedance spectroscopies (EIS) at various concentrations of pyrazoles. The adsorption properties of target inhibitors were investigated using scanning electron microscopy (SEM) and spectroscopy analyses (FT-IR and UV-visible). Finally, the relationship between the electronic parameters of pyrazoles and

^zE-mail: ouici.houari@yahoo.fr; abdelkrm.guendouzi@univ-saida.dz

its inhibition performance was studied using quantum chemical calculations (DFT) and Fukui indices analysis.

Figure 1 give the molecular structure of DPC-1 and DPC-2 pyrazole derivatives. These type of organic compounds can exist as two inter-convertible tautomers due to the relocation of proton between oxygen atom and nitrogen atom as shown in the Fig. 2.

Materials

Mild steel samples preparation.—Weight loss measurements were performed using freshly prepared samples of mild steel with composition (wt%) given in the Table 1. MS samples used in all experiences are in rectangular form with the following dimensions 15 mm × 10 mm × 2 mm. These samples were abraded with SiC abrasive papers (200, 400, 600, 800 and 1000) grit respectively, washed in acetone, dried in room temperature and stored in moisture free desiccators before each measurement.

Inhibitors and solutions.—The corrosive solutions of 1 mol l⁻¹ HCl were prepared by dilution of analytical grade 37% HCl with bi-distilled water. The acid solutions for weight loss and electrochemical measurements were used without and with various concentrations of DPC-1 and DPC-2 at different temperatures 303 K, 313 K, 323 K and 333 K. The molecular weight of the investigated DPC-1 and DPC-2 is 303 g mole⁻¹ and 377 g mole⁻¹, respectively.

Weight loss and electrochemical measurements.—All weight loss measurements were carried out in 1 mol l⁻¹ HCl acid solutions in the absence and the presence of various concentrations of DPC-1 and DPC-2 inhibitors on mild steel for 1 h immersion at 303 K, 313 K, 323 K and 333 K. After 1 h immersion, the steel specimens were taken from the acidic solution, rinsed with distilled water, washed with acetone, dried, and weighed. Then the corrosion rate (ν , mg cm⁻².h) values were calculated from the Eq. 1²²:

$$\nu = \frac{W}{S.t} \quad [1]$$

Where (W) is the different of weight loss before and after immersion in 1 mol l⁻¹ HCl solution, (S) surface area of steel specimen, and (t) is the immersion time (1 h). The inhibition efficiency η (%) values were calculated as follows (Eq. 2):

$$\eta\% = \frac{\nu - \nu'}{\nu} \times 100 \quad [2]$$

Where (ν) and (ν') are the corrosion rate of the mild steel samples in the absence and presence of DPC-1 and DPC-2, respectively.

All Electrochemical measurements were performed at 303 K using thermostated bath water. The electrochemical glass cell consisting of a platinum electrode (CE) and a saturated calomel electrode (SCE) was used as a counter electrode and a reference electrode, and the mild steel as working electrode with reactive surface area 1 cm² was used for electrochemical studies. The potentiodynamic current–potential curves were recorded by changing the electrode potential automatically from -800 to -200 mV with a scanning rate of 30 mV mn⁻¹. The EIS measurements were performed at corrosion potentials (E_{corr}) over a frequency range of 100 kHz to 10 mHz, with a signal amplitude perturbation of 5 mV. Nyquist plots were obtained. All weight loss and electrochemical measurements were carried out tree time to get out good reproducibility of the results.

SEM surface morphology analysis.—SEM analysis was used to observe the change in MS surface morphology in the absence and the presence of pyrazole inhibitors in 1 mol l⁻¹ HCl solution after 24 h immersion. For this purpose, tree mild steel samples for surface analysis were polished and immersed in tree beakers containing blank solution as reference (A), 1 mol l⁻¹ HCl with 4 × 10⁻⁴ M of DPC-1 (B), and mol l⁻¹ HCl 1.6 × 10⁻⁴ M of DPC-2 (C),

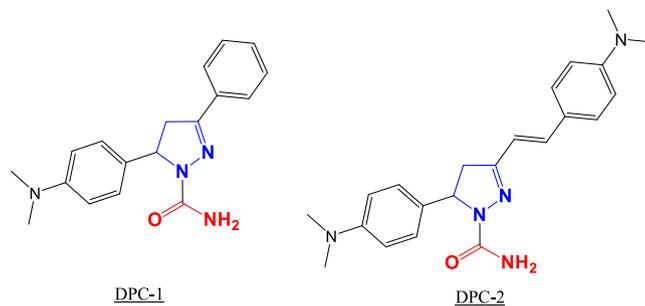


Figure 1. Chemical structure of DPC-1 and DPC-2 pyrazoles.

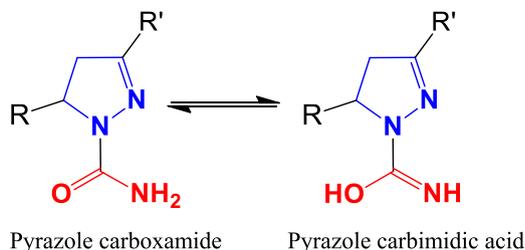


Figure 2. Carboxamide—Carbimidic acid tautomer forms.

respectively. Before SEM observations, the tree polished MS steel sheets were washed with acetone and distilled water, dried in warm air. The surface characterization was performed on a TESCAN VEGA3 SB scanning electron microscopy.

FT-IR and UV-visible Spectroscopic characterization.—FT-IR spectra of pure synthesized pyrazole derivatives were first recorded with a Vertex 70 Bruker spectrometer. FT-IR spectrum of the adsorbed DPC-1 and DPC-2 on MS surface was also recorded after immersion of two polished mild steel samples in acidic solution of DPC-1 and DPC-2 for 24 h. The absorbed organic film of pyrazole molecules was scraped from the mild steel surface and characterized by FT-IR spectroscopy. UV-visible spectra of acidic solution of DPC-1 and DPC-2 before and after mild steel immersion were carried out with V-770 UV-Vis-NIR Spectrophotometer.

Theoretical and DFT quantum calculations.—The electronic density distributions (HOMO, LUMO) and electronic parameters of the synthesized pyrazoles were carried out from density functional theory (DFT) calculations using GAUSSIAN 09W software,²³ according to the Becke's three-parameter hybrid density functional B3LYP method with the 6-311++G** basis set.²⁴ The complex MS-Inhibitor established during the absorption process can be expressed in terms of interaction energy (E_{Int}) and binding energy (E_{Bind}) between the inhibitor molecules and iron (1 1 0) surface using Eqs. 3 and 4^{23,25}:

$$E_{\text{Int}} = E_{(\text{Inh}-\text{Fe})} - (E_{\text{Inh}} + E_{\text{Fe}}) \quad [3]$$

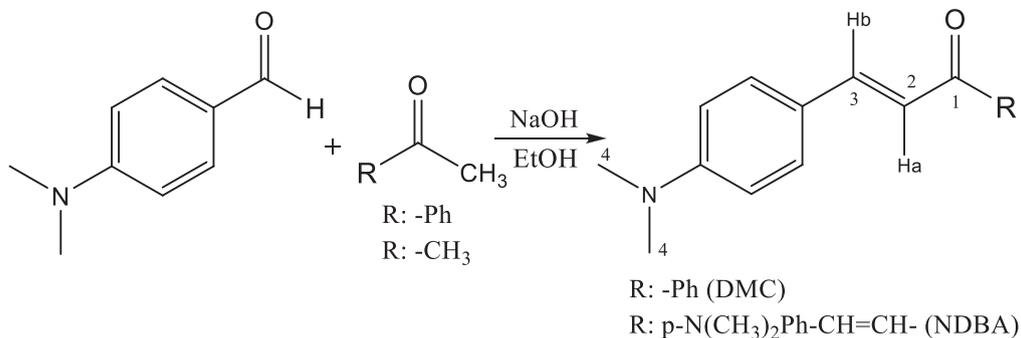
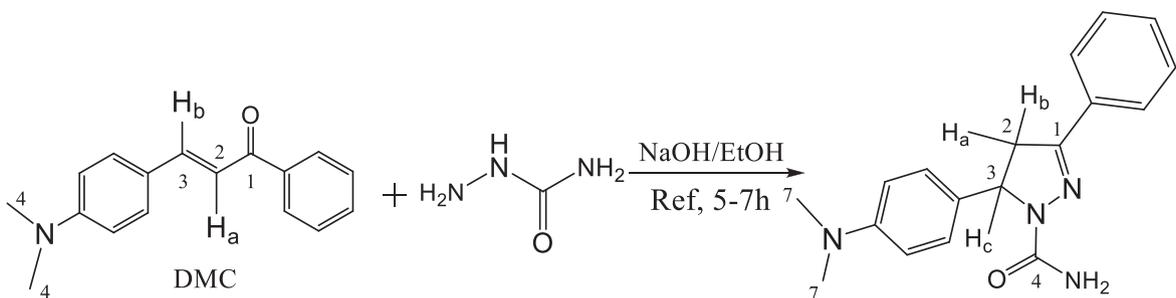
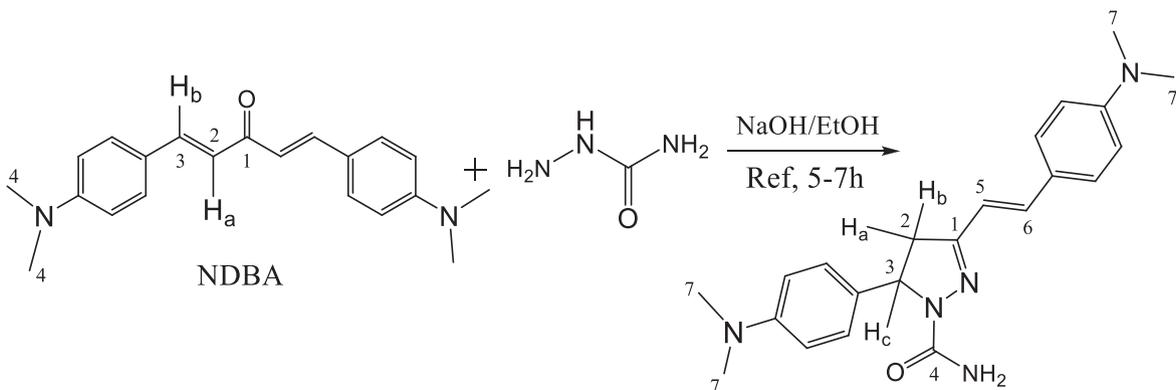
$$E_{\text{Bin}} = -E_{\text{Int}} \quad [4]$$

Results and Discussion

Synthesis method of pyrazole carboxamides.—The pyrazoles DPC-1 and DPC-2 were prepared in two successive steps according to Schemes 2 and 3. The first step was the synthesis of (DMC) and (NDBA) derivatives from the reaction between the p-dimethylaminobenzaldehyde and acetophenone, and p-dimethylaminobenzaldehyde with acetone, respectively (Scheme 1). This reaction is an aldol condensation followed by dehydration in ethanol in the presence of sodium hydroxide solution.^{26,27} The second step was the preparation of pyrazoles by reaction of (DMC) and (NDBA) with semicarbazide

Table I. Chemical composition (wt%) of mild steel.

Element	C	Si	Mn	P	Cr	Ni	Al	Fe
wt%	0.1	0.03	0.2	0.02%	0.05	0.05	0.03	Balance

**Scheme 1.** Synthesis method of (DMC) and (NDBA) derivatives.**Scheme 2.** Synthesis method of (DPC-1).**Scheme 3.** Synthesis method of (DPC-2).

hydrochloride in mixture of ethanol and sodium hydroxide solution under reflux during five or seven hours.²⁷ The target compounds DPC-1 and DPC-2 were purified by recrystallization and by column chromatography to testing as corrosion inhibitors for mild steel in 1 mol l^{-1} HCl.

Synthesis of intermediates DMC and NDBA.—**Synthesis of (E)-3-(4-(dimethylamino)phenyl)-1-phenylprop-2-en-1-one (DMC):** A mixture of acetophenone (2 g, 0.016 mol), p-dimethylaminobenzaldehyde (2.5 g, 0.016 mol) and aqueous sodium hydroxide (1.30 g, 0.032 mol) in ethanol (30 ml) was stirred at reflux for 1–2 h. The progress of the reaction was monitored by TLC. After completion, the reaction mixture was poured into ice water and the solid thus separated was filtered, washed well with ice water and ethanol to obtain the chalcone (DMC) as pale yellow crystal, which was crystallized from ethanol.

Yield 80%, Mp = 90 °C–92 °C; FT-IR (KBr, cm^{-1}): 3055 (C–H, Ar–H), 3027 (C–H, –N(CH₃)₂), 1661 (C=O), 1573 (C=C). ¹H NMR (DMSO, 300 MHz, δ (ppm)): 3.04 (s, 6H, N(CH₃)₂), 6.77 (d, H_a, J = 15.3), 7.67–7.70 (m, 9H, Ar–H), 7.80 (d, H_b, J = 15.70). ¹³C NMR (75 MHz, DMSO-d₆, δ ppm): 40.32 (C₄), 124.9 (C₂), 154.66 (C₃), 190.31 (C₁).

Synthesis of (1E,4E)-1,5-bis(4-(dimethylamino)phenyl)penta-1,4-dien-3-one (NDBA)^{16,17,21}: A sodium hydroxide (3.2 g, 0.08 mol) in water (20 ml) was added to (50) ml of ethanol. To this mixture a p-dimethylaminobenzaldehyde (12 g, 0.08 mol) and propanone (3 ml, 0.04 mol) mixture was added with stirring during 15 min. After 30 min of occasional stirring at room temperature, the formed yellow solid was filtered, and the (NDBA) was recrystallized from ethyl acetate. Yield 75%, Mp = 69 °C–71 °C; FT-IR (KBr, cm^{-1}): 3080 (C–H, Ar–H), 3010 (C–H, –N(CH₃)₂), 1685 (C=O), 1580 (C=C).

^1H NMR (DMSO, 300 MHz, δ (ppm)): 3.04 (s, 12H, $2\text{N}(\text{CH}_3)_2$), 6.51–7.70 (m, H_a , H_b and 12H, Ar-H). ^{13}C NMR (DMSO, 75 MHz, δ (ppm)): 40.24 (C_4), 122.46 (C_2), 144.62 (C_3), 190.32 (C_1).

Synthesis of (DPC-1) and (DPC-2) pyrazole carboxamides^{16,17,27}.—Semicarbazide hydrochloride (1.00 g, 0.009 mol) was added to a mixture of sodium hydroxide (0.80 g, 0.02 mol) in (10 ml) of water and ethanol (25 ml). Then chalcone (DMC) (2 g, 0.0079 mol) was added. The mixture was refluxed for 5–7 h. The progress of the reaction was monitored by TLC. After completion of the reaction, the mixture was cooled and poured into crushed ice water. The yellow solid DPC-1 thus separated out was dried and recrystallized from ethanol. The DPC-2 was prepared by the same method as DPC-1 pyrazole using (NDBA) derivative with semicarbazide hydrochloride. DPC-1 and DPC-2 derivatives were obtained as yellow and brown powder, respectively.

5-(4-(dimethylamino)phenyl)-3-phenyl-4,5-dihydro-1H-pyrazole-1-carboxamide (DPC-1): Yield 77%, Mp = 185 °C.²⁷ FT-IR (KBr, cm^{-1}): 3461.6 (N-H, Carboxamide), 2886.92 (C-H, $-\text{CH}_3$), 1673.91 ($-\text{C}=\text{O}$, Carboxamide), 1525.42 (C=C, Ar), 1345.11 ($-\text{C}=\text{N}$, Pyr). ^1H NMR (DMSO, 300 MHz, δ (ppm)): 2.93 (s, 6H, $\text{N}(\text{CH}_3)_2$), 3.25 (dd, 1H, $J = 7.8$ Hz, 13.75 Hz, H_a pyr), 3.32 (dd, 1H, $J = 8.20$ Hz, 14.30 Hz, H_b pyr), 5.39 (dd, 1H, $J = 7.2$ Hz, 12.80 Hz, H_c pyr), 6.73–7.96 (m, 9H, Ar-H), 6.68 (s, 2H, $\text{CO}-\text{NH}_2$). ^{13}C NMR (DMSO, 75 MHz, δ (ppm)): 40.24 (C_7), 59.86 (C_2), 68.21 (C_3), 112.95–129.04 (C_{arom}), 152.17 (C_1), 157.17 (C_4).

(E)-5-(4-(dimethylamino)phenyl)-3-(4-(dimethylamino)styryl)-4,5-dihydro-1H-pyrazole-1-carboxamide (DPC-2): Yield 88%, Mp = 226 °C–228 °C. FT-IR (KBr, cm^{-1}): 3469.31 (N-H, Carboxamide), 2911.02 (C-H, CH_3), 1688.37 ($\text{C}=\text{O}$, Carboxamide), 1569.77 (C=C, Ar), 1365.35 ($-\text{C}=\text{N}$, Pyr). ^1H -NMR (DMSO, 300 MHz, δ (ppm)): 2.97 (s, 12H, $\text{N}(\text{CH}_3)_2$), 3.01 (dd, 1H, $J = 7.2$ Hz, 13.30 Hz, H_a pyr), 3.23 (dd, 1H, $J = 7.85$ Hz, 14.70 Hz, H_b pyr), 5.41 (dd, 1H, $J = 7.90$ Hz, 14.80 Hz, H_c pyr), 6.06–6.31 (dd, $J = 17.2$, 2H, C_5-H_d , C_6-H_e), 6.68–7.37 (m, 8H, Ar-H), 6.31 (s, 2H, $\text{CO}-\text{NH}_2$). ^{13}C NMR (DMSO, 75 MHz, δ (ppm)): 40.27 (C_7), 57.25 (C_2), 79.62 (C_3), 111.54–144.58 (C_{arom} , C_5 and C_6), 154.70 (C_1), 158.20 (C_4).

Weight Loss Measurements

Effect of DPC-1 and DPC-2 concentration.—The results of weight loss measurements without and with different concentrations of DPC-1 and DPC-2 inhibitors at 303 K are listed in the Table II, it evident, that the increase of inhibitor concentrations decreases the corrosion rate of mild steel, which leads to increase the inhibition efficiency of DPC-1 and DPC-2 in 1 mol l^{-1} HCl solution. This behaviour is often due to the gradual adsorption of organic molecules on steel surface and the formation of a barrier film between the metal and the corrosive solution.^{28,29} The adsorption of DPC-1 and DPC-2 molecules is strongly depending to the presence of polar atom groups such as heteroatoms (N and O), pyrazole ring, π -electron systems and the carboxamide (Pyr- CONH_2) entity in their structure. This effect is observed in the case of DPC-2 (80.00% at

Table II. Corrosion rate (ν) and inhibition efficiency (η (%)) for mild steel in 1 mol l^{-1} HCl in the absence and presence of DPC-1 and DPC-2 at 303 K.

Inhibitor	Conc. (mol l^{-1})	ν ($\text{mg cm}^{-2}\cdot\text{h}$)	η (%)
	Blank	4.6	—
DPC-1	10^{-4}	1.94	57.82
	2×10^{-4}	1.45	68.50
	3×10^{-4}	1.28	72.20
	4×10^{-4}	0.71	84.56
DPC-2	5×10^{-5}	2.50	45.65
	7×10^{-5}	1.82	60.43
	10^{-4}	1.53	66.74
	1.6×10^{-4}	0.92	80.00

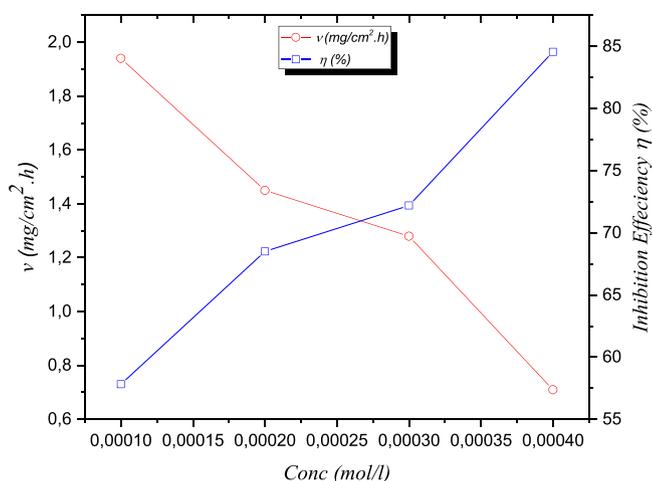


Figure 3. Correlation between corrosion rate (ν) and inhibition efficiency (η (%)) with various concentration of DPC-1 at 303 K.

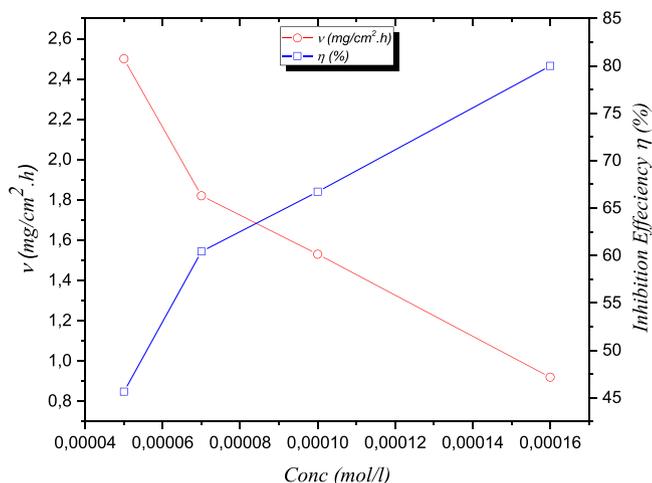


Figure 4. Correlation between corrosion rate (ν) and inhibition efficiency (η (%)) with various concentration of DPC-2 at 303 K.

$1.6 \times 10^{-4} \text{ mol l}^{-1}$), which is more effective than DPC-1 (84.56% at $4 \times 10^{-4} \text{ mol l}^{-1}$) due to the presence of an additional ethylene ($-\text{CH}=\text{CH}-$) group and dimethyl amino ($-\text{N}(\text{CH}_3)_2$) group in its structure, which can enhance the adsorption of DPC-2 on MS surface.¹⁹

In addition, the Figs. 3 and 4 reveals that the corrosion rate (ν) of mild steel is significantly decrease from $4.6 \text{ mg cm}^{-2}\cdot\text{h}$ for blank solution to ($0.71 \text{ mg cm}^{-2}\cdot\text{h}$ at $4 \times 10^{-4} \text{ mol l}^{-1}$) and ($0.92 \text{ mg cm}^{-2}\cdot\text{h}$ at $1.6 \times 10^{-4} \text{ mol l}^{-1}$) in the presence of DPC-1 and DPC-2, respectively. The results clearly indicate that the presence of pyrazole inhibitors reduce the dissolution of metal in the considered solution. This fact was observed in our previous works using heterocyclic organic molecules containing carbothioamide (Pyr- CSNH_2) group.^{18,19}

Effect of temperature on behaviour of inhibitors.—Temperature is one of the parameters that can influence the kinetics aspect of the electrochemical reactions involved in the corrosion process of metals in acidic media. However, the most organic molecules as well as complexes formed during inhibition process can easily dissolve when temperature increase, which results in a considerable decrease in the protection properties of organic molecules used in the corrosion inhibition of metals. In order to determinate the performance of pyrazole carboxamides at different temperatures. Weight loss measurements have been performed in absence and presence of

inhibitors at 313 K, 323 K and 333 K. The corrosion rate and inhibition efficiency values are given in Table III.

In general, we can see that de corrosion rate in the absence of inhibitors increase from 4.60 mg cm⁻².h at 303 K to 9.20 mg cm⁻².h, 16.60 mg cm⁻².h and 27.20 mg cm⁻².h at 313 K, 323 K and 333 K, respectively, which indicate that the increase in temperature of blank solution increase significantly the kinetic of both anodic and cathodic reactions, and the metal dissolution become more important at higher temperatures. This finding shows that the temperature affects the electrochemical reactions involved in the corrosion process. On the other hand, the presence of various concentration of DPC-1 and DPC-2 decrease the corrosion rate at all tested temperatures. The results also show (Fig. 5 and Fig. 6), that the inhibition efficiency of DPC-1 and DPC-2 increases with temperature at high inhibitor concentration to achieve high values, especially, at the optimal concentration of inhibitors. The inhibition efficiency η (%) increase from (84.56% and 80.00% at 303 K) to (90.90 and 92.00 at 333 K) for the high inhibitor concentration (4×10^{-4} mol l⁻¹ and 1.6×10^{-4} mol l⁻¹) of DPC-1 and DPC-2, respectively. In general, an increase in inhibition efficiency percentage with temperature increasing suggested the chemisorption of DPC-1 and DPC-2 pyrazoles at the interface mild steel/acidic solution.^{30,31} Consequently, the increase in inhibition performance with temperature means that pyrazole molecules are strongly adsorbed on MS surface at high temperatures.¹⁹

The activation parameters of the dissolution of MS in acidic solution are often calculated from the Arrhenius Eq. 5.³²

$$\ln \nu = \ln A - \frac{E_a}{RT} \quad [5]$$

As given in the Arrhenius equation: (ν) is the corrosion rate, (E_a) is the energy of activation, (R) is the universal gas constant, and (T) is the absolute temperature, and (A) is the frequency factor. From the results obtained by the gravimetric measurements, Fig. 7 and 8 represents the regression of $\ln(\nu)$ against ($1/T$) for mild steel corrosion in 1 mol l⁻¹ HCl in the absence and presence of different concentrations of synthesized DPC-1 and DPC-2 pyrazoles.

The straight lines indicate the correct linearity relationship between $\ln(\nu)$ and ($1/T$). Apparent activation energy values in the absence and presence of DPC-1 and DPC-2 at different temperatures were calculated from $\ln(\nu)$ vs ($1/T$) plots and listed in Table IV.

As shown in Table IV, all the linear regression coefficients (R^2) values are close to unity (1), which indicates the good linearity relationship between $\ln(\nu)$ and the inverse of the absolute temperature ($1/T$) according to the Arrhenius equation. Generally, the activation energy values is slightly increase in the presence of DPC-1 than that in their absence. The activation energy of corrosion inhibition process is changed from 49.72 kJ mol⁻¹ to 50.88 kJ mol⁻¹, 51.13 kJ mol⁻¹, 51.63 kJ mol⁻¹ and 37.91 kJ mol⁻¹ at 10^{-4} mol l⁻¹, 2×10^{-4} mol l⁻¹, 4×10^{-4} mol l⁻¹ and 4×10^{-4} mol l⁻¹, respectively. Therefore, the temperature variation

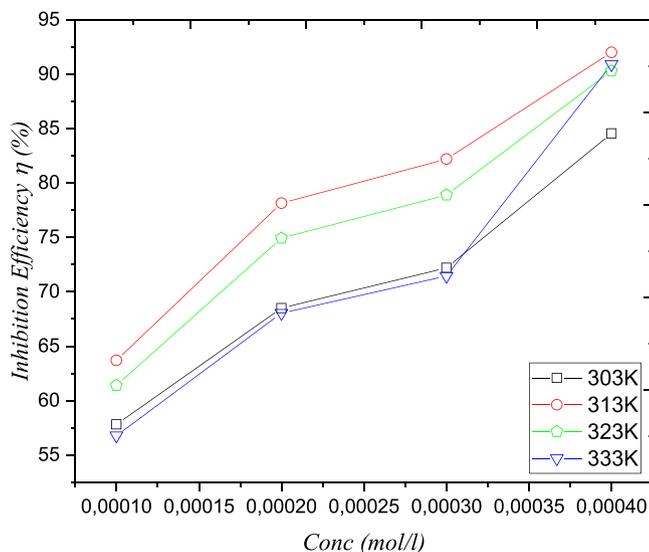


Figure 5. Correlation of inhibition efficiency η (%) with concentration of DPC-1 in 1 mol l⁻¹ HCl at different temperatures.

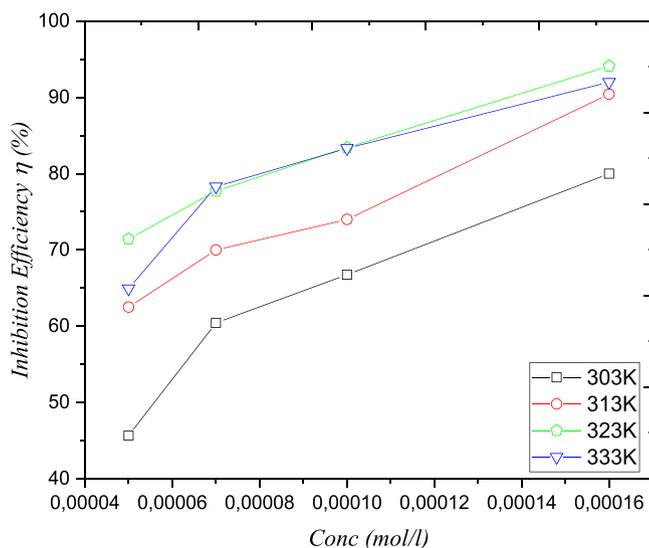


Figure 6. Correlation of inhibition efficiency η (%) and concentration of DPC-2 in 1 mol l⁻¹ HCl at different temperatures.

does not affect the inhibition efficiency of DPC-1 pyrazole and the activation energy little changed by the absence or presence of DPC-1 inhibitor.²⁹ In the presence of DPC-2 the activation energy values are

Table III. Corrosion rate (ν) and inhibition efficiency values η (%) for MS in the absence and presence of DPC-1 and DPC-2 at 303 K, 313 K, 323 K, and 333 K.

Concentration mol l ⁻¹	ν (mg cm ⁻² .h)				Inhibition efficiency η (%)				
	303 K	313 K	323 K	333 K	303 K	313 K	323 K	333 K	
DPC-1	Blank	4.6	9.20	16.6	27.6	—	—	—	—
	10^{-4}	1.94	3.34	6.41	11.93	57.82	63.70	61.40	56.78
	2×10^{-4}	1.45	2.01	4.16	8.82	68.50	78.15	74.94	68.04
	3×10^{-4}	1.28	1.64	3.5	7.88	72.20	82.20	78.91	71.45
DPC-2	4×10^{-4}	0.71	0.73	1.61	2.51	84.56	92.00	90.30	90.90
	5×10^{-5}	2.50	3.45	4.74	9.68	45.65	62.50	71.44	64.93
	7×10^{-5}	1.82	2.76	3.70	6.00	60.43	70.00	77.71	78.30
	10^{-4}	1.53	2.40	2.76	4.60	66.74	74.00	83.40	83.33
	1.6×10^{-4}	0.92	0.88	0.98	2.21	80.00	90.43	94.10	92.00

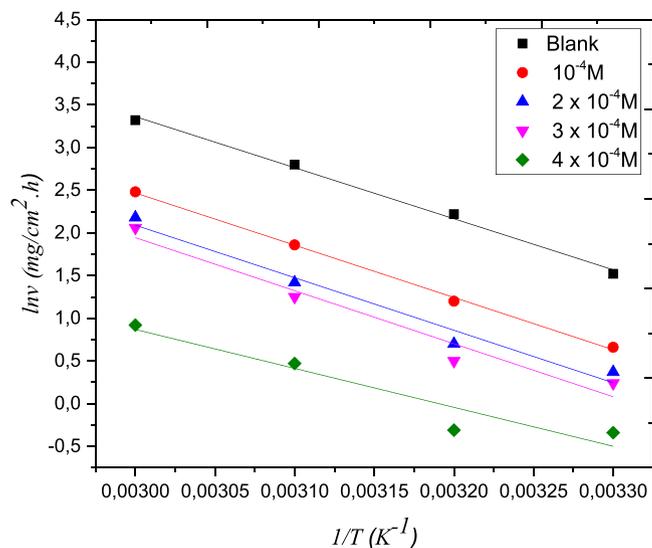


Figure 7. Arrhenius plot for mild steel corrosion in 1 mol l^{-1} HCl in absence and presence of different concentrations of DPC-1.

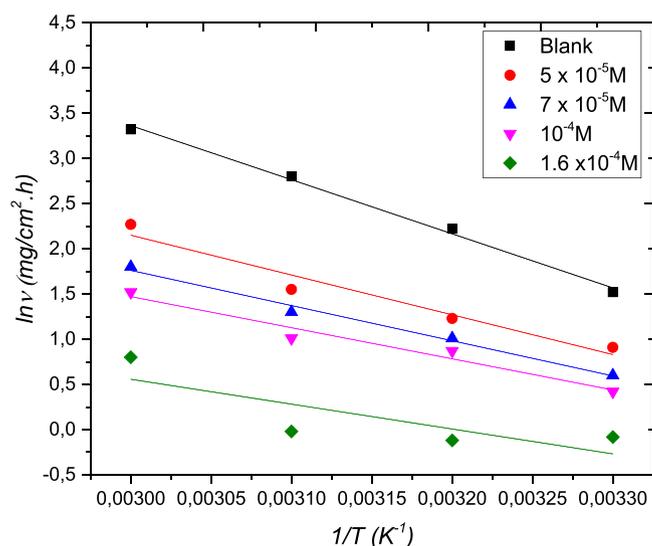


Figure 8. Arrhenius plot for mild steel corrosion in 1 mol l^{-1} HCl in absence and presence of different concentrations of DPC-2.

lower than that in the blank solution. The activation energy gradually decreased with increasing DPC-2 concentration to reach a minimum value $22.85 \text{ kJ mol}^{-1}$ at $1.6 \times 10^{-4} \text{ mol l}^{-1}$. Consequently,

unchanged or lower values of activation energy in the presence of inhibitor molecules in comparison with than of blank solution is often attribute to the chemisorption process.^{17,23} While, physical adsorption is suggested when the energy values are higher.^{33,34} We can also see from Table IV, that the lower activation energy values were obtained at the higher DPC-1 and DPC-2 concentration, indicating the stability of the absorbed organic film at the metal interface.^{35,36} On the other hand, the enthalpy of activation and entropy of activation values for the corrosion process without and with DPC-1 and DPC-2 inhibitors were calculated using the alternative form of Arrhenius Eq. 6.^{37,38}

$$\nu = \frac{RT}{Nh} \exp\left(\frac{\Delta S_a}{R}\right) \exp\left(-\frac{\Delta H_a}{RT}\right) \quad [6]$$

where (h) is Planck's constant and (N) is Avogadro's constant, (ΔH_a) is the activation enthalpy and (ΔS_a) activation entropy. Figures 9 and 10, illustrate the plot of $\ln(\nu/T)$ against absolute temperature inverse ($1/T$). The values of (ΔH_a) and (ΔS_a) listed in Table IV were calculated from the slope ($-\Delta H_a/R$) and intercept $\ln(R/Nh) + \Delta S_a/R$, respectively. Positive signs of all (ΔH_a) values obtained in the absence and the presence of both pyrazole shows the endothermic nature of the adsorption of pyrazole molecules on mild steel in 1 mol l^{-1} HCl environment.³⁹ This behavior was often observed when the inhibition efficiency increases with temperature, suggesting the chemical interactions during the adsorption process of inhibitors.^{40,41} In addition, the presence of DPC-1 and DPC-2 decreases the (ΔS_a) values from $41.90 \text{ kJ mol}^{-1}$ to a lower value ($-12.15 \text{ kJ mol}^{-1}$ and $-61.22 \text{ kJ mol}^{-1}$) for DPC-1 and DPC-2, respectively. The decreased (ΔS_a) values reveal that the degree of disorder on the mild steel surface in the presence of both inhibitors decreased.⁴²

Adsorption isotherm and thermodynamic parameters.—In order to understand the inhibition corrosion process by organic molecules. It is evident to study the adsorption mechanism of these molecules on the metal surface. However, the inhibition performance of the most organic corrosion inhibitors are frequently related to their adsorption properties at the interface Metal/Solution. This phenomenon can be studied in terms of adsorption isotherms, which can provide more information about the adsorption mechanism and the interaction types involved between the using inhibitors and the steel surface. Indeed, the corrosion inhibitors can adsorb at the interface according to two types of interactions: physical adsorption (weak interactions) due to electrostatic interactions between charged molecules and the metal surface, while the chemical adsorption is an electrons sharing between inhibitors and d-orbitals of iron surface. In this study, Langmuir adsorption isotherm was used to describe the adsorption type of pyrazoles inhibitors on the surface steel by fitting the surface coverage (θ) values with different concentrations of DPC-1 and DPC-2 according to the following Eq. 7⁴³:

Table IV. Activation parameters of the dissolution of mild steel in 1 mol l^{-1} HCl in absence and presence of different concentrations of DPC-1 and DPC-2.

Inhibitor	Conc (mol l ⁻¹)	A	R ²	E _a (kJ mol ⁻¹)	ΔH _a (kJ mol ⁻¹)	ΔS _a (kJ mol ⁻¹)
DPC-1	Blank	1.78×10^9	0.9977	49.72	46.64	41.90
	10^{-4}	1.11×10^9	0.9992	50.88	48.05	38.74
	2×10^{-4}	0.80×10^9	0.9864	51.13	48.47	36.85
	3×10^{-4}	0.86×10^9	0.9787	51.63	49.00	37.17
	4×10^{-4}	0.21×10^9	0.9541	37.91	35.50	-12.15
DPC-2	10^{-5}	4.64×10^6	0.9761	36.60	33.75	-7.5
	7×10^{-5}	0.68×10^6	0.9951	32.34	29.60	-23.24
	10^{-4}	0.13×10^6	0.9803	28.60	26.35	-35.33
	1.6×10^{-4}	0.0066×10^6	0.8569	22.85	20.28	-61.22

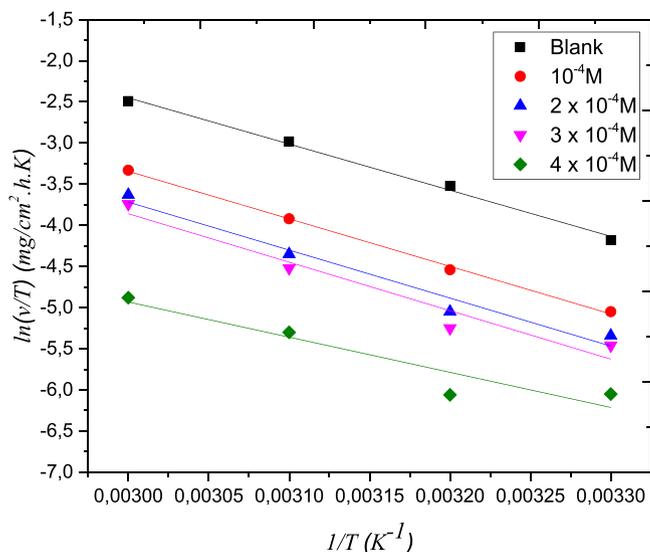


Figure 9. Transition state plots for mild steel in 1 mol l⁻¹ HCl solution in absence and presence of different concentrations of DPC-1.

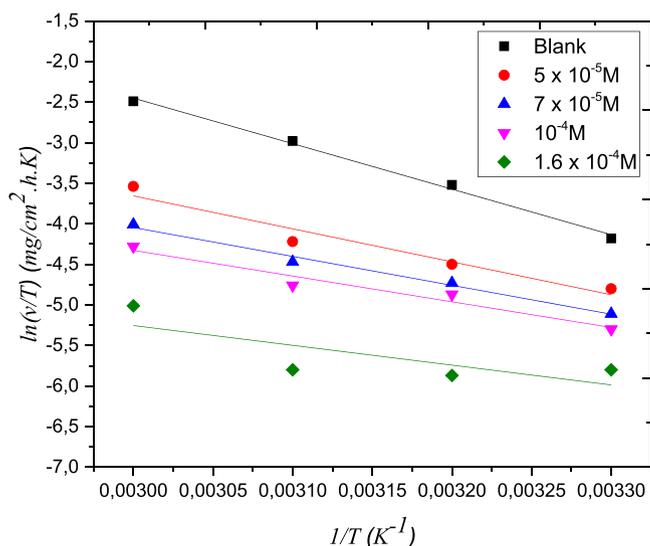


Figure 10. Transition state plots for mild steel in 1 mol l⁻¹ HCl solution in the absence and presence of different concentrations of DPC-2.

$$\frac{C}{\theta} = \frac{1}{K_{ads}} + C \quad [7]$$

Where (C) is the concentration of inhibitors, (K_{ads}) the adsorptive equilibrium constant and (θ) is the surface coverage calculated as follows (Eq. 8)⁴⁴:

$$\theta = \frac{\nu - \nu'}{\nu} \quad [8]$$

Where (ν) and (ν') the corrosion rate in the absence and presence of DPC-1 and DPC-2, respectively.

The linear regressions parameters between (C/θ) and (C) are given in Table V. The Figs. 11 and 12 shows the straight lines of (C/θ) vs (C) at different temperatures 303 K, 313 K, 323 K and 333 K. It is clear from the results that all linear correlation coefficients (R^2) and slopes values are close or equal to 1, which indicate that the adsorption of both DPC-1 and DPC-2 molecules on mild steel surface is follows Langmuir adsorption isotherm at all used

temperatures. Table V, also shows that adsorptive equilibrium constants (K_{ads}) in the presence of DPC-2 are higher than those obtained in the case of DPC-1, which means that the DPC-2 has strong adsorption ability on the surface, suggesting a better inhibition efficiency in agreement with the gravimetric study.^{45,46}

The thermodynamic parameters such as the standard free energy of adsorption (ΔG°_{ads}), the adsorption enthalpy (ΔH°_{ads}) and the adsorption entropy (ΔS°_{ads}) of DPC-1 and DPC-2 at 303 K, 313 K, 323 K and 333 K listed in Table V were calculated from the Eqs. 9 and 10⁴⁷:

$$K_{ads} = \frac{1}{55.5} \exp\left(-\frac{\Delta G^{\circ}_{ads}}{RT}\right) \quad [9]$$

$$\Delta G^{\circ}_{ads} = \Delta H^{\circ}_{ads} - \Delta S^{\circ}_{ads} \quad [10]$$

The negative values of (ΔG°_{ads}) show the spontaneity of the corrosion inhibition process.⁴⁸ According to literature, values of (ΔG°_{ads}) around -20 kJ mol⁻¹ or less negative is often associated with physisorption process, while a values of (ΔG°_{ads}) close to -40 kJ mol⁻¹ or more negative is attributed to the chemisorption mechanism^{49,50}. In this study, the calculated values of (ΔG°_{ads}) are around (-33.80 kJ mol⁻¹, -35.44 kJ mol⁻¹, -36.30 kJ mol⁻¹ and -36.56 kJ mol⁻¹) and (-34.56 kJ mol⁻¹, -36.85 kJ mol⁻¹, -39.10 kJ mol⁻¹, -40.00 kJ mol⁻¹) for DPC-1 and DPC-2, respectively. The results suggested that the adsorption process of both inhibitors on mild steel surface is mixed physical and chemical adsorption with a remarkable predominance of chemisorption, especially in the case of DPC-2. In addition, the values of (ΔG°_{ads}) become more negative with temperature increasing; confirm that the chemisorption process is favored at high temperature. This effect increases the inhibition efficiency of DPC-1 and DPC-2 with rise of temperature. We can also see from Table V, that the values of (ΔG°_{ads}) for DPC-2 are lower (more negative) than those for DPC-1 at all used concentrations, showing that DPC-2 molecules can easily and strongly adsorbed on surface giving more prevention to mild steel. Thermodynamic parameters such as (ΔH°_{ads}) and (ΔS°_{ads}) listed in Table V were obtained from the plots (ΔG°_{ads}) vs (T) given in Figs. 13 and 14 for DPC-1 and DPC-2, respectively. The Figs. 13 and 14 shows straight lines with the slope of (ΔH°_{ads}) and the intercept of (ΔS°_{ads}). The negative value of ($\Delta H^{\circ}_{ads} = -6.46$ kJ mol⁻¹) for DPC-1 shows, that the adsorption of this molecules an exothermic nature, while the positive value of ($\Delta H^{\circ}_{ads} = 21.42$ kJ mol⁻¹) for DPC-2 indicates that the adsorption of DPC-2 on MS is an endothermic process, which attributed to chemisorption. The positive values of (ΔS°_{ads}) for both inhibitors is due to disorderly adsorption of pyrazole molecules by replacing the water molecules from steel surface.⁵¹

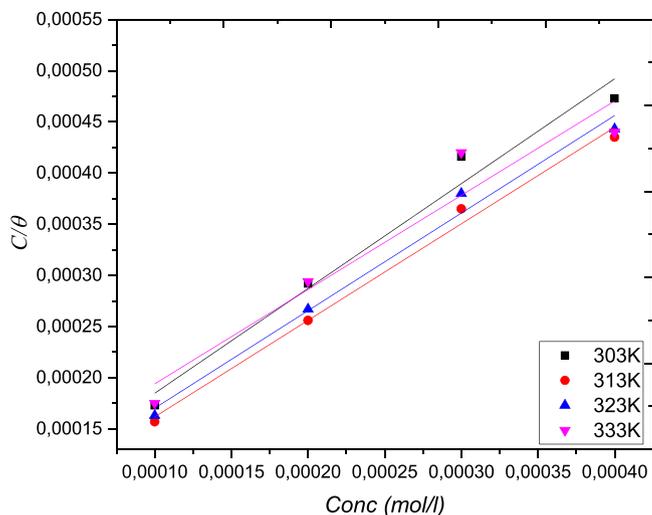
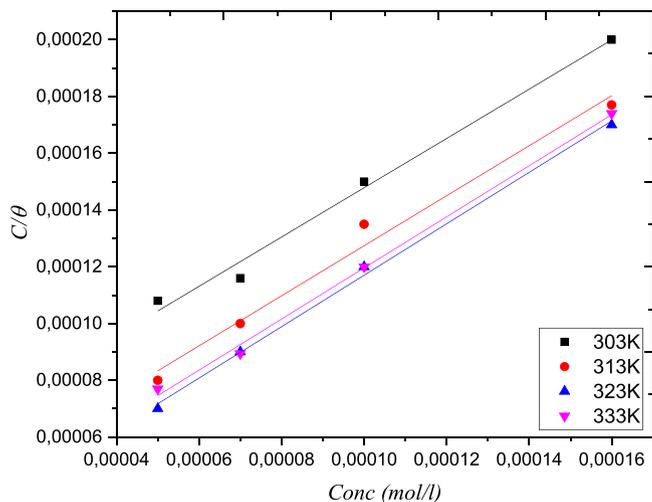
The corrosion inhibition mechanism of mild steel by pyrazole molecule may be due to the presence of reactive sites in the structure of pyrazoles; these sites give rise to interactions with the metal through to the heteroatoms, the conjugated systems and the (π) bonds, which can share their electrons with metal to establish a strong coordinate type bonds. Indeed, the presence of lone electron pairs on heteroatoms (nitrogen atoms) with the protons H⁺ of HCl medium leads to the formation of cationic pyrazole molecules, which are easily adsorbed at the electrode interface trough to the synergistic action of anion chloride as given in Fig. 15 (physisorption).⁵¹

Electrochemistry Measurements

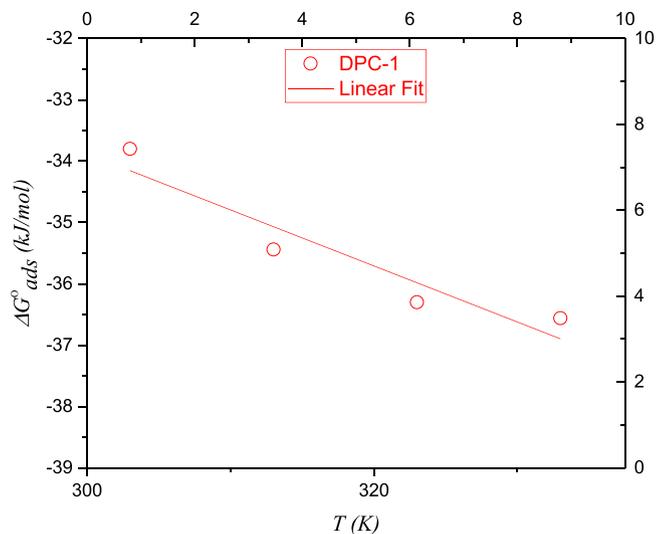
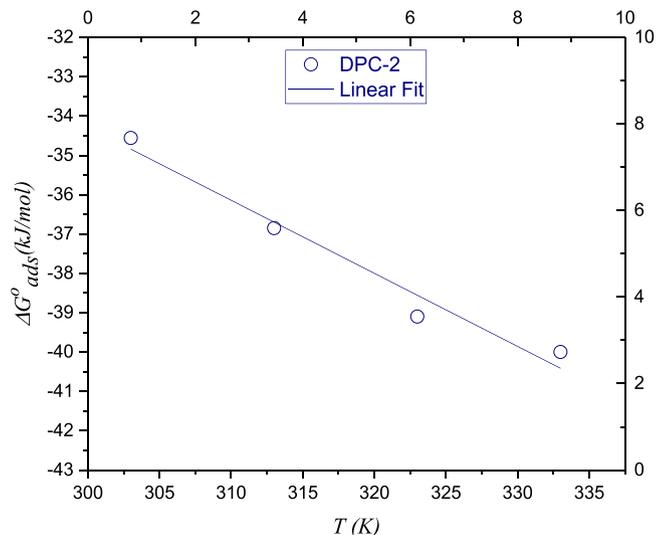
Potentiodynamic polarization curves.—In order to further insight the effect of pyrazole inhibitors on electrochemical reactions involved in the corrosion process such as anodic dissolution of mild steel and cathodic reduction; potentiodynamic polarization measurements were performed in absence and presence of pyrazole inhibitors at 303 K, which are given in Fig. 16 and 17. The

Table V. Thermodynamic adsorption parameters of DPC-1 and DPC-2 at different temperatures.

Inhibitor	T (K)	R ²	Slope	K _{ads}	ΔG°_{ads} (kJ mol ⁻¹)	ΔH°_{ads} (kJ mol ⁻¹)	ΔS°_{ads} (J. K ⁻¹ mol ⁻¹)
DPC-1	303	0.966	1.02	1,21.10 ⁴	-33.80	-6.46	91.40
	313	0.989	0.94	1,48.10 ⁴	-35.44		
	323	0.980	0.95	1,33.10 ⁴	-36.30		
	333	0.900	0.92	0,98.10 ⁴	-36.56		
DPC-2	303	0.985	0.87	1,64.10 ⁴	-34.56	21.42	185.70
	313	0.977	0.90	2,54.10 ⁴	-36.85		
	323	0.996	0.90	3,78.10 ⁴	-39.10		
	333	0.9985	0.90	3,38.10 ⁵	-40.00		

**Figure 11.** Langmuir isotherm adsorption modes of DPC-1 on mild steel surface in 1 mol l⁻¹ HCl at 303, 313, 323 and 333 K.**Figure 12.** Langmuir isotherm adsorption modes of DPC-2 on mild steel surface in 1 mol l⁻¹ HCl at 303, 313, 323 and 333 K.

inspection of the Figs. 16 and 17 shows, that the addition of pyrazole inhibitors leads to decrease of both cathodic and anodic current densities with remarkable displacement of cathodic curves towards more negative potentials, indicating the major effect of inhibitors on cathodic reduction of (H⁺) ions.⁵² This suggests that both DPC-1 and DPC-2 are classed as mixed type inhibitors.⁵³ In the presence of DPC-1 and DPC-2 the current densities decrease from (74.70 uA cm⁻²) for blank solution to (65.80 uA cm⁻²) and (43 uA cm⁻²) for DPC-1 and DPC-2 at high inhibitor concentration, confirming the

**Figure 13.** Verification plot of ΔG°_{ads} vs T for DPC-1.**Figure 14.** Verification plot of ΔG°_{ads} vs T for DPC-2.

effectiveness of DPC-2 compared to DPC-1. The inhibition performance of pyrazole inhibitors may be due to the adsorption of their molecules on reactive sites of MS surface, limiting the aggressive medium attack and reducing the metal dissolution.⁵⁴

Electrochemical parameters such as corrosion current density (i_{corr} , mA cm⁻²), corrosion potential (E_{corr} , mV vs SCE), anodic Tafel slope (β_a , mV dec⁻¹), and cathodic Tafel slope (β_c , mV dec⁻¹) of corrosion process were deduced from extrapolation of the linear Tafel lines to the corrosion potential, and the results are listed in

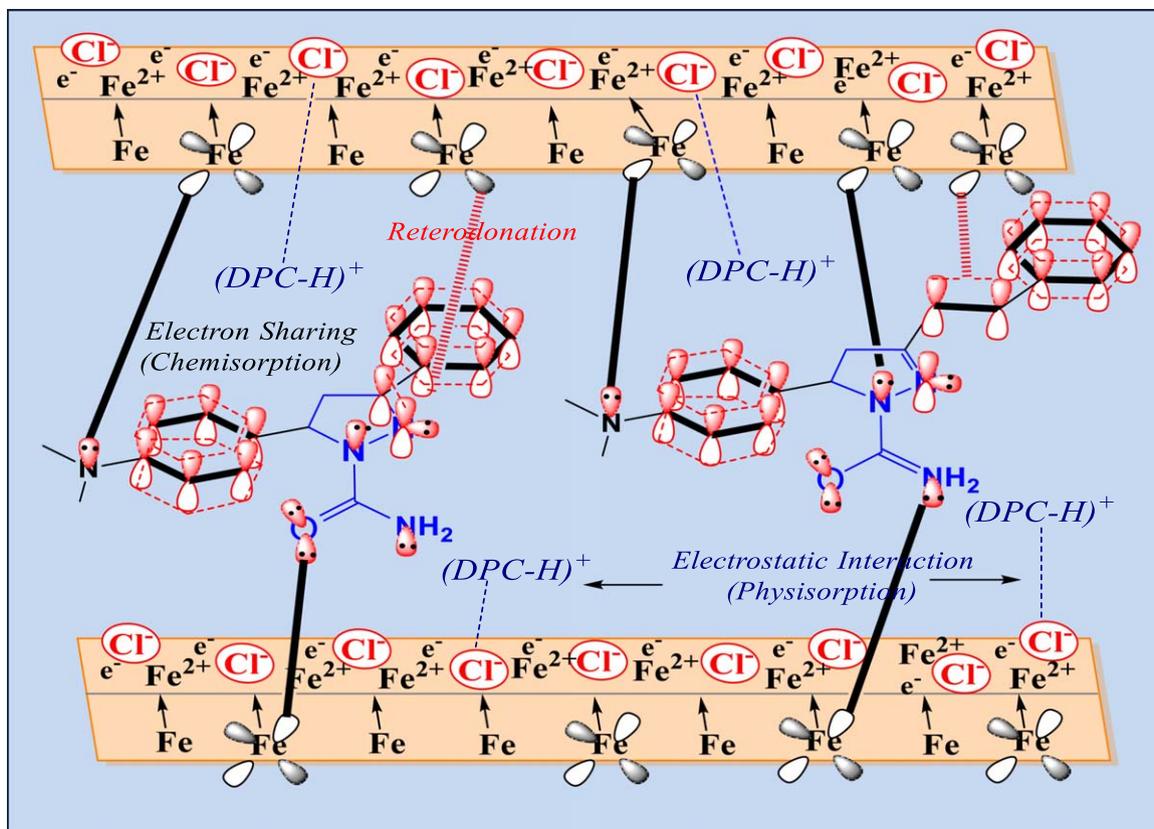


Figure 15. Suggested mechanism of corrosion inhibition of mild steel with DPC molecules.

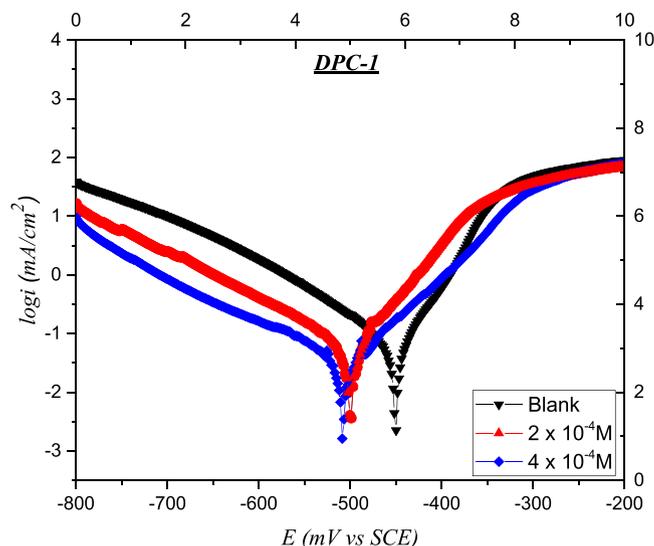


Figure 16. Polarization curves for MS in 1 mol l^{-1} HCl with different concentrations of DPC-1 at 303 K.

Table VI. The inhibition efficiencies (η (%)) given in Table VI were calculated from the Eq. 11^{12,55}:

$$\eta = \frac{i_{\text{corr}} - i'_{\text{corr}}}{i_{\text{corr}}} \times 100\% \quad [11]$$

Where i_{corr} and i'_{corr} represent corrosion current density values of blank solution and inhibited solution of DPC-1 and DPC-2 inhibitors respectively.

The data in the Table VI show the increase of pyrazole concentration decrease the current density values; while the inhibition efficiencies

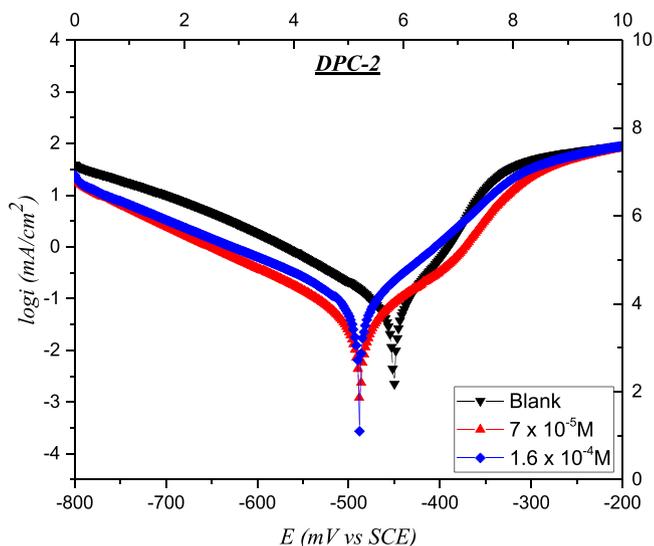


Figure 17. Polarization curves for MS in 1 mol l^{-1} HCl with different concentrations of DPC-2 at 303 K.

of DPC-1 and DPC-2 automatically increase to reach a maximum value of 82.19% and 72.11% for DPC-1 and DPC-2, which suggests the increasing of adsorption ability of target inhibitors to block more electrode surface exposed to the aggressive medium.⁵⁶ The addition of pyrazole inhibitors to the acidic solution changes the corrosion potential values toward more negative values ($\Delta E_{\text{corr}} < 85 \text{ mV vs SCE}$), confirming the mixed inhibitor nature of the synthesized pyrazoles.⁵⁷ Both anodic (β_a) and cathodic (β_c) Tafel slopes values are not much changed in the presence DPC-1 and DPC-2 inhibitors, which shows that pyrazole carboxamides reduce the corrosion rate of MS without affecting the corrosion inhibition mechanism.⁵⁸

Table VI. Potentiodynamic polarization parameters for the corrosion of MS in 1 mol l⁻¹ HCl without and with different concentrations of DPC-1 and DPC-2 at 303 K.

Concentration mol l ⁻¹	E _{corr} (mV vs SCE)	i _{corr} (uA cm ⁻¹)	β _a (mV dec ⁻¹)	-β _c (mV dec ⁻¹)	η (%)	
DPC-1	Blank	-450	45.78	44.20	74.70	...
	2 × 10 ⁻⁴	-498	31.70	42.00	65.80	30.75
	4 × 10 ⁻⁴	-507	8.15	40.10	61.10	82.19
DPC-2	7 × 10 ⁻⁵	-488	20.54	46	56	55.13
	1.6 × 10 ⁻⁴	-487	12.77	39	43	72.11

Electrochemical impedance spectroscopy (EIS).—Nyquist plot for mild steel obtained in 1 mol l⁻¹ HCl in absence and presence of various concentration of DPC-1 and DPC-2 inhibitors at 303 K are presented in Figs. 18 and 19. It is clear, that impedance spectra without and with various inhibitors concentrations present as single depressed capacitive loop, suggesting the control of charge transfer mechanism on the mild steel dissolution.⁵⁹ This behaviour was reported in several works using heterocyclic compounds as corrosion inhibitors for MS in acidic solution, which means that mechanism of corrosion process does not change with the presence of inhibitors.⁶⁰ Moreover, the addition of inhibitors to the medium leads to an increase in diameter of semicircles compared to the uninhibited solution, indicating the adsorption of pyrazole molecules on mild steel surface and formation of an organic film, that become thicker and more protective with the increase of inhibitors concentration. As results, the capacitive loop for each inhibitors concentration is given as deformed semicircle due to the frequency dispersion caused by the presence of organic deposits.⁶¹

The Nequist plots described in the Figs. 18 and 19 were fitted utilizing Z-view software by an equivalent circuit (Fig. 20). This circuit is combined of charge transfer resistance (R_{ct}) in parallel with double layer capacitance; both are in series with solution resistance (R_s). In fact, the (CPE) is associated to the heterogeneity of MS surface due to surface roughness and the adsorption of inhibitor molecules. Thus, the (CPE) was inserted in the equivalent circuit instead of (C_{dl}) as shown in Fig. 20. The CPE (Z_{CPE}) is expressed by the Eq. 12

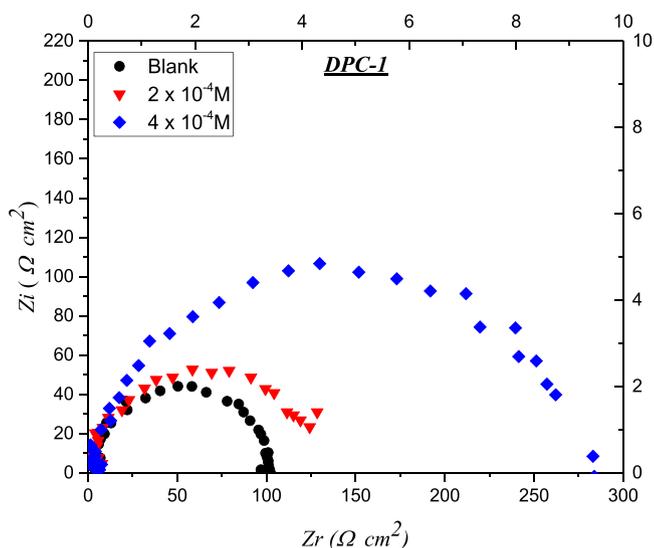
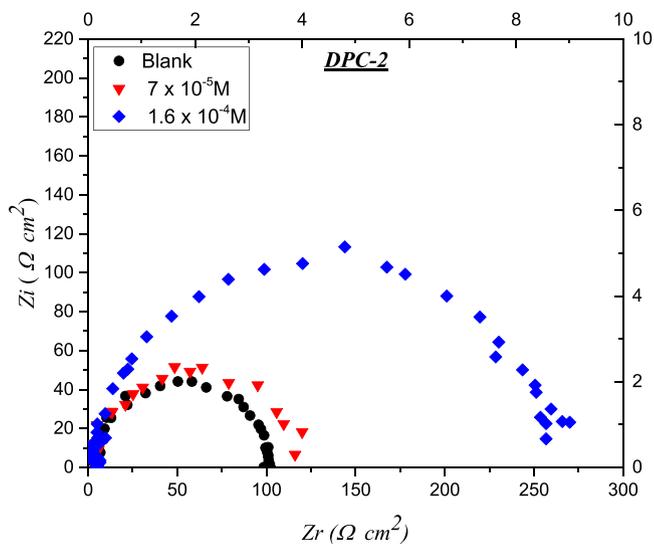
$$Z_{CPE} = \frac{1}{Y_0(j\omega)^n} \quad [12]$$

Where (Y₀) is (CPE), (j) is imaginary unit, (ω) is angular frequency, and (n) an exponential factor define the surface irregularity due to impurities such as corrosion products, adsorption of inhibitors and surface roughness. The (n) values are often varied between 0 and 1 (0 < n < 1). The diminished of (n) values for blank solution compared to those obtained by addition of inhibitors, suggesting the adsorption of pyrazole molecules.⁶² The electrochemical impedances parameters fitted from Nyquist plots are listed in Table VII. The η (%) values are calculated according to Eq. 13.

$$\eta = \frac{R_{ct} - R_{ct}'}{R_{ct}'} \times 100\% \quad [13]$$

Where (R_{ct}) and (R_{ct}') are the charge transfer resistance values without and with DPC-1 and DPC-2, respectively.

The data in Table VII show the increase of charge transfer resistance values with the increase of DPC-1 and DPC-2 concentration; this is often related to the adsorbed organic film of studied pyrazole molecules on MS surface. The inhibition efficiencies increase with increasing inhibitors concentration and maximum value was obtained at the optimum concentration of DPC-1 (64%, 4 × 10⁻⁴ mol l⁻¹) and DPC-2 (61.68%, 1.6 × 10⁻⁴ mol l⁻¹), confirming the performance of pyrazoles at high concentration.⁶³ Thus, the DPC-2 give a best inhibition performance at lower concentration. This effect may be due to the presence of an additional donating groups such as ethylene chain (-CH=CH-)

**Figure 18.** Nyquist plots of MS in 1 mol l⁻¹ HCl solution in the absence and in the presence of different concentrations of DPC-1 at 303 K.**Figure 19.** Nyquist plots of MS in 1 mol l⁻¹ HCl solution in the absence and in the presence of different concentrations of DPC-2 at 303 K.

and dimethylamino substituent (-N(CH₃)₂) in structure of DPC-2, which enhance the chemical interactions. Whereas, the (C_{dl}) values decrease in the presence of pyrazoles compared than those in the absence of inhibitors.¹⁹ The decreasing values of (C_{dl}) is frequently attributed to a lower local dielectric constant and the increase in thickness of the electrical double, which reduce the active surface area by adsorption of pyrazole molecules.^{64,65} This result verifies the Halmhotz Eq. 14.

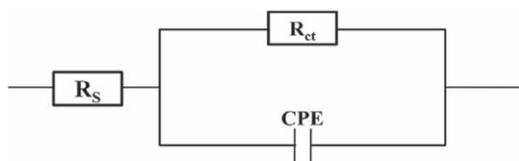


Figure 20. The equivalent circuit of the Nyquist plots obtained for DPC pyrazoles in 1 mol l^{-1} HCl.

$$C_{dl} = \frac{\varepsilon^{\circ} \varepsilon S}{d} \quad [14]$$

where (S) electrode surface area exposed to the corrosive medium, (ε°) permittivity of air, (ε) local dielectric constant and (d) film thickness.

Surface Characterization

Scanning electron microscopy (SEM) analysis.—In order to give further insight into the organic film formed by adsorption of pyrazole molecules on the steel surface, SEM analysis was performed on mild steel in 1 mol l^{-1} HCl without and with DPC-1 and DPC-2 inhibitors. Figure 21 shows the SEM images of tree polished mild steel samples after 24 h immersion in 1 mol l^{-1} HCl without inhibitors (A), with DPC-1 ($4 \times 10^{-4} \text{ mol l}^{-1}$) (B), and with DPC-2 ($1.6 \times 10^{-4} \text{ mol l}^{-1}$) (C) at 303 K, respectively. It can be seen from the Fig. 21A, that the surface of MS was completely damaged and became rougher with the appearance of deep crack due to the aggressive attack of HCl solution. On other hand, the Figs. 21B and 21C reveals that the steel surface is covered with organic deposits, which make the crack and holes entirely disappear. We can also observe, that the organic deposits formed by DPC-2 inhibitor is more important than that formed by DPC-1, suggesting that the DPC-2 is strongly adsorbed on the mild steel surface. These findings reveal that corrosion inhibition performance of the synthesized pyrazole carboxamides is based on the formation of protective organic film at the electrode interface, which protect the mild steel against the corrosive medium. Therefore, the SEM observations are in good agreement with the different results obtained by weight loss and electrochemical studies.

Spectroscopic analyses.—*FT-IR spectroscopy analyses.*—To determine the different atoms and/or groups of atoms in the pyrazole structures, which are involved in the adsorption with the metal during the inhibition process, we carried out FT-IR spectra of adsorbed DPC-1 and DPC-2 inhibitors and compared them with those of pure synthesized pyrazoles. The Fig. 22 reveals the FT-IR spectra of pure DPC-1 and DPC-2 and their adsorbed film on steel surface. In general, the spectrum of these compounds shows some characteristic bands such as the band around $3461.6\text{--}3469.31 \text{ cm}^{-1}$ is attributed to (N–H) of carbothioamide entity ($-\text{CONH}_2$) and band around $1673.91\text{--}1688.37 \text{ cm}^{-1}$ is due to ($-\text{C}=\text{O}$) of amide carbonyl vibration. However, the lower wave number of this band confirm that the pyrazole molecules can presented as two tautomer forms resulting of displacement of proton H^+ between ($-\text{C}=\text{O}$) and

($-\text{NH}_2$) in carbothioamide substituent.^{66,67} Also, the spectrum of pure DPC-1 and DPC-2 shows other bands at $2886.92\text{--}2911.02 \text{ cm}^{-1}$ corresponding to ($-\text{C}-\text{H}$) aliphatic of methyl group ($-\text{CH}_3$) of ($-\text{N}(\text{CH}_3)_2$) entity, $1525.42\text{--}1569.77 \text{ cm}^{-1}$ of aromatic ($\text{C}=\text{C}$) stretching, and band at $1345.11\text{--}1365.35 \text{ cm}^{-1}$ is attributed to the ($-\text{C}=\text{N}$) of pyrazole ring.⁵⁷ The spectrum of the adsorbed DPC-1 and DPC-2 on mild steel shows remarkable change in absorption bands of functional groups of pyrazole compounds. We can clearly observe, that the intensity of most bands is significantly reduced compared to spectrum of pure DPC-1 and DPC-2; for example the wave number of the bands located at $1673.91\text{--}1688.37 \text{ cm}^{-1}$ and at $1525.42\text{--}1569.77 \text{ cm}^{-1}$ is considerably reduced, suggesting that the functional groups such as aryl substituents, pyrazole ring and carbothioamide entity (Pyr-CO-NH_2) adsorbed in these regions are mainly involved in the adsorption through the donor-acceptor process. Indeed, the spectrum of adsorbed pyrazole inhibitors is also shows the total disappearance of bands observed between $2800\text{--}3100 \text{ cm}^{-1}$ associated to aliphatic and aromatic ($\text{C}-\text{H}$) and those at $3461.6\text{--}3469.31 \text{ cm}^{-1}$ of ($-\text{N}-\text{H}$) amide, suggesting the participation of these group atoms in chemical interactions with mild steel. The wide band observed at 3400 cm^{-1} is due to hydroxyl group (OH) of (H_2O) of hydrated organic film.⁶⁸

UV-visible spectroscopy analyses.—UV-visible spectroscopy analyses were performed to obtain more information on the nature of interactions established between pyrazole molecules and steel surface. Figure 23 shows the UV-visible spectrum of acidic solution of DPC-1 and DPC-2 before and after 24 h MS immersion. Before mild steel immersion, the spectrum of both pyrazole inhibitors shows adsorption bands observed between 200 nm and 350 nm, which are attributed to $n-\pi^*$ and $\pi-\pi^*$, respectively.^{69,70} The UV-visible spectrum of 1 mol l^{-1} HCl solution after MS steel immersion reveals some change in the adsorption bands of DPC-1 and DPC-2 compared to the reference spectrum before MS immersion. The spectrum of DPC-1 showed two distinct bands centred at 251.76 nm and 296.78 nm with significant decrease in the absorbance. The spectrum of DPC-2 also indicates two well-distinguished bands centred at 294.11 nm and 355.76 nm, while the weak around 250 nm in completely disappear in spectrum of DPC-2 after MS immersion. The obtained results from UV-visible spectral of inhibitors before and after MS immersion show, that the aromatic substituents, pyrazole ring and carboxamide entity are mainly involved in the adsorption of these inhibitors on steel surface, which suggests that pyrazole molecules can form a complex with iron atoms according to donor-acceptor mechanism, confirming the chemisorption process of DPC-1 and DPC-2 on steel surface as shown the thermodynamic results (adsorption isotherm) described above.⁷¹

Quantum Chemical Studies

DFT calculations.—Quantum chemical study is one of the useful method, which can provide a lot of information on the electronic parameters of organic compounds such as dipole moment (μ), highest occupied molecular orbital (E_{HOMO}), lowest unoccupied molecular orbital (E_{LUMO}) energies, ($E_{\text{LUMO}}-E_{\text{HOMO}}$) energy gap ($\Delta E = E_{\text{LUMO}}-E_{\text{HOMO}}$), molecular volume (V) and others. These quantum parameters are often been used to estimate and to predict

Table VII. Impedance parameters and inhibition efficiency for the corrosion of mild steel in 1 mol l^{-1} HCl with different concentrations of DPC-1 and DPC-2 at 303 K.

Concentration (mol l^{-1})	R_{ct} ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	C_{dl} ($\mu\text{F cm}^{-2}$)	n	η (%)
	Blank	99.16	0.93	—
DPC-1	2×10^{-4}	136.40	0.87	27.30
	4×10^{-4}	275.10	0.87	63.95
DPC-2	7×10^{-5}	132.30	0.84	25.04
	1.6×10^{-4}	258.80	0.88	61.68

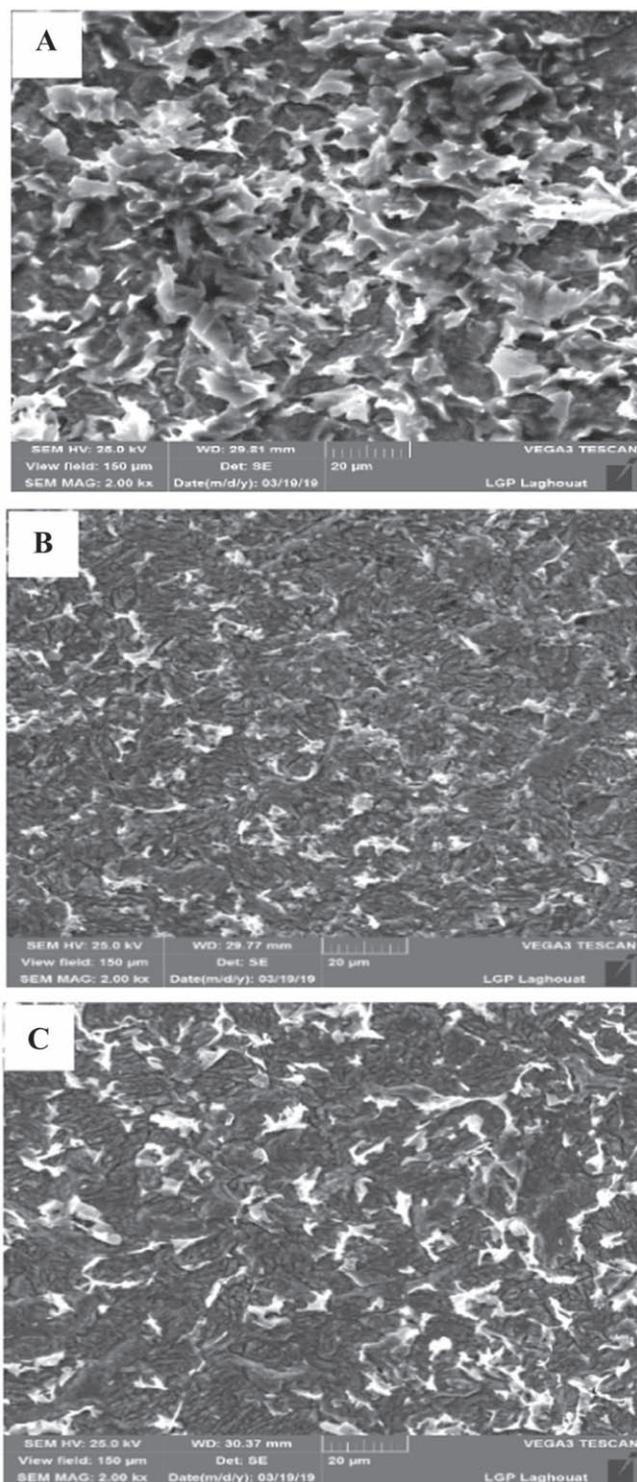


Figure 21. SEM images of MS surface: (A) after 24 h immersion in 1 mol l^{-1} HCl at 303 K; (B) after 24 h immersion in 1 mol l^{-1} HCl with $4 \times 10^{-4} \text{ mol l}^{-1}$ (DPC-1) at 303 K; (C) after 24 h immersion in 1 mol l^{-1} HCl with $1.6 \times 10^{-4} \text{ mol l}^{-1}$ (DPC-2) at 303 K.

the mechanism of corrosion inhibition by organic molecules.^{72–74} In general, many works using organic compounds as corrosion inhibitors in acid medium have been successfully reported the implementation of theoretical chemical calculations in complementarity with the experimental results. In this context, quantum chemical calculations described in this paragraph were carried out to understand the relationships between the structural properties of DPC-1 and DPC-2 and their anticorrosion activities for mild steel in

1 mol l^{-1} HCl. Calculated quantum chemical parameters are listed in Table VIII. The optimized structures and (HOMO, LUMO) density distribution of DPC-1 and DPC-2 are given Fig. 24.

It is clear from the Fig. 24, that the electronic density distributions HOMO and LUMO of both DPC-1 and DPC-2 is mainly focus on the conjugate systems of aryl substituent ($(\text{CH}_3)_2\text{N-Ph-Pyr}$) in position 3 (carbon 3) of the pyrazole ring, on pyrazole ring as well as on the carboxamide entity (${}_{2}\text{HN-C=O}$), which indicate that these sites in the DPC-1 and DPC-2 structure are probably the most reactive centers of electrons transfer from pyrazole molecules to iron surface and vice versa.⁷⁵ In addition, the Fig. 24 reveals, that DPC-2 has more adsorption centers than DPC-1, suggesting a best adsorption ability of DPC-2 with high protection activity. Thus, the high (E_{HOMO}) energy is reflected in a stronger interaction between molecule and metal surface trough to donor-acceptor process, increasing the inhibition performance.⁷⁶ The (E_{HOMO}) value of DPC-2 (-5.04 eV) is higher than that of DPC-1 (-5.32 eV), indicating that DPC-2 can easily share electrons to iron surface. Conversely, the lower (E_{LUMO}) value of DPC-2 means the great ability of this inhibitor to accept electrons and confirms the performance of DPC-2 (-1.70 eV) compared to DPC-1 (-1.63 eV). The smaller energy gap ($\Delta E = E_{\text{LUMO}} - E_{\text{HOMO}}$) of DPC-2 (3.33 eV) pyrazole indicates its better adsorption tendency on steel surface. Higher value of dipole moment (DPC-1 (3.06 D) < DPC-2 (7.16 D)) is not often related to the best inhibition performance, but a high polarity can increase the electrostatic interactions between inhibitor species and steel surface through to the synergistic effect of chloride anions as shown in Fig. 15.^{19,29} Other, quantum chemical parameters such as global hardness (η), global softness (σ), electronegativity (χ), ionization potential ($I = -E_{\text{HOMO}}$) and electron affinity ($A = -E_{\text{LUMO}}$) were calculated using the flowing Eqs. 15–17⁷⁷:

$$\eta = \frac{I - A}{2} \quad [15]$$

$$\sigma = \frac{1}{\eta} = \frac{2}{I - A} \quad [16]$$

$$\chi = \frac{I + A}{2} \quad [17]$$

According to literature, a molecule with high (η) is less reactive, while a high value of (χ) suggests that the molecule might not give its electrons easily to an acceptor.³¹ The results in Table VIII show that the (η) and (χ) values of DPC-2 are lower than that of DPC-1, suggesting its highest reactivity and ability to transfer its electrons involving the donor-acceptor interactions (chemisorption process) with metal.⁷⁸ The results are in good agreement with the experimental data. In other words, the quantum chemical parameters of DPC-2 are conforms to its inhibition efficiency.

Fukui indices analysis.—Fukui indices mentioned in Tables IX and X were calculated to determine the favorite local sites of reactivity involving in adsorption process in terms of nucleophilic and electrophilic attack. In fact, the atoms in DPC-1 and DPC-2 structure with higher Fukui indices are often more reactive than those with lower Fukui indices.⁷⁹ The nucleophilic attack Fukui function ($f(r)^+$) and electrophilic attack Fukui function ($f(r)^-$) were calculated for each atom in DPC-1 and DPC-2 molecules by using natural population analysis (NPA) based on the Eqs. 18 and 19.⁸⁰

$$fk(r)^+ = q_k(N + 1) - q_k(N) \quad [18]$$

$$fk(r)^- = q_k(N) - q_k(N - 1) \quad [19]$$

Where $q_k(N + 1)$, $q_k(N)$, $q_k(N - 1)$ are charge values of atom (k) for cation, neutral and anion, respectively. The ($f(r)^+$) and ($f(r)^-$) values

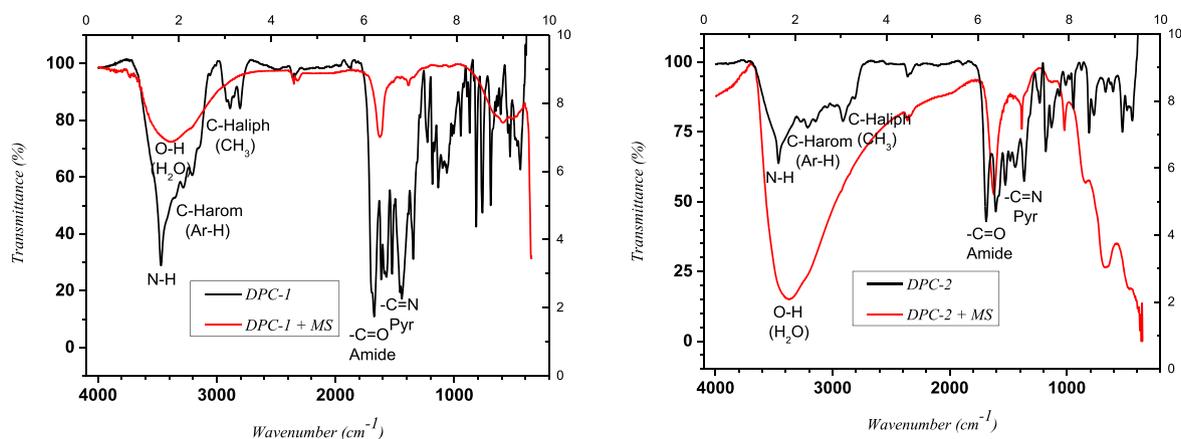


Figure 22. FT-IR spectra of pure DPC-1 and DPC-2 their adsorbed film on MS surface after 24 h of immersion in 1 mol l⁻¹ HCl solution.

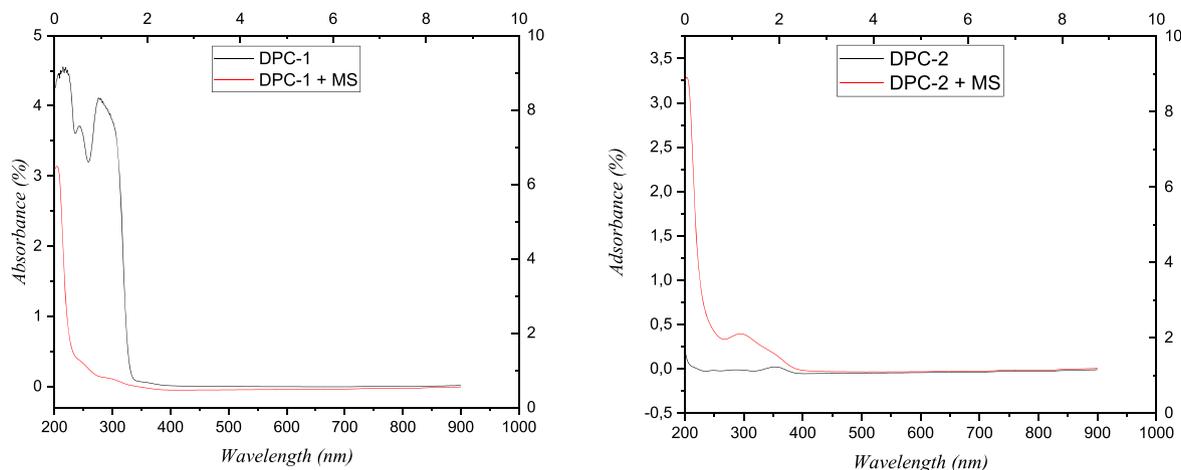


Figure 23. UV-visible spectral of acidic solutions of DPC-1 and DPC-2 inhibitors before and after mild steel immersion.

Table VIII. Calculated quantum chemical parameters of DPC-1 and DPC-2 pyrazole derivatives.

Inhibitor	E _{HOMO} (eV)	E _{LUMO} (eV)	ΔE (eV)	μ (D)	V (cm ³ mol ⁻¹)	I	A	η	σ	χ
DPC-1	-5.32	-1.63	3.69	3.08	233.40	5.32	1.63	1.84	0.54	3.47
DPC-2	-5.04	-1.70	3.33	7.16	289.56	5.04	1.70	1.67	0.59	3.37

are listed in Tables IX and X. High values of nucleophilic and electrophilic attack Fukui function reflect the ability of an atom to give or accept electrons. In our case, the high values of (f_k^-) are attributed to N14 (0,15869), C4 (0,15026), C13 (0,13389), C6 (0,1063), C1 (0,05992) and O17 (0,04346) for DPC-1; while C14 (0,18828), N8 (0,13425), C13 (0,096510), C7 (0,08637) are for DPC-2. In addition, the large values of (f_k^+) are given to N19 (0,29676), C11(0,15675), C9 (0,11571), C7 (0,10517) for DPC-1; while N22 (0,167760), C13 (0,117600), C15 (0,106280), C17 (0,074520), N8 (0,07237) are for DPC-2. Consequently, the regions with high electrophilic attack are mainly located on pyrazole ring, carboxamide entity, conjugate system of aromatic substituents and ethylene groups, which are considerate as most reactive sites for electrophile species. Therefore, the pyrazole inhibitors behave as Lewis bases donate electrons to d-vacant orbitals of metal, which plays the role of Lewis acid, according to donor-acceptor process.⁸¹ In addition, the cationic pyrazoles, which can easily be formed by reaction between heteroatoms and protons (H⁺), might interact with

chloride atoms (Cl⁻) to facilitate the adsorption of inhibitors on the steel surface. Based on these findings, the most stable low energy configuration of the Metal-Inhibitor complex on Fe (1 1 0) surface was used to calculate the interaction and binding energy values as shown in Fig. 25. The interaction and binding energy values are listed in Table XI.

The Fig. 25 reveals that the best inhibition performance was obtained when the both pyrazoles are adsorbed on steel surface trough to the pyrazole ring, the carboxamide group and the aryl substituents; which confirms the Fukui indices calculations. As given in Table XI, the interaction energy values for DPC-1/Fe and DPC-2/Fe complex in HCl solution are -13.50 and -23.46 kcal mol⁻¹, respectively. The most negative value of interaction energy for DPC-2/Fe system suggests the strong adsorption and high inhibition performance of this molecule in 1 mol l⁻¹ HCl solution.^{19,81} While, the higher positive value of binding energy automatically attributed to DPC-2 (23.46 kcal mol⁻¹), which indicate the effectiveness and the capacity of DPC-2 to prevent the mild steel against acidic medium. Thus, the

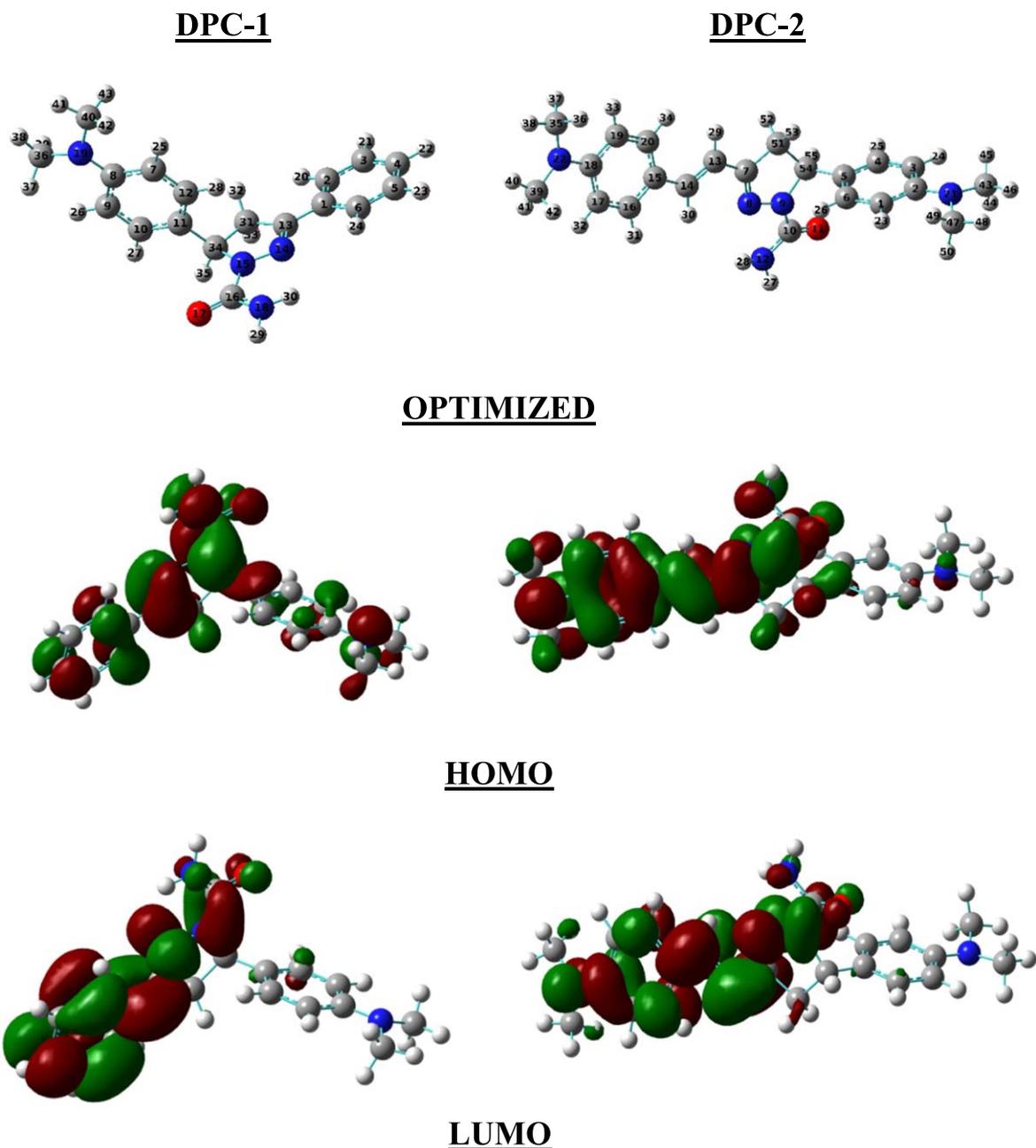


Figure 24. The optimized structure, HOMO and LUMO electronic distribution of DPC-1 and DPC-2 pyrazole obtained from B3LYP/6–311++G** method.

relationship between the electronic parameters and inhibition efficiency is in good agreement.^{1,4}

Conclusions

Corrosion inhibition performance of synthesized pyrazole carboxamide derivatives was evaluated using weight loss measurements, electrochemical studies, surface morphology observation (SEM), spectroscopic analyses and quantum chemical calculation (DFT). These studies lead to the following conclusions:

1. The both pyrazole DPC-1 and DPC-2 are effective inhibitors for MS in 1 mol l⁻¹ HCl solution. Inhibition efficiency increases with increasing inhibitors concentration to reach (84.56%, 4 × 10⁻⁴ mol l⁻¹) and (80.00%, 1.6 × 10⁻⁴ mol l⁻¹) for DPC-1 and DPC-2, respectively. This suggests the effectiveness of DPC-2 compared to DPC-1.

2. The adsorption of target pyrazole inhibitors on MS in 1 M HCl obeys the Langmuir adsorption isotherm, involving both physical and chemical adsorption process with a predominance of chemisorption mechanism in the presence of DPC-2, especially at high temperature.
3. DPC-1 and DPC-2 are classed as mixed type inhibitor. The EIS spectra for inhibitors show, that the dissolution of MS in 1 mol l⁻¹ HCl is governed by charge transfer mechanism, and inhibition performance is due to the adsorption of pyrazole molecules on steel surface.
4. SEM observation reveals the presence of an organic film, which protects the metal against acidic environments.
5. Spectroscopic analyses (FT-IR and UV-visible) suggest that DPC-1 and DPC-2 are adsorbed in steel surface through to the pyrazole ring, carbothioamide entity, and aromatic substituents according to the donor-acceptor process.

Table IX. The Fukui indices (DPC-1) pyrazole estimated using NPA analysis.

Atome k	$q_k (M)$	$q_k (M+)$	$q_k (M-)$	f^+	f^-
N19	-0,50677	-0,21001	-0,50919	0,29676	0,00242
C11	-0,09666	0,06009	-0,08888	0,15675	-0,00778
C9	-0,26861	-0,1529	-0,26985	0,11571	0,00124
C7	-0,2657	-0,16053	-0,26737	0,10517	0,00167
O17	-0,77469	-0,76683	-0,81815	0,00786	0,04346
C13	0,25368	0,2604	0,11979	0,00672	0,13389
C8	0,18482	0,19149	0,17965	0,00667	0,00517
C12	-0,1934	-0,18763	-0,19632	0,00577	0,00292
N18	-0,82042	-0,81494	-0,83852	0,00548	0,0181
C10	-0,18677	-0,18208	-0,19282	0,00469	0,00605
C31	-0,43732	-0,43281	-0,42262	0,00451	-0,0147
N14	-0,29178	-0,28741	-0,45047	0,00437	0,15869
C4	-0,24932	-0,24536	-0,39958	0,00396	0,15026
C2	-0,18526	-0,18247	-0,25358	0,00279	0,06832
N15	-0,3289	-0,32611	-0,33625	0,00279	0,00735
C6	-0,22048	-0,21775	-0,32678	0,00273	0,1063
C16	0,80902	0,81009	0,78278	0,00107	0,02624
C5	-0,12113	-0,12043	-0,1308	0,0007	0,00967
C3	-0,19749	-0,19701	-0,23046	0,00048	0,03297
C1	-0,10179	-0,10354	-0,16171	-0,00175	0,05992
C34	-0,01773	-0,03639	-0,02508	-0,01866	0,00735
C40	-0,36597	-0,39546	-0,36564	-0,02949	-0,00033
C36	-0,36587	-0,39542	-0,36552	-0,02955	-0,00035

Table X. The Fukui indices (DPC-1) pyrazole estimated using NPA analysis.

Atome k	$q_k (M)$	$q_k (M+)$	$q_k (M-)$	f^+	f^-
N 22	-0,47918	-0,31142	-0,51112	0,167760	0,031940
C 13	-0,26539	-0,14779	-0,3619	0,117600	0,096510
C 15	-0,13892	-0,03264	-0,12598	0,106280	0,012940
C 17	-0,28365	-0,20913	-0,28905	0,074520	0,005400
N 8	-0,32177	-0,2494	-0,45602	0,07237	0,13425
C 19	-0,25112	-0,18875	-0,27577	0,06237	0,02465
N 9	-0,33062	-0,29503	-0,33706	0,03559	0,00644
O 11	-0,7842	-0,75146	-0,81882	0,03274	0,03462
C 18	0,19851	0,22505	0,13403	0,02654	0,06448
C 20	-0,18689	-0,17087	-0,23746	0,01602	0,05057
C 16	-0,15076	-0,13482	-0,20118	0,01594	0,05042
N 12	-0,8248	-0,81033	-0,83866	0,01447	0,01386
C 10	0,80523	0,81037	0,78537	0,00514	0,01986
N 21	-0,50748	-0,50382	-0,50945	0,00366	0,00197
C 4	-0,1878	-0,18419	-0,1929	0,00361	0,0051
C 2	0,18449	0,18798	0,1802	0,00349	0,00429
C 14	-0,13788	-0,13472	-0,32616	0,00316	0,18828
C 3	-0,27013	-0,26752	-0,27132	0,00261	0,00119
C 6	-0,19364	-0,19165	-0,19615	0,00199	0,00251
C 1	-0,2653	-0,2639	-0,26653	0,0014	0,00123
C 51	-0,42899	-0,42896	-0,42071	3E-05	-0,00828
C 54	-0,02016	-0,02026	-0,02295	-1E-04	0,00279
C 47	-0,36576	-0,36616	-0,36549	-0,0004	-0,00027
C 43	-0,3663	-0,36674	-0,36601	-0,00044	-0,00029
C 5	-0,0954	-0,09885	-0,08927	-0,00345	-0,00613
C 7	0,23223	0,22504	0,14586	-0,00719	0,08637
C 35	-0,36651	-0,38336	-0,36231	-0,01685	-0,0042
C 39	-0,36656	-0,38355	-0,36244	-0,01699	-0,00412

6. Quantum chemical calculations (DFT) and Fukui indices analyses suggest that pyrazole ring and carbothioamide entity of both inhibitors is mainly interact with iron atoms via donor-acceptor mechanism.

7. The calculated binding energy and interaction energy values show that DPC-2 and DPC-1 molecules are strongly and easily adsorbed on steel surface, which is in good agreement with the experimental study.

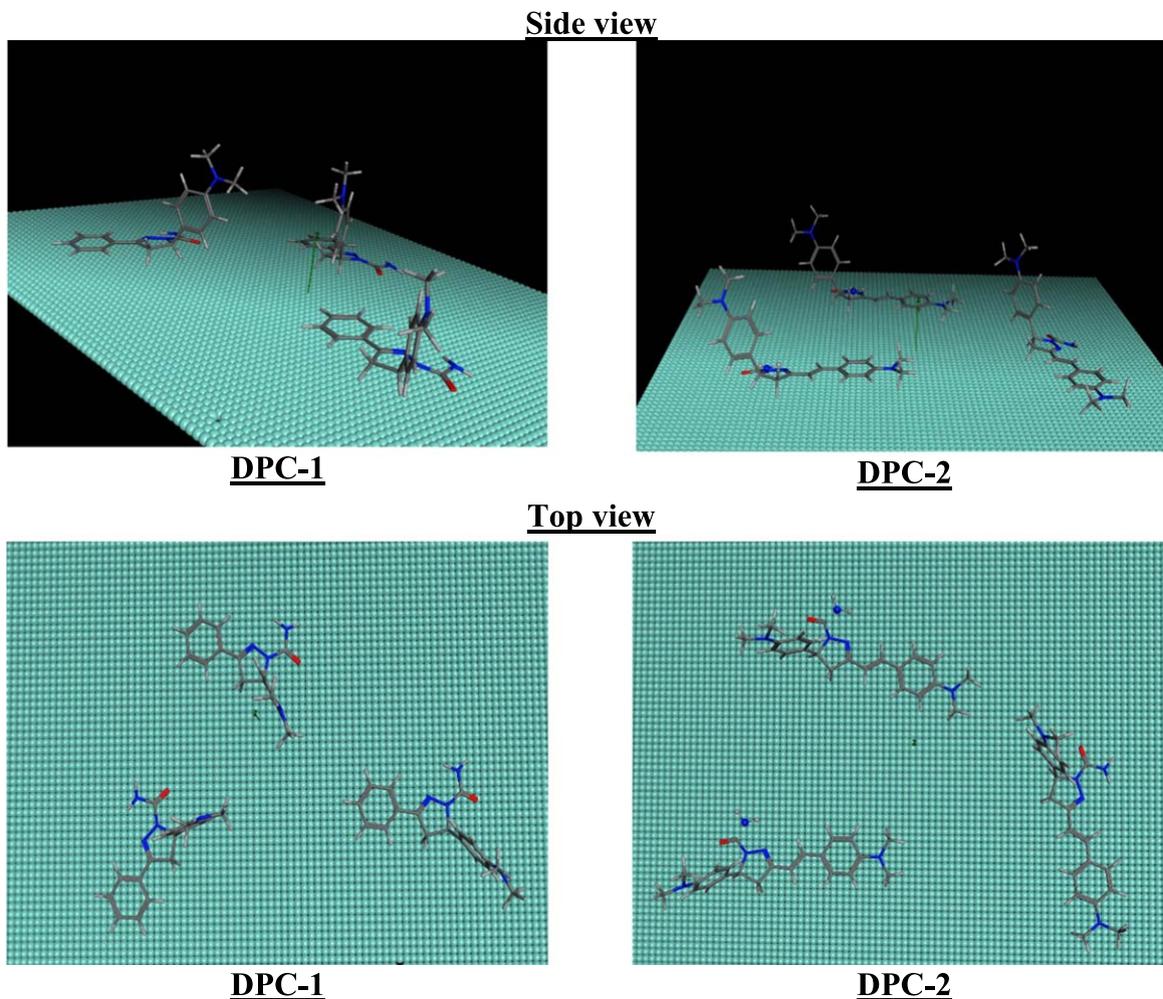


Figure 25. Side and top view of the most stable configuration for the adsorption of DPC-1 and DPC-2 pyrazoles on the Fe (1 1 0) surface.

Table XI. Interaction and binding energy values for DPC-1 and DPC-2 using DFT calculations.

Systems	Interaction energy (kcal mol ⁻¹)	Binding energy (kcal mol ⁻¹)
Fe-DPC-1/HCl	-13.50	13.50
Fe-DPC-2/HCl	-23.46	23.46

8. The DPC-2 showed the best protective activity for the corrosion of mild steel in 1 mol l⁻¹ HCl solution. This behavior may be related to the presence of an additional ethylenic bond (-CH=CH-) in its structure, which enhances the adsorption ability of DPC-2 onto the steel surface.

Acknowledgments

This work was financially supported by project PRFU, Department of Chemistry, University of Saïda, Algeria (grant No. B00L01UN200120180005). The authors thank the Ministry of Higher Education and Scientific Research of Algeria MESRS, The General Directorate of Scientific Research and Technological Development DGRSDT and the HPC Resources of UCI-UABT of the University Abou bekr Belkaïd of Tlemcen for financial support in this research.

ORCID

A. Sehmi  <https://orcid.org/0000-0002-3108-8362>
 H. B. Ouici  <https://orcid.org/0000-0002-0143-1481>

A. Guendouzi  <https://orcid.org/0000-0001-9476-0489>
 M. Ferhat  <https://orcid.org/0000-0003-2716-8527>
 O. Benali  <https://orcid.org/0000-0002-7638-6478>
 F. Boudjellal  <https://orcid.org/0000-0003-1451-6078>

References

- L. O. Olasunkanmi, M. M. Kabanda, and E. E. Ebenso, "Quinoxaline derivatives as corrosion inhibitors for mild steel in hydrochloric acid medium: electrochemical and quantum chemical studies." *Physica E*, **76**, 109 (2016).
- I. Ahamad and M. A. Quraishi, "Bis (benzimidazol-2-yl) disulphide: an efficient water soluble inhibitor for corrosion of mild steel in acid media." *Corros. Sci.*, **51**, 2006 (2009).
- H. Li, S. Zhang, B. Tan, Y. Qiang, W. Li, S. Chen, and L. Guo, "Investigation of losartan potassium as an eco-friendly corrosion inhibitor for copper in 0.5 M H₂SO₄." *J. Mol. Liq.*, **305**, 112789 (2020).
- N. Kıcır, G. Tansuğ, M. Erbil, and T. Tüken, "Investigation of ammonium (2,4-dimethylphenyl)-dithiocarbamate as a new, effective corrosion inhibitor for mild steel." *Corros. Sci.*, **105**, 88 (2016).
- B. Xu, Y. Ji, X. Zhang, X. Jin, W. Yang, and Y. Chen, "Experimental and theoretical studies on the corrosion inhibition performance of 4-amino-N,N-di-(2-pyridylmethyl)-aniline on mild steel in hydrochloric acid." *RSC Adv.*, **5**, 56049 (2015).
- T. Zhang, S. Cao, H. Quan, Z. Huang, and S. Xu, "Synthesis and corrosion inhibition performance of alkyl triazole derivatives." *Res. Chem. Intermed.*, **41**, 2709 (2015).

7. R. Solmaz, "Investigation of the inhibition effect of 5-(E)-4-phenylbuta-1,3-dienylideneamino)-1,3,4-thiadiazole-2-thiol Schiff base on mild steel corrosion in hydrochloric acid." *Corros. Sci.*, **52**, 3321 (2010).
8. Q. Ma, S. Qi, X. He, Y. Tang, and G. Lu, "1,2,3-Triazole derivatives as corrosion inhibitors for mild steel in acidic medium: Experimental and computational chemistry studies." *Corros. Sci.*, **129**, 91 (2017).
9. Z. Salarvand, M. Amirasr, M. Talebian, K. Raeissi, and S. Meghdadi, "Enhanced corrosion resistance of mild steel in 1M HCl solution by trace amount of 2-phenylbenzothiazole derivatives: experimental, quantum chemical calculations and molecular dynamics (MD) simulation studies." *Corros. Sci.*, **114**, 133 (2017).
10. H. B. Ouici, O. Benali, Y. Harek, L. Larabi, B. Hammouti, and A. Guendouzi, "Inhibition of mild steel corrosion in 5 % HCl solution by 5-(2-hydroxyphenyl)-1,2,4-triazole-3-thione." *Res. Chem. Intermed.*, **39**, 2777 (2013).
11. H. B. Ouici, O. Benali, Y. Harek, L. Larabi, B. Hammouti, and A. Guendouzi, "The effect of some triazole derivatives as inhibitors for the corrosion of mild steel in 5% hydrochloric acid." *Res. Chem. Intermed.*, **39**, 3089 (2013).
12. Y. Qiang, H. Li, and X. Lan, "Self-assembling anchored film basing on two tetrazole derivatives for application to protect copper in sulfuric acid environment." *Journal of Materials Science & Technology*, **52**, 63 (2020).
13. T. Yan, S. Zhang, L. Feng, Y. Qiang, L. Lu, D. Fu, Y. Wen, J. Chen, W. Li, and B. Tan, "Investigation of imidazole derivatives as corrosion inhibitors of copper in sulfuric acid: combination of experimental and theoretical researches." *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.*, **106**, 118 (2020).
14. M. S. Morad and A. M. K. El-Dean, "2,2'-Dithiobis(3-cyano-4,6-dimethylpyridine): a new class of acid corrosion inhibitors for mild steel." *Corros. Sci.*, **48**, 3398 (2006).
15. J. V. Faria, P. F. Vegi, A. G. C. Miguita, M. S. dos Santos, N. Boechat, and A. M. R. Bernardino, "Recently reported biological activities of pyrazole compounds." *Bioorganic & Med. Chem.*, **25**, 5891 (2017).
16. A. D. Kumar, S. Bharath, R. N. Dharmappa, S. Naveen, N. K. Lokanath, and K. Ajay Kumar, "Synthesis and spectroscopic and crystallographic characterisation of novel functionalized pyrazole derivatives: biological evaluation for their cytotoxic, angiogenic and antioxidant activities." *Res. Chem. Intermed.*, **44**, 5635 (2018).
17. A. D. Kumar, M. G. Prabhudeva, S. Bharath, K. Karthik, N. K. Lokanath, and K. A. Kumar, "Design and Amberlyst-15 mediated synthesis of novel thienyl-pyrazole carboxamides that potently inhibit Phospholipase A2 by binding to an allosteric site on the enzyme." *Bioorg. Chem.*, **80**, 444 (2018).
18. H. B. Ouici, O. Benali, and A. Guendouzi, "Experimental and quantum chemical studies on the corrosion inhibition effect of synthesized pyrazole derivatives on mild steel in hydrochloric acid." *Res. Chem. Intermed.*, **42**, 7085 (2016).
19. F. Boudjellal, H. B. Ouici, A. Guendouzi, O. Benali, and A. Sehmi, "Experimental and theoretical approach to the corrosion inhibition of mild steel in acid medium by a newly synthesized pyrazole carbothioamide heterocycle." *J. Mol. Struct.*, **1199**, 127051 (2020).
20. K. Kumara, A. D. Kumar, S. Naveen, K. A. Kumar, and N. K. Lokanath, "Synthesis, spectral characterization and X-ray crystal structure studies of 3-(benzo[d][1,3]dioxol-5-yl)-5-(3-methylthiophen-2-yl)-4,5-dihydro-1H-pyrazole-1-carboxamide: hirshfeld surface, DFT and thermal analysis." *J. Mol. Struct.*, **1161**, 285 (2018).
21. R. A. Gupta and S. G. Kaskhedikar, "Synthesis, antitubercular activity, and QSAR analysis of substituted nitroaryl analogs: chalcone, pyrazole, isoxazole, and pyrimidines." *Med. Chem. Res.*, **22**, 3863 (2013).
22. H. Ouici, M. Tourabi, O. Benali, C. Selles, C. Jama, A. Zarrouk, and F. Bentiss, "Adsorption and corrosion inhibition properties of 5-amino 1,3,4-thiadiazole-2-thiol on the mild steel in hydrochloric acid medium: Thermodynamic, surface and electrochemical studies." *J. Electroanal. Chem.*, **803**, 125 (2017).
23. M. J. Frisch et al., *Gaussian 09* (Gaussian, Inc, Wallingford, CT, USA) (2009).
24. A. D. Becke, "A new mixing of hartree-fock and local density-functional theories." *J. Chem. Phys.*, **98**, 1372 (1993).
25. A. Dutta, S. K. Saha, U. Adhikari, P. Banerjee, and D. Sukul, "Effect of substitution on corrosion inhibition properties of 2-(substituted phenyl) benzimidazole derivatives on mild steel in 1 M HCl solution: a combined experimental and theoretical approach." *Corros. Sci.*, **123**, 256 (2017).
26. M. G. Prabhudeva, H. K. Vivek, and K. A. Kumar, "Synthesis of novel pyrazole carboxamides using reusable catalyst as antimicrobial agents and molecular docking studies." *Chemical Data Collections*, **20**, 100193 (2019).
27. F. B. Miguel, J. A. Dantas, S. Amorim, G. F. S. Andrade, L. A. S. Costa, and M. R. C. Couri, "Synthesis, spectroscopic and computational characterization of the tautomerism of pyrazoline derivatives from chalcones." *Spectrochim. Acta, Part A*, **152**, 318 (2016).
28. H. B. Ouici, M. Belkhouja, O. Benali, R. Salghi, L. Bammou, A. Zarrouk, and B. Hammouti, "Adsorption and inhibition effect of 5-phenyl-1,2,4-triazole-3-thione on C38 steel corrosion in 1 M HCl." *Res. Chem. Intermed.*, **41**, 4617 (2015).
29. A. Singh, M. Talha, X. Xu, Z. Sun, and Y. Lin, "Heterocyclic corrosion inhibitors for J55 steel in a sweet corrosive medium." *ACS Omega*, **2**, 8177 (2017).
30. D. Daoud, T. Douadi, H. Hamani, S. Chafaa, and M. Al-Noaimi, "Corrosion inhibition of mild steel by two new S-heterocyclic compounds in 1 M HCl: experimental and computational study." *Corros. Sci.*, **94**, 21 (2015).
31. R. Aslam, M. Mobin, S. Zehra, I. B. Obot, and E. E. Ebenso, "N,N'-dialkylcysteine gemini and monomeric N-alkyl cysteine surfactants as corrosion inhibitors on mild steel corrosion in 1 M HCl Solution: a comparative study." *ACS Omega*, **2**, 5691 (2017).
32. M. Jeeva, G. V. Prabhu, M. S. Boobalan, and C. M. Rajesh, "Interactions and inhibition effect of urea-derived mannich bases on a mild steel surface in HCl." *The Journal of Physical Chemistry C*, **119**, 22025 (2015).
33. E. E. Oguzie, C. Unaegbu, C. N. Ogukwe, B. N. Okolue, and A. I. Onuchukwu, "Inhibition of mild steel corrosion in sulphuric acid using indigo dye and synergistic halide additives." *Mater. Chem. Phys.*, **84**, 363 (2004).
34. X. Li, S. Deng, H. Fu, and G. Mu, "Inhibition effect of 6-benzylaminopurine on the corrosion of cold rolled steel in H₂SO₄ solution." *Corros. Sci.*, **51**, 620 (2009).
35. M. M. Osman, R. A. El-Ghazawy, and A. M. Al-Sabagh, "Corrosion inhibitor of some surfactants derived from maleic-oleic acid adduct on mild steel in 1 M H₂SO₄." *Mater. Chem. Phys.*, **80**, 55 (2003).
36. H. B. Ouici, O. Benali, and A. Guendouzi, "Corrosion Inhibition of Mild Steel in Acidic Media Using Newly Synthesized Heterocyclic Organic Molecules: Correlation between Inhibition Efficiency and Chemical Structure." *APMAS 2014 : 4th International Advances in Applied Physics & Materials Science, 020086*(AIP Publishing) (2015).
37. S. M. Abd El Haleem, S. Abd El Wanees, E. E. Abd El Aal, and A. Farouk, "Factors affecting the corrosion behaviour of aluminium in acid solutions. I. Nitrogen and/or sulphur-containing organic compounds as corrosion inhibitors for Al in HCl solutions." *Corros. Sci.*, **68**, 1 (2013).
38. U. F. Ekanem, S. A. Umoren, I. I. Udusoro, and A. P. Udoh, "Inhibition of mild steel corrosion in HCl using pineapple leaves (*Ananas comosus* L.) extract." *J. Mater. Sci.*, **45**, 5558 (2010).
39. K. Ramya, R. Mohan, K. K. Anupama, and A. Joseph, "Electrochemical and theoretical studies on the synergistic interaction and corrosion inhibition of alkyl benzimidazoles and thiosemicarbazide pair on mild steel in hydrochloric acid." *Materials Chemistry and Physics*, **149-150**, 632 (2015).
40. C. M. Goulart, A. Esteves-Souza, C. A. Martinez-Huitle, C. J. F. Rodrigues, M. A. M. Maciel, and A. Echevarria, "Experimental and theoretical evaluation of semicarbazones and thiosemicarbazones as organic corrosion inhibitors." *Corros. Sci.*, **67**, 281 (2013).
41. S. Pournazari, M. H. Moayed, and M. Rahimizadeh, "In situ inhibitor synthesis from admixture of benzaldehyde and benzene-1,2-diamine along with FeCl₃ catalyst as a new corrosion inhibitor for mild steel in 0.5M sulphuric acid." *Corros. Sci.*, **71**, 20 (2013).
42. M. Yadav, D. Behera, S. Kumar, and R. R. Sinha, "Experimental and quantum chemical studies on the corrosion inhibition performance of benzimidazole derivatives for mild steel in HCl." *Ind. Eng. Chem. Res.*, **52**, 6318 (2013).
43. S. M. Tawfik and N. A. Negm, "Synthesis, characterization and evaluation of some anionic surfactants with phosphate group as a biodegradable corrosion inhibitor for carbon steel in acidic solution." *J. Mol. Liq.*, **215**, 185 (2016).
44. X. Li, S. Deng, H. Fu, and T. Li, "Adsorption and inhibition effect of 6-benzylaminopurine on cold rolled steel in 1.0M HCl." *Electrochim. Acta*, **54**, 4089 (2009).
45. C. Verma, M. A. Quraishi, E. E. Ebenso, I. B. Obot, and A. El Assry, "3-Amino alkylated indoles as corrosion inhibitors for mild steel in 1M HCl: experimental and theoretical studies." *J. Mol. Liq.*, **219**, 647 (2016).
46. L. L. Liao, S. Mo, J. L. Lei, H. Q. Luo, and N. B. Li, "Application of a cosmetic additive as an eco-friendly inhibitor for mild steel corrosion in HCl solution." *J. Colloid Interface Sci.*, **474**, 68 (2016).
47. E. Cano, J. L. Polo, A. La Iglesia, and J. M. Bastidas, "A Study on the Adsorption of Benzotriazole on Copper in Hydrochloric Acid Using the Inflection Point of the Isotherm." *Adsorption*, **10**, 219 (2004).
48. P. Kannan, T. S. Rao, and N. Rajendran, "Anti-corrosion behavior of benzimidazoliumtetrafluoroborate ionic liquid in acid medium using electrochemical noise technique." *J. Mol. Liq.*, **222**, 586 (2016).
49. G. Avci, "Inhibitor effect of N,N'-methylene diacrylamide on corrosion behavior of mild steel in 0.5M HCl." *Mater. Chem. Phys.*, **112**, 234 (2008).
50. W. H. Li, Q. He, S.-T. Zhang, C.-L. Pei, and B.-R. Hou, "Some new triazole derivatives as inhibitors for mild steel corrosion in acidic medium." *J. Appl. Electrochem.*, **38**, 289 (2008).
51. L. Feng, S. Zhang, Y. Qiang, S. Xu, B. Tan, and S. Chen, "The synergistic corrosion inhibition study of different chain lengths ionic liquids as green inhibitors for X70 steel in acidic medium." *Mater. Chem. Phys.*, **215**, 229 (2018).
52. R. Solmaz, E. Altunbas, and G. Kardas, "Adsorption and corrosion inhibition effect of 2-((5-mercapto-1,3,4-thiadiazol-2-ylimino) methyl) phenol Schiff base on mild steel." *Mater. Chem. Phys.*, **125**, 796 (2011).
53. X. Li, S. Deng, and X. Xie, "Experimental and theoretical study on corrosion inhibition of oxime compounds for aluminium in HCl solution." *Corros. Sci.*, **81**, 162 (2014).
54. T. Ghailane, R. A. Balkhaima, R. Ghailane, A. Souizi, R. Touri, M. Ebn Touhami, K. Marakchi, and N. Komiba, "Experimental and theoretical studies for mild steel corrosion inhibition in 1 M HCl by two new benzothiazine derivatives." *Corros. Sci.*, **76**, 317 (2013).
55. B. Tan, S. Zhang, Y. Qiang, W. Li, H. Li, L. Feng, L. Guo, C. Xu, S. Chen, and G. Zhang, "Experimental and theoretical studies on the inhibition properties of three diphenyl disulfide derivatives on copper corrosion in acid medium." *J. Mol. Liq.*, **298**, 111975 (2020).
56. B. Xu, W. Yang, Y. Liu, X. Yin, W. Gong, and Y. Chen, "Experimental and theoretical evaluation of two pyridinecarboxaldehyde thiosemicarbazone compounds as corrosion inhibitors for mild steel in hydrochloric acid solution." *Corros. Sci.*, **78**, 260 (2014).
57. A. Yurt, A. Balaban, S. U. Kandemir, G. Bereket, and B. Erk, "Investigation on some Schiff bases as HCl corrosion inhibitors for carbon steel." *Mater. Chem. Phys.*, **85**, 420 (2004).
58. W. Li, Q. He, C. Pei, and B. Hou, "Experimental and theoretical investigation of the adsorption behaviour of new triazole derivatives as inhibitors for mild steel corrosion in acid media." *Electrochim. Acta*, **52**, 6386 (2007).

59. Q. B. Zhang and Y. X. Hua, "Corrosion inhibition of mild steel by alkylimidazolium ionic liquids in hydrochloric acid." *Electrochim. Acta*, **54**, 1881 (2009).
60. R. S. Erami, M. Amirasr, S. Meghdadi, M. Talebian, H. Farrokhpour, and K. Raeissi, "Carboxamide derivatives as new corrosion inhibitors for mild steel protection in hydrochloride solution." *Corros. Sci.*, **151**, 190 (2019).
61. A. K. Singh, S. K. Shukla, M. Singh, and M. A. Quraishi, "Inhibitive effect of ceftazidime on corrosion of mild steel in hydrochloric acid solution." *Mater. Chem. Phys.*, **129**, 68 (2011).
62. M. Lebrini, M. Lagrenée, M. Traisnel, L. Gengembre, H. Vezin, and F. Bentiss, "Enhanced corrosion resistance of mild steel in normal sulfuric acid medium by 2,5-bis(n-thienyl)-1,3,4-thiadiazoles: electrochemical, X-ray photoelectron spectroscopy and theoretical studies." *Appl. Surf. Sci.*, **253**, 9267 (2007).
63. E. Naderi, A. H. Jafari, M. Ehteshamzadeh, and M. G. Hosseini, "Effect of carbon steel microstructures and molecular structure of two new schiff base compounds on inhibition performance in 1M HCl solution by EIS." *Mater. Chem. Phys.*, **115**, 852 (2009).
64. Y. Qiang, S. Zhang, and L. Wang, "Understanding the adsorption and anticorrosive mechanism of DNA inhibitor for copper in sulfuric acid." *Appl. Surf. Sci.*, **492**, 228 (2019).
65. Y. Qiang, S. Zhang, H. Zhao, B. Tan, and L. Wang, "Enhanced anticorrosion performance of copper by novel N-doped carbon dots." *Corros. Sci.*, **161**, 108193 (2019).
66. L. O. Olasunkanmi, M. F. Sebona, and E. E. Ebenso, "Influence of 6-phenyl-3(2H)-pyridazinone and 3-chloro-6-phenylpyrazine on mild steel corrosion in 0.5 M HCl medium: experimental and theoretical studies." *J. Mol. Struct.*, **1149**, 549 (2017).
67. M. Faisal, A. Saeed, D. Shahzad, N. Abbas, F. A. Larik, P. A. Channar, T. A. Fattah, D. M. Khan, and S. A. Shehzadi, "General properties and comparison of the corrosion inhibition efficiencies of the triazole derivatives for mild steel." *Corros. Rev.*, **36**, 507 (2018).
68. K. Minami, T. Ohashi, M. Suzuki, T. Aizawa, T. Adschiri, and K. Arai, "Estimation of local density augmentation and hydrogen bonding between pyridazine and water under sub- and supercritical conditions Using UV-vis spectroscopy." *Anal. Sci.*, **22**, 1417 (2006).
69. A. Moanță, B. Tutunaru, and P. Rotaru, "Spectral and thermal studies of 4-(phenyldiazenyl)phenyl 2-furoate as corrosion inhibitor for carbon steel." *J. Therm. Anal. Calorim.*, **111**, 1273 (2013).
70. M. E. Mashuga, L. O. Olasunkanmi, and E. E. Ebenso, "Experimental and theoretical investigation of the inhibitory effect of new pyridazine derivatives for the corrosion of mild steel in 1 M HCl." *J. Mol. Struct.*, **1136**, 127 (2017).
71. R. N. Singh, A. Kumar, R. K. Tiwari, and P. Rawat, "A combined experimental and theoretical (DFT and AIM) studies on synthesis, molecular structure, spectroscopic properties and multiple interactions analysis in a novel ethyl-4-[2-(thiocarbonyl)hydrazinylidene]-3,5-dimethyl-1H-pyrrole-2-carboxylate and its dimer." *Spectrochim. Acta, Part A*, **112**, 182 (2013).
72. H. Jafari, I. Danaee, H. Eskandari, and M. RashvandAvei, "Combined computational and experimental study on the adsorption and Inhibition effects of N₂O₂ schiff base on the corrosion of API 5L Grade B steel in 1 mol/L HCl." *Journal of Materials Science & Technology*, **30**, 239 (2014).
73. L. C. Murulana, M. M. Kabanda, and E. E. Ebenso, "Investigation of the adsorption characteristics of some selected sulphonamide derivatives as corrosion inhibitors at mild steel/hydrochloric acid interface: experimental, quantum chemical and QSAR studies." *J. Mol. Liq.*, **215**, 763 (2016).
74. I. B. Obot, S. A. Umoren, Z. M. Gasem, R. Suleiman, and B. E. Ali, "Theoretical prediction and electrochemical evaluation of vinylimidazole and allylimidazole as corrosion inhibitors for mild steel in 1M HCl." *J. Ind. Eng. Chem.*, **21**, 1328 (2015).
75. D. Wang, B. Xiang, Y. Liang, S. Song, and C. Liu, "Corrosion control of copper in 3.5wt% NaCl solution by domperidone: experimental and theoretical study." *Corros. Sci.*, **85**, 77 (2014).
76. N. Kovačević and A. Kokalj, "The relation between adsorption bonding and corrosion inhibition of azole molecules on copper." *Corros. Sci.*, **73**, 7 (2013).
77. E. E. Ebenso, M. M. Kabanda, L. C. Murulana, A. K. Singh, and S. K. Shukla, "Electrochemical and quantum chemical investigation of some azine and thiazine dyes as potential corrosion inhibitors for mild steel in hydrochloric acid solution." *Ind. Eng. Chem. Res.*, **51**, 12940 (2012).
78. T. Arslan, F. Kandemirli, E. E. Ebenso, I. Love, and H. Alemu, "Quantum chemical studies on the corrosion inhibition of some sulphonamides on mild steel in acidic medium." *Corros. Sci.*, **51**, 35 (2009).
79. S. Q. Hu, J. Q. Hu, C. C. Fan, X. L. Jia, J. Zhang, and W. Y. Guo, "Theoretical and experimental study of corrosion inhibition performance of new imidazoline corrosion inhibitors." *Acta Chim. Sin.*, **68**, 2051 (2010), http://sioc-journal.cn/Jwk_hxxb/EN/Y2010/V68/I20/2051.
80. X. Li, S. Deng, X. Xie, and G. Du, "Synergistic inhibition effect of 5-aminotetrazole and 4,6-dihydropyrimidine on the corrosion of cold rolled steel in H₃PO₄ solution." *Mater. Chem. Phys.*, **181**, 33 (2016).
81. A. Y. Musa, A. A. H. Kadhum, A. B. Mohamad, and M. S. Takriff, "Experimental and theoretical study on the inhibition performance of triazole compounds for mild steel corrosion." *Corros. Sci.*, **52**, 3331 (2010).

الملخص

كرس هذا العمل على تحضير ودراسة الخصائص المثبطة لمركبات جديدة حلقة غير متجانسة من عائلة البيرازول والتترازول على تأكل الفولاذ اللين والفولاذ الكربوني XC38 في محلول حمض الهيدروكلوريك. اعتمد اختيار هذه المركبات إلى حقيقة أن هذه الجزيئات تحتوي على π الإلكترونات والذرات غير المتجانسة مثل N, O, Cl و F. تم إجراء قياسات فقدان الوزن والتقنيات الكهروكيميائية في شروط مختلفة تشمل تركيز المثبط ودرجة الحرارة. علاوة على ذلك، تم إجراء تقنيات تحليل السطح باستخدام المسح المجهر الإلكتروني SEM، وتمت دراسة عمليات امتصاص المثبط على سطح المعدن باستخدام تقنيات مختلفة على غرار؛ التحليل الطيفي بتقنية FTIR والتحليل فوق الأشعة البنفسجية المرئية بتقنية UV-Visible. تم أيضًا حساب المعاملات الديناميكية الحرارية ومناقشتها في هذه الدراسة. وفي الأخير، تم دراسة النظرية الكيميائية التي تجمع بين علاقة القدرة التثيضية والبنية الجزيئية للمركبات.

الكلمات المفتاحية: تآكل، بيرازول، تترازول، مثبط، امتصاص.

Abstract

This work devoted on the synthesis and the study of the inhibiting properties of new heterocyclic compounds of pyrazole and tetrazole family on the corrosion of mild steel and carbon steel XC38 in hydrochloric acid solution. The choice of these compounds was based on the fact that these molecules contain; π electrons and heteroatoms such as N, O, Cl and F. the weight loss measurements and Electrochemical techniques was carried out under various conditions involving, inhibitor concentration and temperature. Furthermore, surface analysis techniques was performed using SEM, and the inhibitor adsorption processes on the metal surface has been studied using different techniques; FTIR & UV-Visible spectroscopy. Thermodynamic parameters was also calculated and discussed in this study. Finally, Quantum chemical study combining the relationship between inhibitory efficiency and molecular structure was reported in this work.

Keywords: Corrosion, Pyrazole, Tetrazole, Inhibitor, Adsorption.

Résumé

Ce travail porte sur la synthèse et l'étude des propriétés inhibitrices de nouveaux composés hétérocycliques de la famille des pyrazoles et tétrazoles vis-à-vis la corrosion de l'acier doux et l'acier au carbone XC38 dans l'acide chlorhydrique 1M HCl. Le choix de ces composés était basé sur le fait que ces molécules contiennent ; π électrons et des hétéroatomes tels que N, O, Cl et F. Les mesures de perte de poids et les techniques électrochimiques ont été effectuées dans diverses conditions impliquant la concentration en inhibiteur et la température. De plus, L'analyse de surface a été réalisée à l'aide de (MEB) et le processus d'adsorption des inhibiteurs sur la surface du métal a été étudié à l'aide de différentes techniques à savoir FTIR & UV-Visible. Les paramètres thermodynamiques ont été également calculés et discutés dans cette étude. Enfin, l'étude de la chimie quantique qui combine la relation entre efficacité inhibitrice et la structure moléculaire a été rapportée dans ce travail.

Mots Clés : Corrosion, Pyrazole, Tétrazole, Inhibiteur, Adsorption.