

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

UNIVERSITE DE SAÏDA - Dr MOULAY TAHAR-



Faculté des Sciences

Département de Chimie

MEMOIRE

Présenté par :

*Ali Meghit Berezzoug
Zaoui Oussama*

En vue de l'obtention du

Diplôme de Master en Chimie

Spécialité : chimie organique

Thème

Synthèse des pyrazoles 3,5-disubstitué à partir des chalcones :
Application à l'inhibition de la corrosion en milieu acide

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

Président *M Gnedouzi A* Grade MCA Université d'origine SAIDA

Encadreur *M Ouici H. B* Grade MCA Université d'origine SAIDA

Examinateur *M Ghali N* Grade MCA Université d'origine MCA

Examinateur *M Kebir T* Grade MCB Université d'origine SAIDA

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

PREMIER CHAPITRE

Etudes bibliographiques sur la corrosion et les méthodes de protections

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

I.4. 3. 2. Les inhibiteurs minéraux.....	8
I.4. 3. 3. Mécanismes d'action électrochimique.....	8
I. 4. 3. 3. 1. Les inhibiteurs anodiques.....	8
I. 4. 3. 3. 2. Les inhibiteurs cathodiques.....	9
I. 4. 3. 3. 3. Les inhibiteurs mixtes.....	10
I.4. 3. 4. Mécanisme d'action interfaciale.....	10
I.5. FACTEURS DE CORROSION.....	11
I. 6. INHIBITION DE LA CORROSION EN MILIEU ACIDE.....	11
I. 6. 1. Type d'adsorption.....	12
I. 6. 1. 1. Adsorption physique.....	12
I. 6. 1. 2. Adsorption chimique.....	13
I. 6. 2. Structure moléculaire des inhibiteurs.....	13
I. 6. 3. Influence de la densité électronique.....	14
I. 6. 4. Influence de la concentration.....	15
I. 6. 4. 1. Isotherme de Langmuir.....	15
I. 6. 4. 2. Isotherme de Temkin.....	16
I. 6. 5. Des hétérocycles utilisés comme inhibiteurs de corrosion en milieu acide.....	16
I. 7. LES METHODES D'EVALUATION DE LA CORROSION.....	20
I. 7. 1. La gravimétrie.....	20
I. 7. 2. Méthodes électrochimiques.....	20
I. 8. TECHNIQUES D'ANALYSES DE SURFACE.....	20
I. 8. 2. La microscopie électronique à balayage.....	21

Deuxième CHAPITRE

Synthèse bibliographique sur la synthèse des pyrazoles

II. 1 Introduction.....	27
II. 1. 1. Généralités.....	27
II. 1. 1. 1. Propriétés chimiques.....	28
II. 1. 1. 2. Propriétés physiques.....	28
II. 1. 2. Structure et réactions des pyrazoles.....	28
II. 2. Méthodes de synthèses et formation du noyau pyrazolique.....	29
II. 2. 1 A partir de la réaction entre l'hydrazine sur des systèmes carbonylés.....	29
II. 2. 2 A partir de 1,3 dicétone.....	30
II. 2. 3 A partir de cétone acétyléniques.....	32
II. 2. 4 A partir de cétones vinylique (Chalcones).....	34
II. 2. 5 A partir de cétones vinyliques possédant un groupement partant	37
II. 2. 6 A partir des énaminodicétone.....	37
II. 2. 7 A partir des benzotriazolyl énones.....	38
II. 2. 8 A partir des β -aminoénones.....	39
II. 2. 9 A partir des chalcones	40
II. 2. 10 A partir des α -bromoénones.....	41
II. 3 Pyrazoles utilisés comme inhibiteurs de la corrosion.....	42
II. 4. Partie Expérimentale.....	43
II. 4. 1 Synthèse et caractérisation des dérivés pyrazoles carboxamides.....	43
I. 4. 1. 1. Plan générale de synthèses.....	43
II. 4. 1. 2. Protocoles expérimentales.....	44
II. 4. 1. 2a. Synthèses des dérivés de dibenzylidène acétone.....	44
II. 4. 1. 2b Synthèses des hétérocycles de pyrazole carboxamide.....	45

III. 4. 2. Caractérisation spectrales par (IR (cm ⁻¹), RMN 1H et RMN 13C (ppm)).....	45
II. 5 Conclusion.....	47

TROISIEME CHAPITRE

Application des pyrazoles à l'inhibition de la corrosion

III. 1. Introduction.....	49
III. 2. Partie expérimentale.....	49
III. 2. 1. Inhibiteurs utilisés.....	49
III. 2. 2. Matériau utilisé.....	50
III. 2. 3. Préparation des plaques.....	50
III. 2. 4. Préparation de la solution corrosive.....	50
III. 3. Résultats et discussions.....	51
III. 3. 1. Etude gravimétrique.....	51
III. 3. 1. 1. Effet de la concentration des inhibiteurs sur la corrosion de l'acier.....	51
III. 3. 1. 2. L'influence de la température sur le comportement des inhibiteurs.....	53
III. 3. 1. 3 Isothermes d'adsorption	56
III. 4. Conclusion.....	60
CONCLUSION GENERALE.....	63
ANNEX.....	65

LISTE DES FIGURES

Figure	Titre	Page
Chapitre I : Etudes bibliographiques sur la corrosion et les méthodes de protections		
Figure.I.1	Adsorption d'inhibiteur organique en milieu aqueux	8
Figure I. 2	Formation des couches barrières anodiques interférant avec les réactions électrochimiques, dans le cas d'une étude en milieu acide	9
Figure I. 3	Formation des couches barrières cathodiques interférant avec les réactions électrochimiques, dans le cas d'une étude en milieu acide	10
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	14
Chapitre II. Synthèse bibliographique sur la synthèse des pyrazoles		
Figure II. 1	Dérivés pyrazoliques	28
Figure II. 2	Structure moléculaire du pyrazole	29
Figure II. 3	Pyrazole 11 intermédiaire isolé	34
Figure. II. 4	Structure moléculaire de l'inhibiteur pyrazolique	42
Figure. II. 5	Structure moléculaire de l'inhibiteur pyrazolique HCB	43
Figure. II. 6	Plan générale de synthèse des pyrazoles	44
Chapitre III. Application des pyrazoles à l'inhibition de la corrosion		
Figure. III. 1	Structure moléculaire des inhibiteurs	52
Figure. III. 2	Variation de l'efficacité inhibitrice sans et avec addition de DOP et DDO à différentes concentrations à T= 30°C	55
Figure. III. 3	Valeurs des paramètres d'adsorption de l'acier doux dans HCl1M à T= 30, 40°C	55
Figure. III. 4	Variation de la vitesse de corrosion de l'acier doux dans HC11 M sans et avec addition de DOP à T= 30 et °C	57
Figure. III. 5	Variation de l'efficacité inhibitrice sans et avec addition de DOP et à T= 30 et 40° C	57

Figure. III. 6	Modèle de l'isotherme d'adsorption de Langmuir de l'acier doux dans HCl 1M à différentes concentrations en DOP à T= 30°C	59
Figure. III. 7	Modèle de l'isotherme d'adsorption de Langmuir de l'acier doux dans HCl 1M à différentes concentrations en DDO à T= 30°C	59
Figure. III. 8	Modèle de l'isotherme d'adsorption de Langmuir de l'acier doux dans HCl 1M à différentes concentrations en DOP à T= 40°C	60
Figure. III. 9		60

LISTE DES SCHÉMAS

Chapitre II. Synthèse bibliographique sur la synthèse des pyrazoles		
Schéma II. 1	Condensation d'hydrazine avec des dérivés carbonylés	30
Schéma II. 2	Cyclocondensation des composés 1,3-dicarbonaylés avec les dérivés de l'hydrazine	30
Schéma II. 3	Mécanisme d'accès au pyrazole	31
Schéma II. 4	Condensation avec dérivés 1,3-dicarbonylés	32
Schéma II. 5	Condensation avec les cétones acétyléniques	33
Schéma II. 6	Synthèse des pyrazoles à partir des acétyléniques	33
Schéma II. 7	Synthèse des pyrazoles à partir des vinyliques	34
Schéma II. 8	Synthèse des pyrazoles à partir des dérivés chalcones	35
Schéma II. 9	Mécanisme d'obtention des pyrazoles à partir des chalones	36
Schéma II. 10	Synthèse des pyrazoles à partir des époxydes chalcones	36
Schéma II. 11	Synthèse des pyrazoles à partir de cétones vinyliques possédant un groupement partant	37
Schéma II. 12	Synthèse des pyrazoles à partir énaminodicétone	37
Schéma II. 13	Mécanisme d'obtention des pyrazoles à partir énaminodicétone	38
Schéma II. 14	d'obtention des pyrazoles à partir benzotriazolyl énones	39
Schéma II. 15	des pyrazoles à partir des β-aminoénones	39
Schéma II. 16	Mécanisme de formation des pyrazoles (Voir a)	39
Schéma II. 17	Mécanisme de formation des pyrazoles (Voir b et c)	40
Schéma II. 18	Synthèse des pyrazoles à partir des chalcones	40
Schéma II. 19	Synthèse des chalcones	41
Schéma II. 20	Bromation des chalcones	41
Schéma II. 21	Synthèse des pyrazoles à partir de dibromochalcone	41

LISTE DES TABLEAUX

Tableau	Titre	Page
Chapitre II. Synthèse bibliographique sur la synthèse des pyrazoles		
Tableau II. 1	Synthèses des dérivés de dibenzylidène acétone	44
Tableau II. 2	Synthèses des hétérocycles de pyrazole carboxamide	45
Chapitre III. Application des pyrazoles à l'inhibition de la corrosion		
Tableau. III. 1	Vitesses de corrosion et efficacités inhibitrices pour différentes concentrations des inhibiteurs dans HCl 1M à 30°C	54
Tableau. III. 2	Vitesse de corrosion et efficacités inhibitrices (P%) de l'acier doux dans HCl 1M sans et avec addition de DOP et DDO à T=40°C	56
Tableau. III. 3	Valeurs des paramètres d'adsorption de l'acier doux dans HCl1M à T= 30, 40°C	61

LISTE DES ABRÉVIATIONS ET SYMBOLES

MEB	La microscopie électronique à balayage
HOMO	L'orbitale moléculaire la plus haute en énergie occupée
LUMO	l'orbitale la plus basse en énergie non occupée par un électron
XPS	la spectroscopie des photoélectrons
PHPTO	N-phénylhydrazide N'-phénylthiosemicarbazide oxalique
PDHO	N-phényldihydrazide oxalique
MMI	2-Mercapto 1-méthyl imidazole
NPTU	N- naphtyl N'-phenylthiouurée
IR	Infrarouge
RMN	Résonnance magnétique nucléaire
Ref	Reflux
DOP	(E)-5-phenyl-3-styryl-2,3-dihydro-1H-pyrazole-1-carboxamide
DDO	E)-5-(4-(dimethylamino)phenyl)-3-(4-(dimethylamino)styryl)-2,3-dihydro-1H-pyrazole-1-carboxamide
P	L'efficacité inhibitrice
R_t	Rendement
Vcorr	Vitesse de corrosion
Vads	Vitesse d'adsorption
Vdes	Vitesse de désorption
Δm	Perte de masse
Θ	Taux de recouvrement

REMERCIEMENT

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

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

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

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

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

Nous remercions également tous nos professeurs

DÉDICACE

Nous dédions ce modeste travail à :

A nos parents .Aucun hommage ne pourraît être à la hauteur de l'amour dont ils ne cessent de nous combler. Que dieu leur procure bonne santé et longue vie.

A nos amis SEHMI.A ,TAYEB,les deux MOHAMMED et ANES et SAMIR .

nos amis de notre promo

A toute la famille MEGHIT et ZAOUI

Introduction Générale

Introduction générale

La corrosion résulte d'une action chimique et/ou physique d'un métal ou alliage avec son environnement. Les conséquences sont importantes dans divers domaines et en particulier dans l'industrie : arrêt de production, remplacement des pièces corrodées, accidents graves et risques de pollutions sont des événements fréquents avec parfois de lourdes incidences économiques.

En matière de protection, l'utilisation des inhibiteurs de corrosion constituent un moyen à part entière de protection contre la corrosion des métaux et alliages. Un inhibiteur est un composé chimique que l'on ajoute, en faible quantité au milieu pour diminuer la vitesse de corrosion des matériaux. Il peut être destiné soit à une protection permanente de la pièce (l'installation requiert alors une attention scrupuleuse), soit à une protection provisoire, notamment lorsque la pièce est particulièrement sensible à la corrosion ou lorsqu'elle est exposée à un milieu très agressif. Les inhibiteurs étudiés dans le cadre de ce travail appartiennent à cette dernière catégorie.

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

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

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

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

Le présent travail porte sur la synthèse et l'étude de l'action inhibitrice de la corrosion de quelques dérivés de chalcone et pyrazole. Le pouvoir inhibiteur a été évaluée par la méthode gravimétrique qui permet de suivre l'évolution de l'efficacité inhibitrice des composés testés en étudiant l'effet de la concentration ainsi que l'influence de la température sur le comportement des inhibiteurs dans le milieu agressif à savoir le HCl 1M.

Ce travail, subdivise en trois chapitres :

Chapitre I : Présente une synthèse bibliographique qui s'articule sur la corrosion, les techniques d'évaluation de la corrosion et les moyennes de lute contre ce phénomène indésirable.

Chapitre II : Décrit les différentes méthodes et procédés permettant la synthèse des hétérocycles pyrazoliques et leurs dérivés avec des exemples typiques. La synthèse utilisée ainsi que la caractérisation des différents composés est donnée dans ce chapitre.

Chapitre III : L'étude de l'efficacité inhibitrice des différents composés synthétisés ainsi que les interprétations des résultats expérimentaux sont rapportées dans ce chapitre.

Chapitre I.

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

I. 1. CORROSION

I. 1. 1. Définition

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

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

I. 1. 2. Différents types de corrosion

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

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

I. 1. 2. 1. Corrosion chimique

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

I. 1. 2. 2. Corrosion électrochimique

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

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

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

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

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

I. 2. MORPHOLOGIE DE CORROSION

I. 2. 1. Corrosion uniforme

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

I. 2. 2. Corrosion localisée

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

I. 2. 2. 1. Corrosion par piqûre

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

I. 2. 2. Corrosion intergranulaire

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

I. 2. 3. Corrosion par crevasse

Appelée aussi corrosion caverneuse, elle est due 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 caverneuse la plus typique se produit sur les matériaux qui sont passifs préalablement, ou des matériaux qui peuvent facilement être passivés (acier inoxydable, aluminium, alliages d'acier non allié ou faiblement allié dans des milieux plus ou moins alcalins, etc.), lorsque ces matériaux sont exposés à des espèces agressives (par exemple chlorures) qui peuvent conduire à une rupture locale de la couche d'oxyde de surface [7].

I. 2. 4. Corrosion galvanique

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

I. 2. 5. Corrosion et dissolution sélective

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

I. 2. 6. Corrosion par frottement

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

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

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

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

La présence dans l'eau de sels dissous constitués de chlorures comme NaCl, MgCl₂, CaCl₂ peut conduire pour les métaux aux phénomènes de corrosion localisée sous forme de piqûres, crevasses, fissuration sous contrainte par attaque de leur film passif. Ce phénomène de corrosion peut également se rencontrer à l'extérieur des équipements et pipelines en aciers inoxydable calorifugés : la pénétration d'eau chargée en chlorure à l'interface acier inoxydable-calorifuge peut conduire à des percements [4].

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

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

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

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

I. 3. LUTTE CONTRE LA CORROSION

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

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

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

I. 4. LES INHIBITEURS DE CORROSION

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

I. 4. 1. Définition

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

I. 4. 2. Propriétés

D'une manière générale, un inhibiteur doit:

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

I. 4. 3. Les classes d'inhibiteurs

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

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

I. 4. 3. 1. Les inhibiteurs organiques

Les molécules organiques sont promises à un développement plus que certain en termes d'inhibiteur de corrosion : leur utilisation est actuellement préférée à celle inhibiteurs inorganiques pour des raisons d'écotoxicité essentiellement. Les inhibiteurs organiques sont généralement constitués de sous-produits de l'industrie pétrolière [10]. Ils possèdent au moins

un centre actif susceptible d'échanger des électrons avec le métal, tel l'azote, oxygène, phosphore ou le soufre. Les groupes fonctionnels usuels, permettant leur fixation sur le métal, sont les suivants (-NH₂, -SH, -OH, -COOH,...).

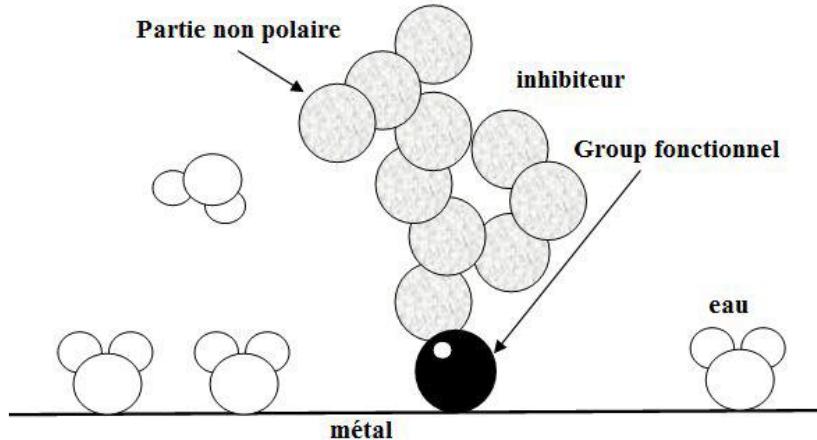


Figure.I.1: Adsorption d'inhibiteur organique en milieu aqueux

I.4. 3. 2. Les inhibiteurs minéraux

Ces inhibiteurs sont souvent utilisés en milieu proche de la neutralité, voir en milieu alcalin, et plus rarement en milieu acide. Les produits se dissocient en solution et ce sont leurs produits de dissociation qui assurent les phénomènes d'inhibition (anions ou cations). Les principaux anions inhibiteurs sont les oxo-anions de type 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 limités, car la plupart des composés efficaces présentent un côté néfaste pour l'environnement.

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

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

Les inhibiteurs anodiques sont très nombreux. Ce sont des substances inorganiques comme les orthophosphates, silicates, chromates. Leur mode d'action consiste à éléver la valeur du potentiel de corrosion du matériau afin de l'amener à une valeur pour laquelle il ya 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 teneure inhibiteur est/ou devient progressivement abaissée, la surface métallique n'est plus entièrement couverte, et elle fonctionne comme anode, obtenant ainsi une combinaison dangereuse, une petite anode et une grande cathode, conduisant à la corrosion par piqûres.

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

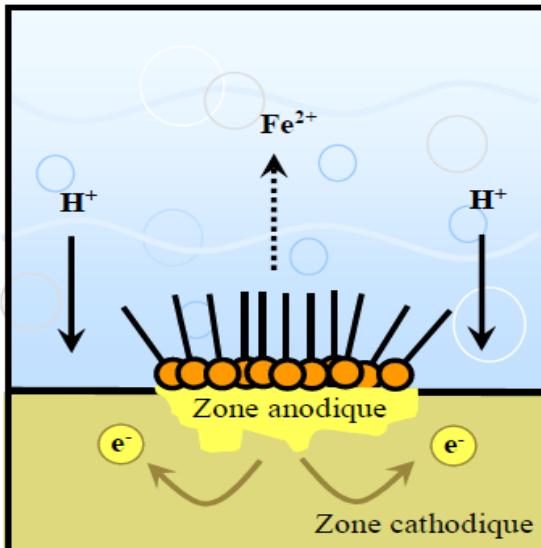


Figure I. 2 : Formation des couches barrières anodiques interférant avec les réactions électrochimiques, dans le cas d'une étude en milieu acide

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

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

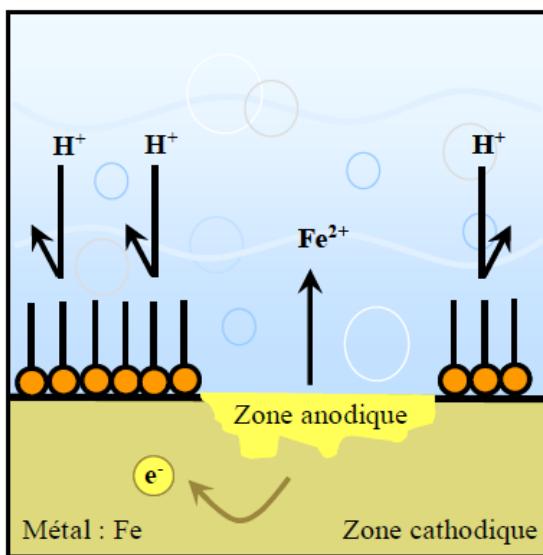


Figure I. 3 : Formation des couches barrières cathodiques interférant avec les réactions électrochimiques, dans le cas d'une étude en milieu acide

I. 4. 3. 3. Les inhibiteurs mixtes

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

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

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

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

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

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

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

I.5. FACTEURS DE CORROSION

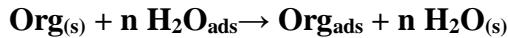
Les phénomènes de la corrosion dépendent d'un grand nombre de facteurs dont les principaux sont les suivants.

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

I. 6. INHIBITION DE LA CORROSION EN MILIEU ACIDE

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

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



Où n est le nombre de molécules d'eau déplacées à partir de la surface pour chaque molécule organique adsorbée. Le nombre n est indépendant du recouvrement et de la charge du métal, mais dépend de l'aire géométrique de la molécule organique par rapport à celle de l'eau.

L'adsorption d'une molécule organique se produit parce que l'énergie d'interaction entre la surface du métal et celle-ci est plus grande que l'énergie d'interaction entre le métal et les molécules d'eau.

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

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

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

I. 6. 1. Type d'adsorption

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

I. 6. 1. 1. Adsorption physique

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

Lorsque le potentiel de corrosion de ce métal a une valeur inférieure à E_0 , l'adsorption des cations est favorisée. Les anions sont adsorbés aisément quand le potentiel de corrosion du métal se trouve dans la région de potentiel positif par rapport à E_0 .

Le phénomène de synergie [22] observé dans l'inhibition de la corrosion du fer en milieu acide sulfurique par les cations ammoniums quaternaires, en présence des ions chlorure

est interprété par la position de E_o . 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_o vers des valeurs plus positives. Ainsi, l'anion Cl^- facilite l'adsorption des cations d'inhibiteur. Ce résultat explique la plus forte efficacité inhibitrice, de plusieurs cations organiques, de la corrosion du fer en milieu HCl comparée à celle obtenue en milieu H_2SO_4 [23].

I. 6. 1. 2. Adsorption chimique

L'adsorption chimique(chimisorption) est le plus important type d'interaction entre l'inhibiteur et le métal. Dans ce cas, les espèces adsorbées entrent en contact direct avec la surface métallique. Il est en général admis que, le processus d'adsorption chimique met en jeu un transfert ou un partage d'électrons entre les molécules d'inhibiteur et les orbitales "d" vacantes de la surface du métal. Ceci permet de former des liaisons de coordination.

Dans le cas d'un inhibiteur organique, le transfert d'électrons se fait par l'intermédiaire des orbitales ayant des électrons faiblement liés. Cette situation peut se produire avec des molécules ayant des liaisons multiples ou des noyaux aromatiques possédant des électrons π . Le transfert est, par ailleurs, favorisé par la présence d'hétéroatomes avec des paires libres d'électrons.

I. 6. 2. Structure moléculaire des inhibiteurs

Parmi les inhibiteurs pour solutions acides, on trouve un grand nombre de substances organiques différentes, notamment des molécules aromatiques et des macromolécules à chaînes linéaires ou branchées [24-43]. Ils s'adsorbent sur les sites actifs de la surface métallique, sans altérer le mécanisme des réactions électrochimiques partielles. Ils bloquent les sites et réduisent la vitesse de la corrosion cathodique, anodique ou mixtes 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*).

Parmi les autres paramètres structuraux pouvant influencer l'efficacité des inhibiteurs, on peut citer : (l'aire moléculaire de l'inhibiteur, le poids moléculaire, la configuration moléculaire, descripteurs de la molécule, à savoir l'énergie HOMO, l'énergie LUMO et moment dipolaire μ ...) [45-47].

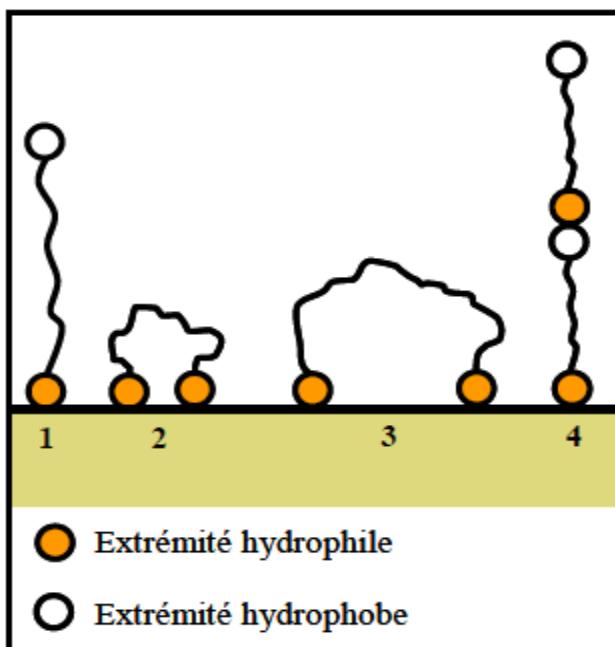


Figure I. 4. Modes d'adsorption des inhibiteurs organiques sur une surface métallique : (1) Adsorption simple ; (2) Chélation de surface ; (3) Pontage de surface ; (4) Adsorption en multicouche.

I. 6. 3. Influence de la densité électronique

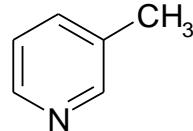
L'inhibition de la corrosion en milieu acide implique généralement une chimisorption de l'inhibiteur. Plus les atomes fonctionnels ont tendance à former des liaisons avec le métal en donnant des électrons, plus les inhibiteurs sont efficaces. Pour une série de molécules organiques qui ne diffèrent que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

La structure moléculaire de la partie non polaire peut également influencer la capacité des atomes fonctionnels à donner des électrons. En fixant, par exemple, sur la position 3 ou 4 d'une molécule de pyridine, des groupes méthyles, -CH₃, on augmente la densité des électrons

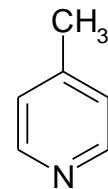
sur l'azote, facilitant ainsi une liaison avec le métal. En effet, le groupe méthyle repousse les électrons (groupe électro-donneur). Le pouvoir inhibiteur des dérivés de la pyridine augmente donc dans l'ordre suivant [48]:



Pyridine



3-Méthylpyridine



4-Méthylpyridine

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

I. 6. 4. Influence de la concentration

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

I. 6. 4. 1. Isotherme de Langmuir

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

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

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

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

A l'équilibre, les deux vitesses sont égales.

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

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

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

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

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

Le réarrangement de l'équation (6) donne :

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

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

I. 5. 4. 2. Isotherme de Temkin

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

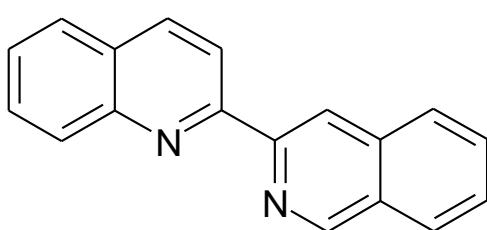
$$KC_{inh} = \frac{\exp(a\theta) - 1}{1 - \exp[-a(1-\theta)]} \quad (8)$$

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

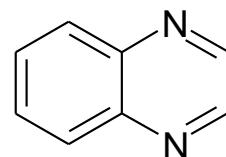
I. 6. 5. Des hétérocycles utilisés comme inhibiteurs de corrosion en milieu acide

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

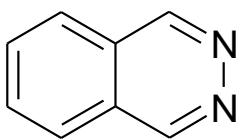
mercaptopurine **4** [64]. Ces substances ont montré de bonnes efficacités inhibitrices (80-90 %) dans un domaine de température de 25 à 60 °C.



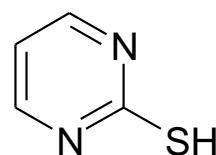
1



2

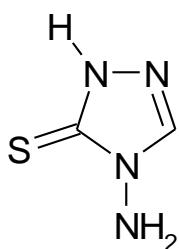


3

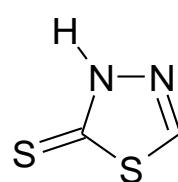


4

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

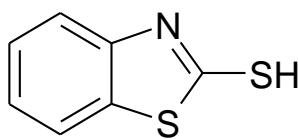


5

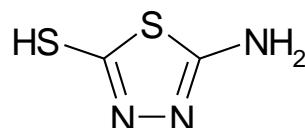


6

Chaudhary et *coll.* [66] ont étudié l'effet du 2-mercaptop benzothiazole **7** et du 2-amino5-mercaptop1,3,4-thiadiazole **8** sur la corrosion de l'acier inoxydable 304 en milieu sulfurique 10M, dans un domaine de température de 20 à 40°C, par la perte de poids, les courbes de polarisation et la spectroscopie d'impédance électrochimique. L'efficacité inhibitrice augmente avec l'augmentation de la concentration et diminue avec la température.

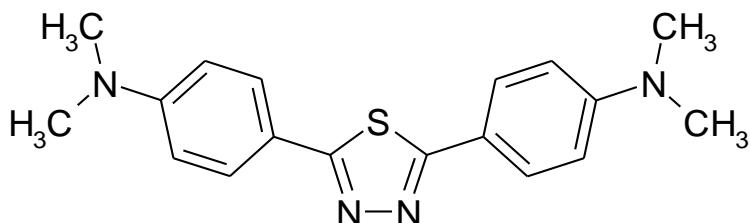


7

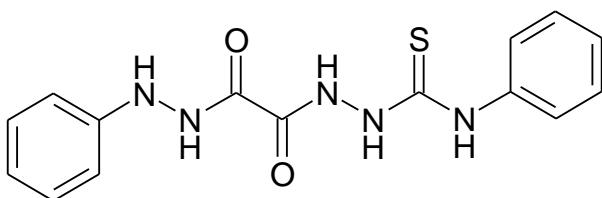


8

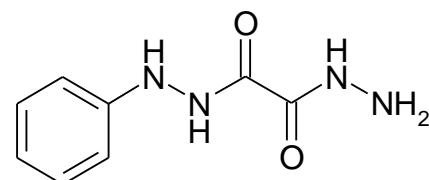
Bentiss et coll. [67] ont synthétisé une nouvelle classe d'inhibiteurs de corrosion, à savoir le 2,5-bis (4-diméthylaminophenyl)1,3,4-thiadiazole. Son pouvoir inhibiteur sur la corrosion de l'acier en milieu chlorhydrique et sulfurique a été étudié par la perte de poids, les courbes de polarisation et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



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



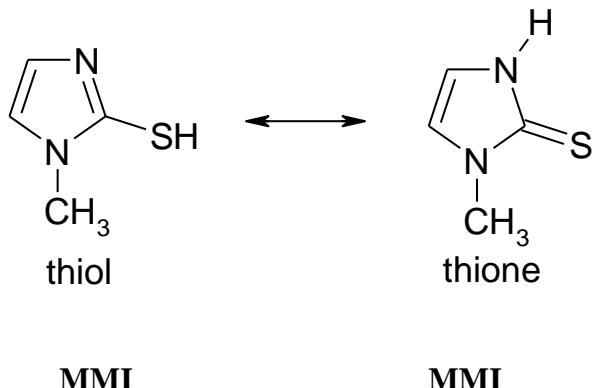
PHPTO



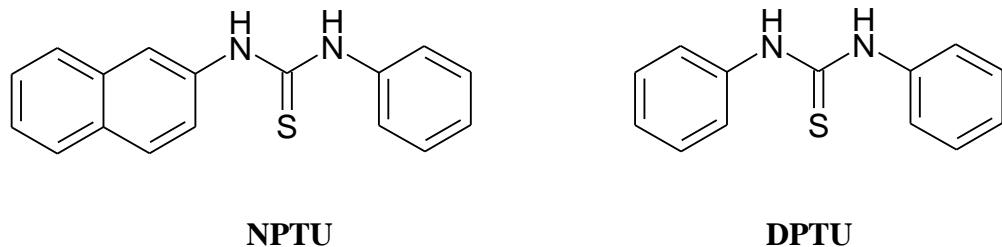
PDHO

Benali et coll. ont étudié l'influence du 2-Mercapto 1-méthyl imidazole (**MMI**) sur le taux d'inhibition de la corrosion de l'acier XC38 dans deux milieux ; H₂SO₄ 0,5M et HClO₄ 1M [72, 73] et du cuivre dans H₂SO₄ 0,5M et HCl 1M [74, 75]. On autre, l'effet du MMI sur la corrosion de l'acier doux a été également étudier en milieu HCl 5% [76]. En effet Le

pouvoir inhibiteur du MMI a été étudié par la méthode de mesure de pertes de masse, puis l'extrapolation des droites de Tafel à partir du tracé des courbes intensité-potentiel et enfin les diagrammes d'impédance électrochimique.



Les mêmes chercheurs ont synthétisé et étudié l'efficacité inhibitrice de deux composés [77-79] : N-naphtyl N'-phenylthiouurée (**NPTU**) et le N,N'-diphenylthiouurée (**DPTU**) vis-à-vis la corrosion d'un acier laminé à froid dans le H₂SO₄ 0,5M et le HClO₄ 1M par la méthode gravimétrique, la polarisation potentiodynamique et la spectroscopie d'impédance électrochimique.



Leurs résultats ont révélé que l'efficacité inhibitrice du NPTU et DPTU augmente avec l'augmentation de la concentration en inhibiteur. Le NPTU présente un caractère d'inhibition mixte dans H₂SO₄ 0,5 M et HClO₄ 1M tandis que le DPTU présente un caractère nettement anodique dans les deux milieux. L'étude comparative des deux composés montre que le NPTU est le meilleur inhibiteur vis-à-vis de la corrosion de l'acier laminé à froid que ce soit dans H₂SO₄ 0,5 M ou dans HClO₄ 1M. L'efficacité inhibitrice du NPTU augmente avec la température et à partir des valeurs des énergies d'activation ils ont montré que le NPTU est adsorbé chimiquement à la surface du métal.

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

I. 7. 1. La gravimétrie

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

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

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

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

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

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

I. 7. 2. Méthodes électrochimiques

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

- Méthodes stationnaires,
- Méthodes transitoires.

I. 8. TECHNIQUES D'ANALYSES DE SURFACE

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

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

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

I. 8. 2. La microscopie électronique à balayage

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

I.9. CONCLUSION

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

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] E. Bardal; corrosion and protection; Springer (2004) 5.
- [2] B. Normad, B. Balland ; prévention et lutte contre la corrosion une approche scientifique et technique; presses polytechniques. (2004). 2.
- [3] J. Bernard, A. Michel, J. Philibert, J. Talbot, Métallurgie Générale, 2^{ème} Edition, Masson, Paris, 1991.
- [4] R. François, Corrosion et dégradation des matériaux métalliques Compréhension des phénomènes et applications dans l'industrie pétrolière et des procédés, IFPPublications, Editions Technip, 2009.
- [5] B. Grossgogeneat, P. Colon, La Corrosion, Support de Cours (Version PDF), Société Francophone de Biomatériaux Dentaires, 2009-2010.
- [6] S.C. Dexter, Localized Corrosion, in Corrosion, ASM International, Vol. 13, 1987.
- [7] N. Perez, Electrochemistry and corrosion science, Kluwer Academic Publishers New York, Boston, Dordrecht, London, Moscow, 2004.
- [8] Nace Glossary of Corrosion Terms. Materials Protection, **4** (1965) 79.
- [9] K. Rahmouni, Thèse de doctorat, Université Pierre et Marie CURIE. Paris VI. Déc (2005).
- [10] C. Fiaud, C. Lemaitre, N. Pebere, Inhibiteurs de corrosion, In : G. Beranger, H. Mazille, Corrosion et anticorrosion (pratique industrielle), Mécanique et ingénierie des Matériaux, Lavoisier, Paris, Hermès Science Publications, 2002, pp.245-266.
- [11] F. Constantin, Étude de l'efficacité d'inhibiteurs de corrosion utilisés dans liquides de refroidissement, Thèse de doctorat en cotutelle Franco-Roumaine, 2011.
- [12] D. Landolt. *Corrosion et chimie de surfaces des métaux*. Presses polytechniques et Universitaires Romandes, **12** (1997).
- [13] D. Chadwick, T. Hashemi, *Corros. Sci.*, **20** (1978) 88.
- [14] C. Tornkvist, D. Thiery, J. Bergam, B. Liedberg, C. Leygraf, *J. Electrochem. Soc.*, **136** (1989) 58.
- [15] G. Xue, J. Ding, P. Lu, J. Dong, *J. Phys. Chem.*, **95** (1991) 7380.
- [16] S. Bradford, Corrosion and Protection., Van Nostrand Reinhold, New York (1992).
- [17] H. Uhlig, « *corrosion et protection* », Ed. Dunod, Paris, ISBN2-100-04191-6 (1970) 87-240.
- [18] P. Olav Gartland, « *Choosing the right positions for corrosion monitoring on oil and gas pipelines* », Corr Ocean USA, Paper n°83, Nace, Houston, (1998) 83.
- [19] J. O'M. Bockris, D. A. D. Swinkels, *J. Electrochem. Soc.*, **111** (1965) 736.

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

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

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

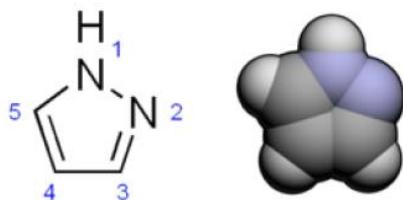
Chapitre II

*Synthèse bibliographique sur la
synthèse des pyrazoles*

II. 1 Introduction

II. 1. 1. Généralités

Pyrazole



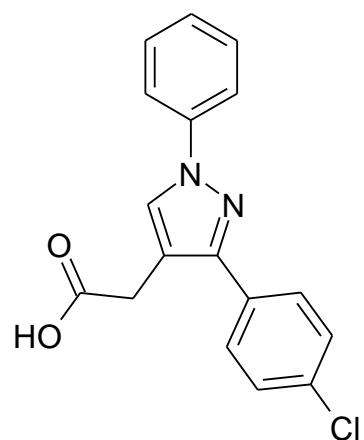
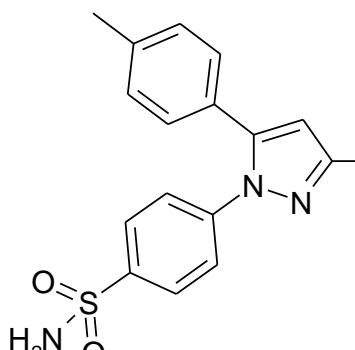
Identification

Nom UICPA 1H-pyrazole

Synonymes 1,2-diazole

Le pyrazole est le composé organique parent de la classe des pyrazoles et consiste en un hétérocycle aromatique caractérisé par une structure de cycle à 5 avec trois atomes de carbone et deux atomes d'azote en positions adjacentes.

Les pyrazoles ainsi composés et ayant des effets pharmacologiques sur les humains, sont classés parmi les alcaloïdes, mais ils sont rares dans la nature [1]. Le terme "pyrazole" a été donné à cette classe de composés par *Ludwig Knorr* en 1883. En 1959, le premier pyrazole naturel, la 1-pyrazolyle-alanine, a été isolé à partir de graines de pastèques. Cependant, Le pyrazole et ces dérivés est également très utilisé dans l'agrochimie, on le trouve dans de nombreux composés herbicides, fongicides et insecticides [2, 3]. Par ailleurs, cette structure est particulièrement présente dans de nombreux médicaments à effet analgésique, anti-inflammatoire et anti obésité comme le montre figure suivante [4].



Célécoxibe analgésique anti-inflammatoire

Lonazolac anti-inflammatoire

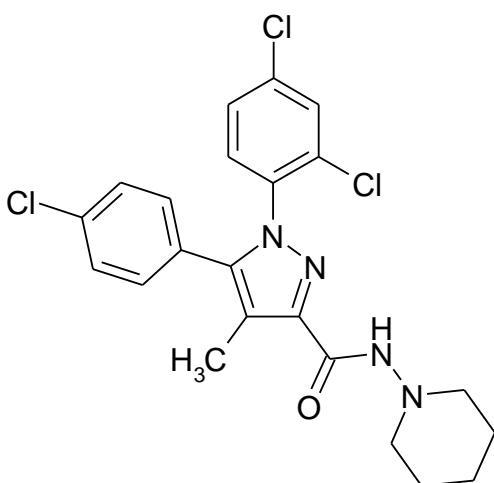


Figure II. 1 Dérivés pyrazoliques

II. 1. 1. 1. Propriétés chimiques

- ✓ **Formule brute :** C₃H₄N₂
- ✓ **Masse molaire :** Mw=68,0773 ± 0,0031 g/mol C 52,93 %, H 5,92 %, N 41,15 % [5].

II. 1. 1. 2. Propriétés physiques

- ✓ **T° fusion :** 67–70 °C [6].
- ✓ **T° ébullition :** 186–188 °C [6].
- ✓ **Précautions Directive :** 67/548/EEC [6]
- ✓ **Composés apparentés :** Isomère(s) Imidazole

II. 1. 2. Structure et réactions des pyrazoles

Le noyau pyrazole et un isomère structural de l'imidazole [7]. Le nom pyrazole provient du noyau pyrrole auquel on a ajouté un atome d'azote (azole) (**Figure II. 2**). Les deux atomes d'azote possèdent des propriétés différentes ; l'un se comportant comme celui de la pyridine peut subir une protonation en milieux acide ; l'autre possède la propriété de l'azote du pyrrole, le doublet participant à l'aromaticité du cycle. En nomenclature officielle, le motif pyrazole se nomme 1,2-diazole. Le pyrazole est un hétérocycle aromatique plan π-exédentaire. Les réactions de substitutions électrophiles se font préférentiellement en position 4 et les attaques en position 3 et 5.

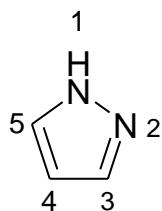


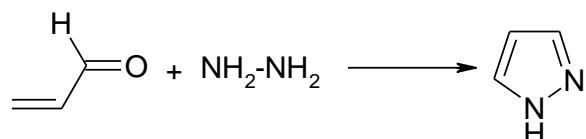
Figure II. 2 Structure moléculaire du pyrazole

Les pyrazoles diversement substitués par des groupements aromatique et hétero aromatique possèdent de nombreuses activités biologique, ce qui les rend particulièrement intéressants. Les différentes voies d'accès au noyau pyrazole ont subi de nombreuses modification depuis les premières synthèses décrites par **KNORR** [8]; **PECHMANN** [9] ou **HUIGEN** [10].

II. 2. Méthodes de synthèses et formation du noyau pyrazolique

II. 2. 1. A partir de la réaction entre l'hydrazine sur des systèmes carbonylés

Les pyrazoles sont produits synthétiquement par la réaction d'aldéhydes α,β -insaturés avec de l'hydrazine suivie d'une déshydrogénélation :



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

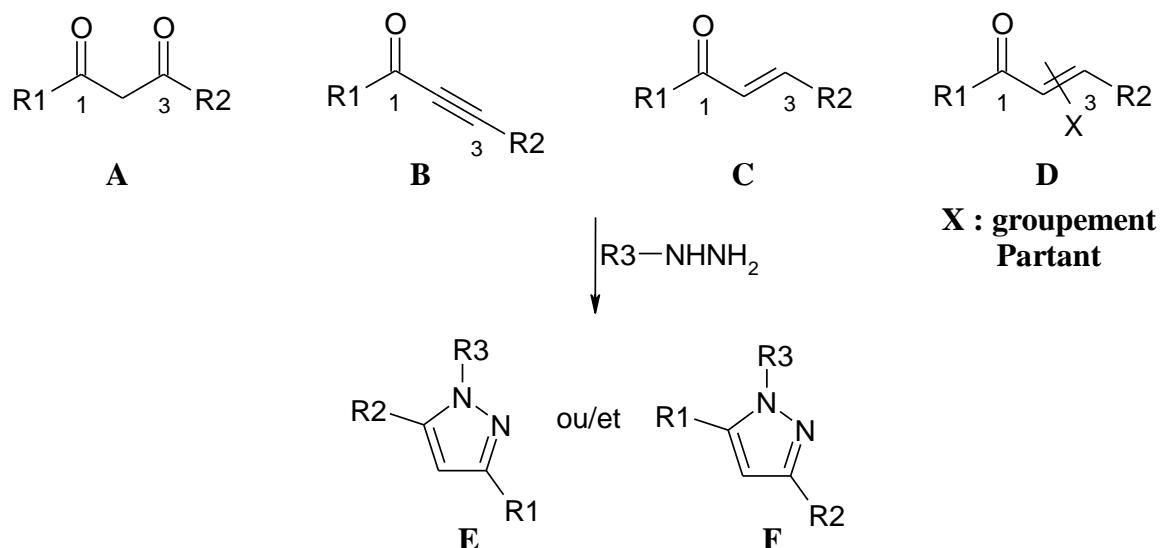


Schéma II. 1 Condensation d'hydrazine avec des dérivés carbonylés

Lors de l'utilisation de substrats électrophiles non symétrique ($\text{R}_1 \neq \text{R}_2$), un mélange de deux régioisomères **E** et **F** est souvent obtenu si $\text{R}_3 \neq \text{H}$, lorsque $\text{R}_3 = \text{H}$ un réarrangement prototropique rend le pyrazole **E** équivalent à **F**.

II. 2. 1. 2 A partir de 1,3 dicétone

La cyclocondensation des composés 1,3-dicarbonaylés avec les dérivés de l'hydrazine est une approche simple et rapide pour obtenir des pyrazoles polysubstitués. Cette méthode développée par **KNORR** [8] à la fin du 19^e siècle aboutit généralement en présence des substrats 1,3-dicarbonylés non symétriques à la formation de deux régioisomères s'avérer difficilement séparable (*Schéma II. 2*).

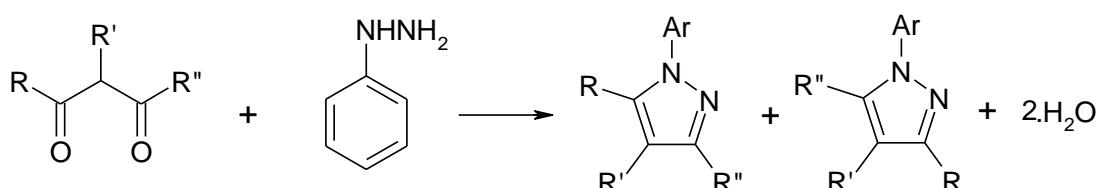


Schéma II. 2 Cyclocondensation des composés 1,3-dicarbonaylés avec les dérivés de l'hydrazine

Le mécanisme de la réaction passe d'abord par la formation d'une imine suivie d'une cyclisation déshydratante pour former le pyrazole (*Schéma II. 4*)

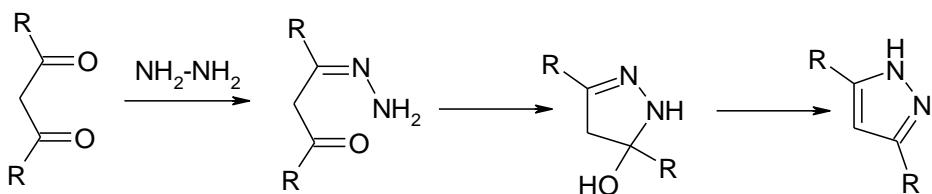
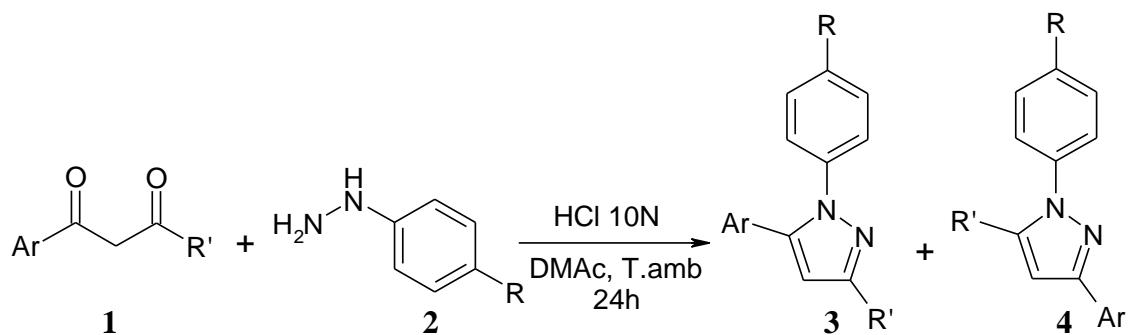


Schéma II. 4 Mécanisme d'accès au pyrazole

En 2006, GOSSATEURELIN et collaborateurs [11] ont proposé de nouvelles conditions réactionnelles permettant la synthèse régiosélective de 1-arylpyrazoles substitués en position 3, 4 et 5 à partir de composés 1,3-dicarbonylés. En effet, les auteurs ont découvert que la cyclocondensation d'un chlorohydrate d'arylhydrazine avec des 1,3-dicétones dans les solvants dipolaires aprotiques donne de meilleurs résultats que dans le solvant polaire protiques (éthanol) généralement utilisés pour ce type de réaction. Après optimisation des conditions, il ressort que l'ajout d'une solution de HCl 10N au solvant de type amide (DMF, NMF, DMAc) ou urée (DMPU, TMU) permet d'augmenter les rendements en accélérant l'étape de déshydratation. Lacyclocondensation des dicétones avec l'hydrazine a lieu à température ambiante dans le N,N-diméthylacétamide, en milieu acide, pour donner les pyrazoles correspondants avec de bons rendements et une bonne régiosélectivité.

La condensation de diverses hydrazines aryliques avec des 4,4,4-trifluoro-1-arylbutane-1,3-diones **1a-b** fournit les pyrazoles **3a-b**, **4a-b** avec 74-77% de rendements. la sélectivité obtenue et de l'ordre de 98:2 en faveur de l'isomère **3**. Par comparaison, les réactions effectuées dans les conditions classiques dans l'éthanol à température ambiante, donnent des mélanges équimolaires de régioisomères. Néanmoins, une perte du contrôle de la régiosélectivité est observée lorsque le groupement $-\text{CF}_3$ est remplacé par un CH_3 ou CHF_2 . Finalement, les condensations d'hydrazines arylique **2** avec les 1,3-dicétones **5a-c** substituées en position **2** par les 1,3-dicétones **5a-c** substituées en position 2 par un groupement alkyle donnent les pyrazoles trisubstitués **6a-c,7a-c** avec des rendements de 79 à 89% et une régiosélectivité supérieure à 99,8 :0,2 en faveur de l'isomère **6** dans tous les cas (**Schéma II. 5**).



R' = CF₃ 3a /4a Ar1=Ph; R=SO₂NH₂ 77% >99,8:0,2 (Ethanol: 55: 45)

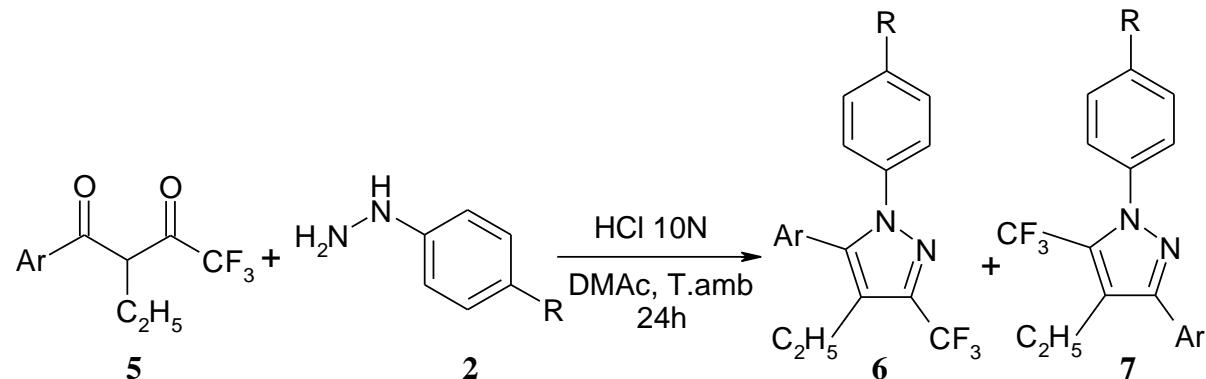
3b /4b Ar1=4-BrC₆H₄; R=Br, 74%; 97:3 (Ethanol; 50; 50)

R' = CHF₂ 3c /4c Ar1=Ph; R=SO₂NH₂ 66%; 95,8:4,2 (Ethanol ;91 ;9)

3d /4d Ar1=4-MeOC₆H₄; R=Br, 67%; 94 ;6 (Ethanol ;86 ;14)

R1=CH₃ 3e /4e Ar1=Ph; R=SO₂NH₂ 77% ;94;6 (Ethanol ;86 ;14)

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



6a /7a R=SO₂NH₂, 79% ;>98,8 ;0,2 (Ethanol ;83 ;17)

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

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

Schéma II. 5 Condensation avec dérivés 1,3-dicarbonylés

II. 2. 1. 3 A partir de cétone acétyléniques

La réaction de cyclocondensation de l'hydrazine sur les cétones acétyléniques pour former des pyrazoles est connue depuis plus de 100 ans [12] toutefois, la réaction aboutit, là encore à un mélange de régioisomères (**Schéma II. 6**).

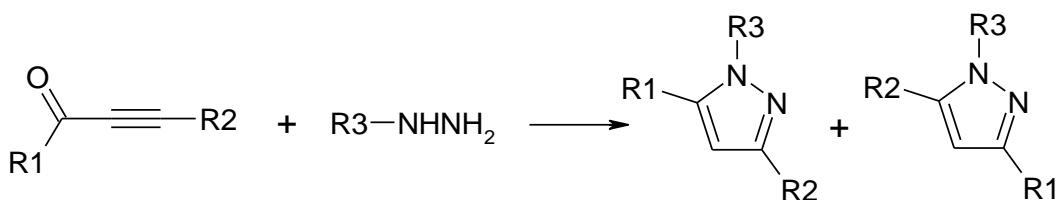
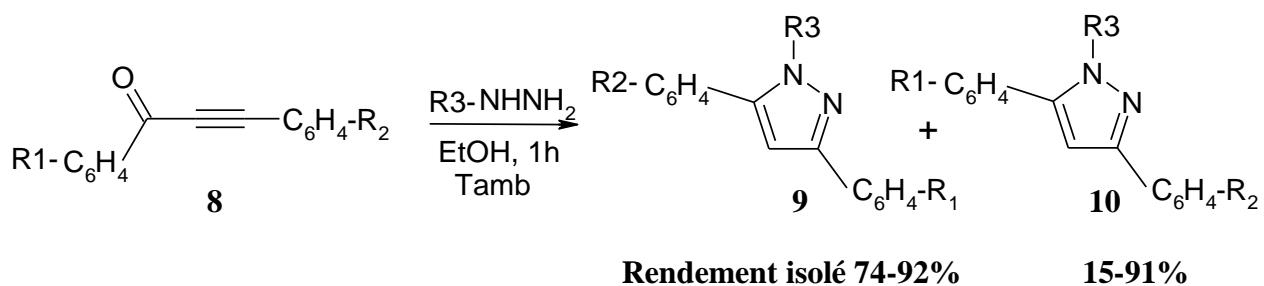


Schéma II. 6 Condensation avec les cétones acétyléniques

En 2004 **BICHONDENOP** et collaborateurs [13] sont intéressés aux facteurs déterminant la régiosélectivité de ce type de réaction dans le cadre de la synthèse de 3,5-diarylpyrazoles. Ils ont étudié la cyclocondensation des cétones acétyléniques **8** sur la méthylhydrazine ou des hydrazines arylées dans l'éthanol, laquelle fournit deux pyrazoles régioisomères **9** et **10** difficilement séparables (**Schéma II. 7**).



R1 ou R2=H, Me, NO₂, Cl, OMe, Majoritaire pour R3=Me Majoritaire pour R3=Ar
R3=Ph, 4-MeOC₆H₄, 4-O₂NC₆H₄ (Ratio **9/10**=93 :7 à 97 :3) (Ratio **10/9**=87 :13 à 99 :1)

Schéma II. 7 Synthèse des pyrazoles à partir des acétyléniques

La différence de régiosélectivité observée lors de l'utilisation de méthylhydrazine ou d'une hydrazine arylée est expliquée par le fait que l'azote porteur d'un groupement méthyle est beaucoup plus nucléophile et réagira par une addition de type **MICHAEL** sur la triple liaison de la cétone acétylénique suivie de la formation intramoléculaire d'une imine. Dans le cas d'une hydrazine substituée par un groupement arylé, l'amine primaire et la plus nucléophile et réagira sur la triple liaison suivie de l'attaque de l'amine secondaire sur le carbonyle. Pour appuyer ce mécanisme, les auteurs ont isolé le 5-hydroxy-dihydropyrazole **11** (**Figure II. 3**).

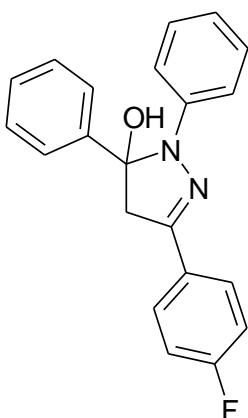


Figure II. 3 Pyrazole 11 intermédiaire isolé

II. 2. 1. 3 A partir de cétones vinylique (Chalcones)

La réaction de cyclocondensation entre une cétone α,β -éthylénique et un dérivé de l'hydrazine aboutit à la synthèse de pyrazolines qui après oxydation, fournissent le noyau pyrazole (**Schéma II. 8**).

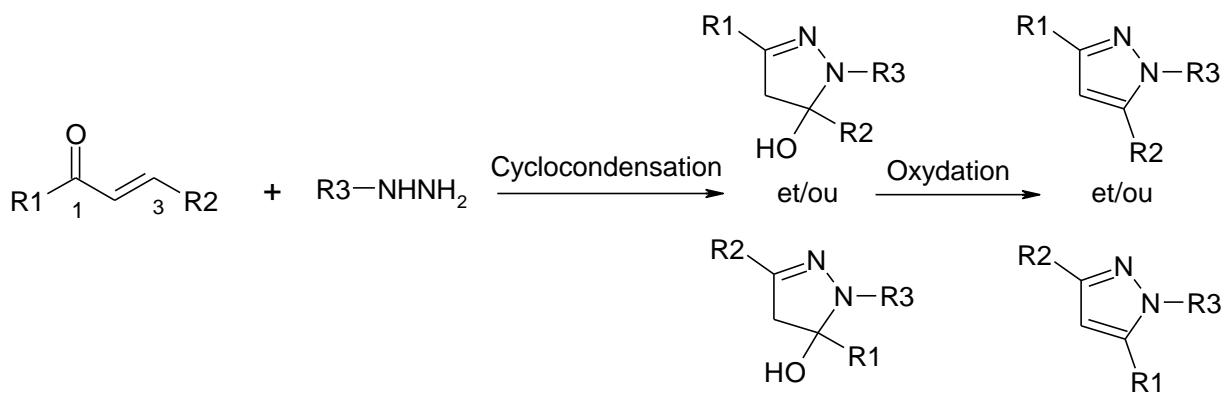


Schéma II. 8 Synthèse des pyrazoles à partir des vinyliques

En 2000 **HUANG** et **KATZENELLENBOGEN** ont tenté sans succès d'effectuer la condensation d'hydrazines sur des cétones α,β -éthyléniques **12** substitués en α par des groupements alkyles afin d'accéder à des nouveaux ligands du récepteur d'estrogène de type 4-alkylpyrazoles, toutefois les produits ciblés ont pu être obtenus par alkylation des pyrazolines **17** en présence de **LDA**, avant de subir la réaction d'oxydation (**Schéma II. 9**) [14].

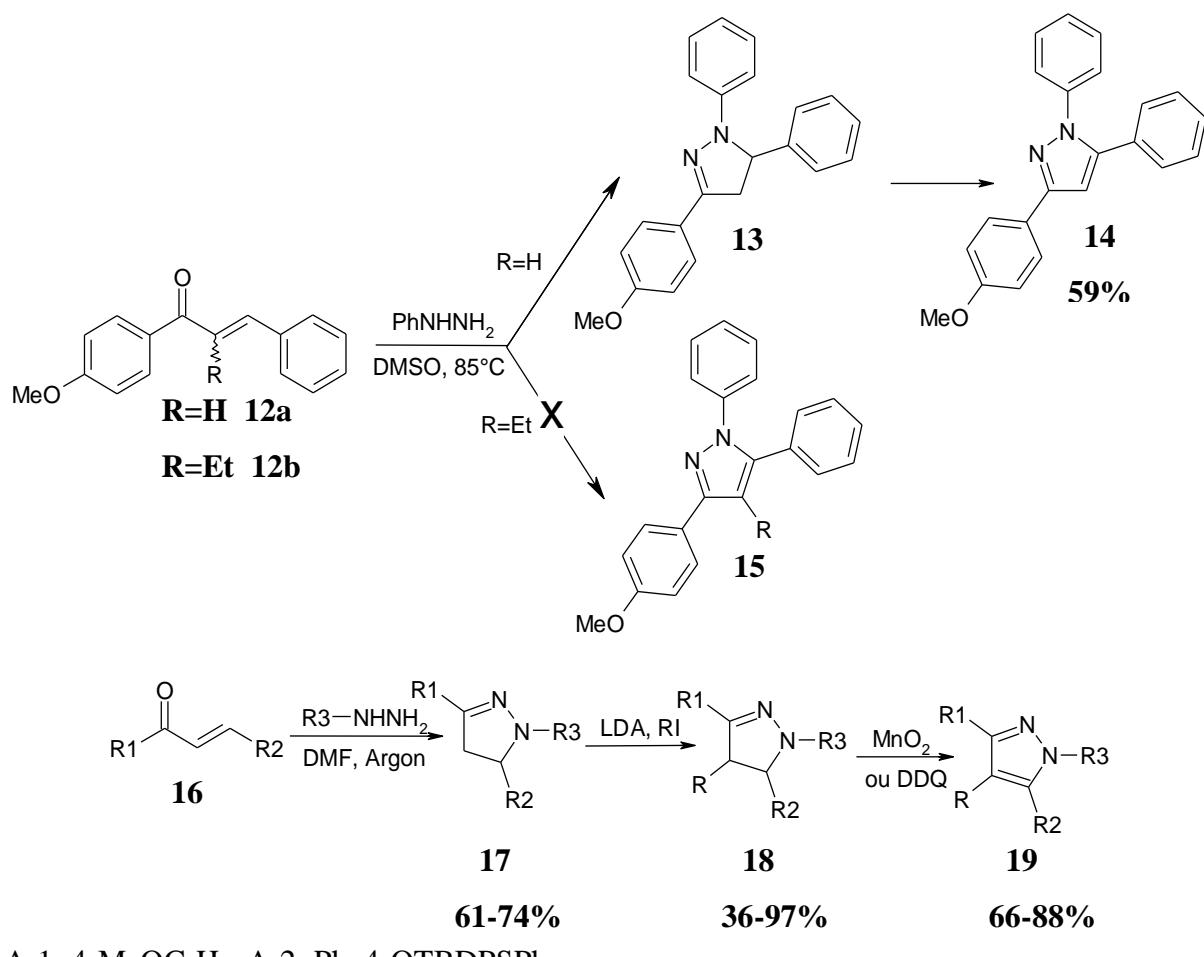


Schéma II. 9 Synthèse des pyrazoles à partir des dérivés chalcones

Les auteurs proposent deux mécanismes pour expliquer la régiosélectivité obtenue. La première voie passerait par l'addition de l'amine secondaire de l'hydrazine sur le carbone en position β de la cétone vinylique suivie de la formation intramoléculaire de l'imine **20** pour donner la pyrazoline **17**. La deuxième voie proposé passe d'abord par la formation de l'imine **21** suivie de l'addition de type **MICHAEL** de l'amine secondaire, un réarrangement prototropique fournirait ensuite la pyrazoline **17** désirée (*Schéma II. 10*).

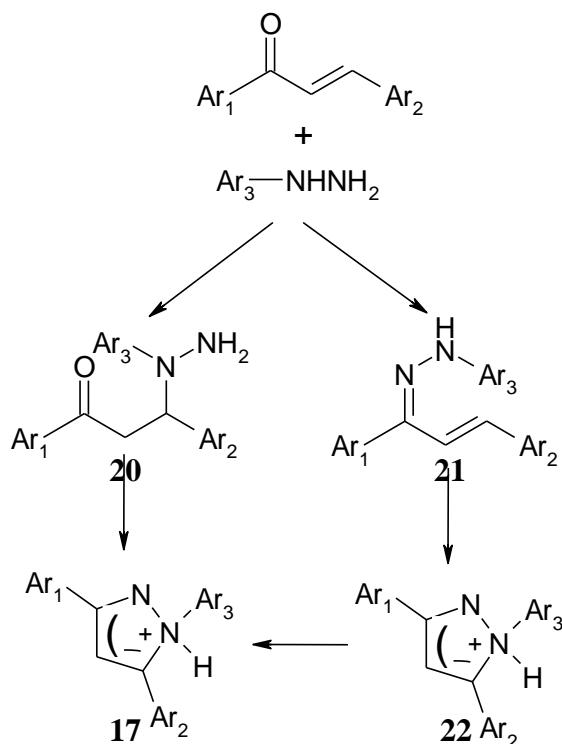
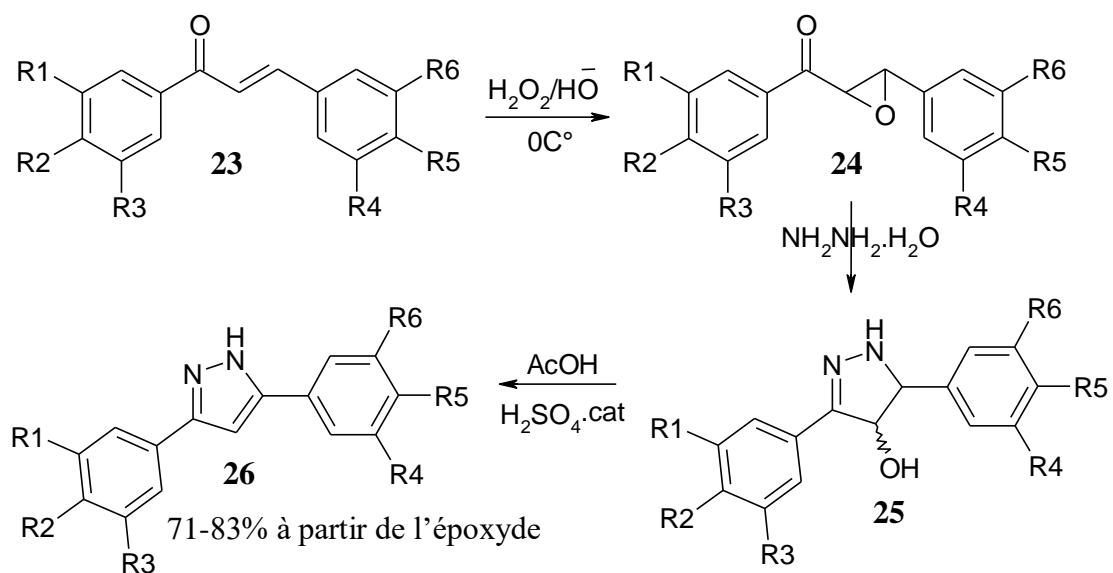


Schéma II. 10 Mécanisme d'obtention des pyrazoles à partir des chalones

BHAT et collaborateurs [15] ont décrit une méthode de synthèse de 3,5-diaryll-1*H*-pyrazoles **26** à partir de β-arylchalcone **23** ne nécessitant pas d'étape d'oxydation de l'intermédiaire pyrazoline **25** sont préalablement époxydes puis les époxycétones **24** ainsi obtenues sont mises en réaction avec l'hydrazine pour conduire, après déshydratation, à la formation des pyrales **26** souhaités (*Schéma II. 11*).



R1=H, OCH₃; R2=H, OCH₃. R3=H, OCH₃; R4=H, OCH₃. R5=H, OCH₃, F.

Schéma II. 11 Synthèse des pyrazoles à partir des époxides chalcones

II. 2. 1. 4 A partir de cétones vinyliques possédant un groupement partant

Les cétones α,β -éthylénique possédant un groupement partant peuvent réagir avec les dérivés d'hydrazines pour former les pyrazolines qui, après l'élimination du groupement partant, fournissent les pyrazoles désirés (**Schéma II. 12**).

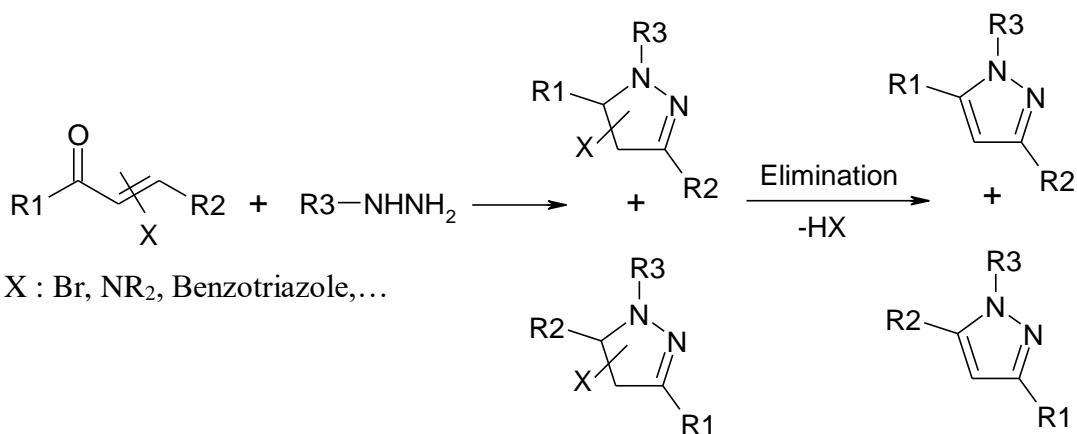


Schéma II. 12 Synthèse des pyrazoles à partir de cétones vinyliques possédant un groupement partant

II. 2. 1. 5 A partir des énaminodicétone.

La cyclocondensation d'énaminodicétone **27** non symétrique sur divers dérivés de l'hydrazine a été étudiée dans le cas de la tert-butylhydrazine et de la carboxyméthylhydrazine. Les divers pyrazoles **28** et **29** sont obtenus régiospécifiquement et avec de bons rendement. Il est à noter que, dans le cas de la carboxyméthylhydrazine, la réaction conduit directement aux NH-pyrazoles **29** correspondants (**schéma II. 13**) [16].

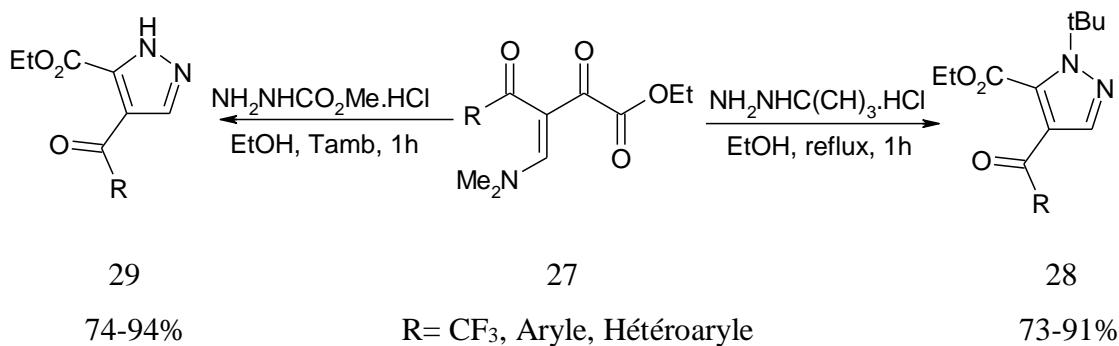


Schéma II. 13 Synthèse des pyrazoles à partir énaminodicétone

Sur le plan mécanistique, il a été proposé que, dans un premier temps, la dicétone **27** réagisse avec l'hydrazine pour former l'adduit **30**. L'élimination de diméthylamine forme

ensuite le composé insaturé **31**, lequel subit une réaction de cyclisation intramoléculaire déshydratante pour conduire au pyrazole **28** correspondants (*Schéma II. 14*).

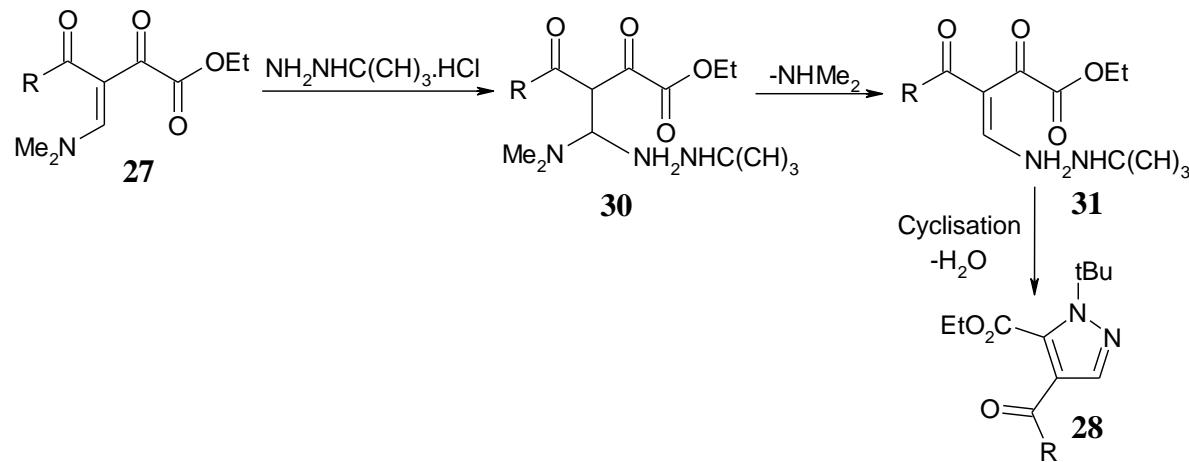
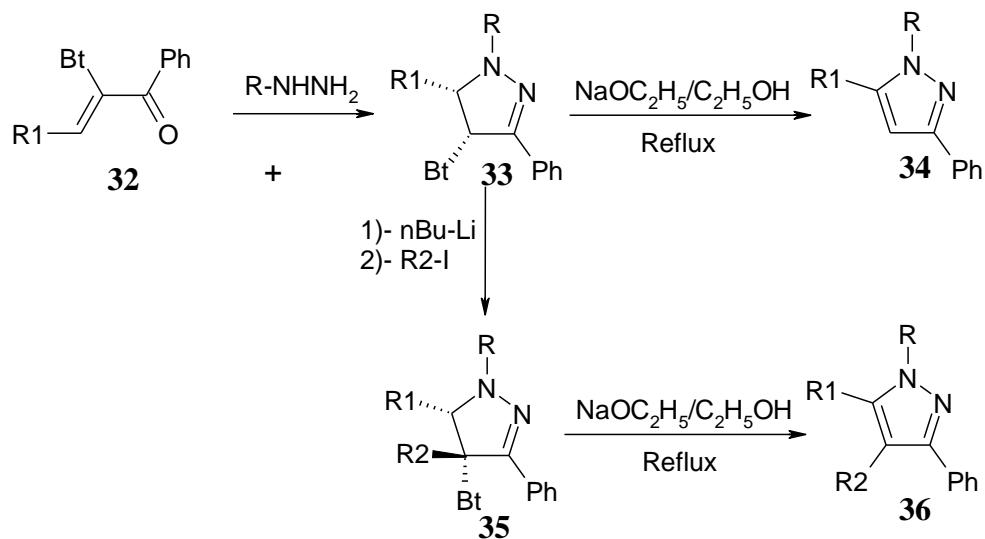


Schéma II. 14 Mécanisme d'obtention des pyrazoles à partir énaminodicétone

II. 2. 1. 5 A partir des benzotriazolyl étones

En 2001 KATRITZKY et collaborateurs décrivent la synthèse des 1-méthyl(aryl)-3-phényl-5-Alkyl(aryl)pyrazoles **34** grâce à une réaction de condensation régiosélective des α -benzotriazolylénones **32** sur les méthyl et phénylhydrazines [17]. Les pyrazolines intermédiaires **33** sont ensuite traitées en milieu basique pour donner les pyrazoles attendus avec des rendements de 50 à 94% après élimination de benzotriazole. L'intérêt de l'utilisation du groupement benzotriazole réside dans le fait que le proton en position α est rendu plus acide et permet donc une fonctionnalisation en position **4** du noyau pyrazoline, permettant ainsi d'accéder à des pyrazoles tétrasubstitués **36** (*Schéma II. 15*).



R=Me, R1=Ph, 90%; 4-MeC₆H₄, 86%; i-Pr, 50%

R= Ph, R1=4-MeC₆H₄, 81%; 3-pyridyl, 94%; i-pr, 60%

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

Bt: Benzotriazole

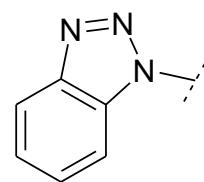


Schéma II. 14 Mécanisme d'obtention des pyrazoles à partir benzotriazolyl énones

II. 2. 1. 6 A partir des β -aminoénones

ALBEROLA et collaborateurs ont étudié la régiosélectivité de la réaction de diverses β -aminoénones **37** sur différentes monoalkyl, acétyl, méthoxycarbonyl-hydrazines et semicarbazide. Le mécanisme proposé passe par addition de type **MICHAEL** de l'amine primaire de l'hydrazine, suivie d'une réaction de cyclisation puis d'une déshydratation (*vois a*). Lorsque les groupements R₁=R₃=tBu les auteurs ont caractérisé l'intermédiaire **38** qui valide le mécanisme proposé. Ces derniers suggèrent également deux mécanismes (*voies b ou c*) pour la formation de l'autre régioisomère (*Schéma II. 15*) [18, 19].

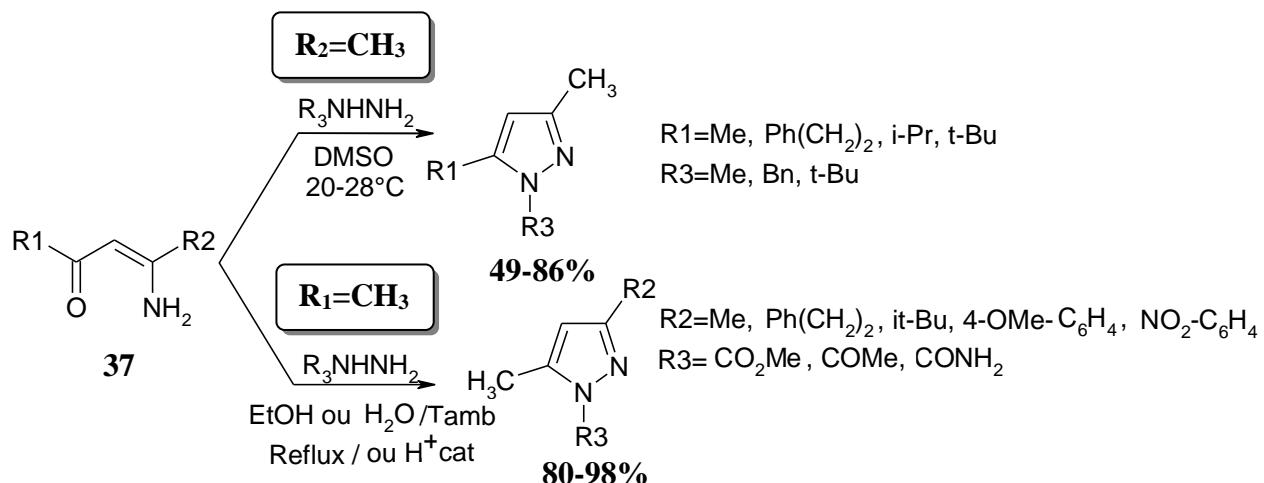


Schéma II. 15 Synthèse des pyrazoles à partir des β -aminoénones

Voie a

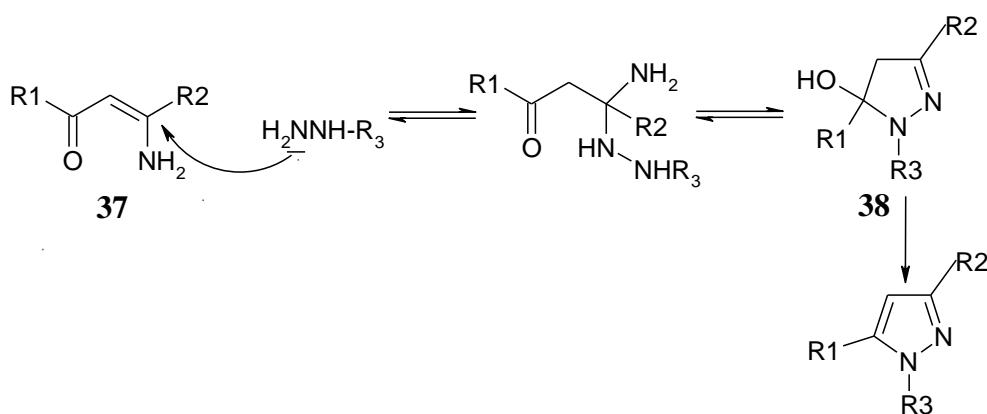


Schéma II. 16 Mécanisme de formation des pyrazoles (Voie a)

Voie b et c

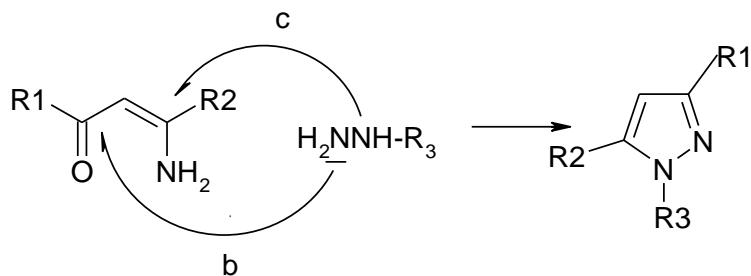


Schéma II. 17 Mécanisme de formation des pyrazoles (Vois b et c)

II. 2. 1. 6 A partir des chalcones

Les dérivés de chalcones **39** préparés par condensation de diverses acétophénone avec des dérivés de benzaldéhyde, peuvent être de bons précurseurs pour accéder aux pyrazoles (pyrazolines) **40**, lorsqu'ils réagissent avec l'hydrazine ou ces dérivés (thiosemicarbazide). Cette réaction s'effectue dans solvant polaire, généralement l'éthanol ou méthanol et nécessite un chauffage à reflux pendant une durée de 8h au plus (**Schéma II. 18**) [20].

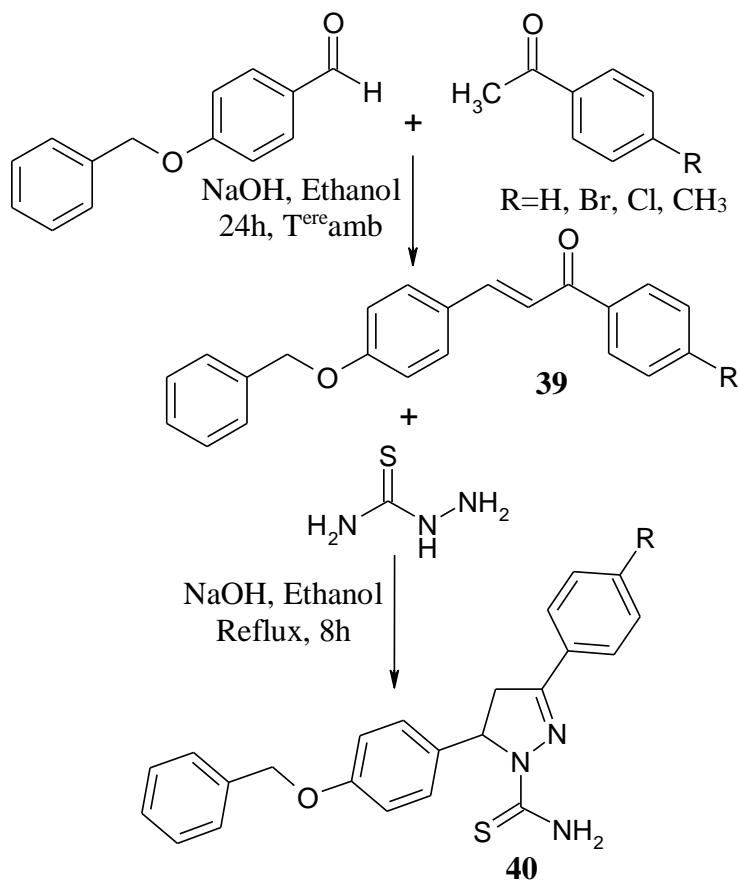


Schéma II. 18 Synthèse des pyrazoles à partir des chalcones

II. 2. 1. 7 A partir des α -bromoétones

Les α -bromoétones **43** dérivées de chalcones **41** sont également d'excellents substrats pour la formation de pyrazoles **44** par des réactions de cyclocondensation avec des dérivés de l'hydrazine [21]. Celles-ci sont générées in situ à partir de dibromochalcones **42**, ces dernières étant préparées en deux étapes par condensation de **CLAISEN-SCHIMIDT** d'une méthylarylcétone **39** sur divers aldéhydes **40** en milieu basique, suivie d'une dibromation des chalcones ainsi obtenues (**Schéma II. 18**).

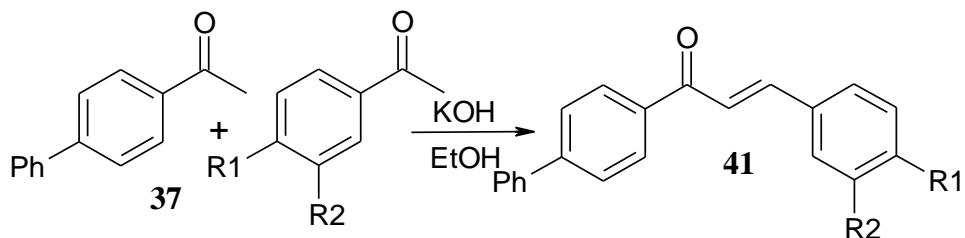


Schéma II. 19 Synthèse des chalcones

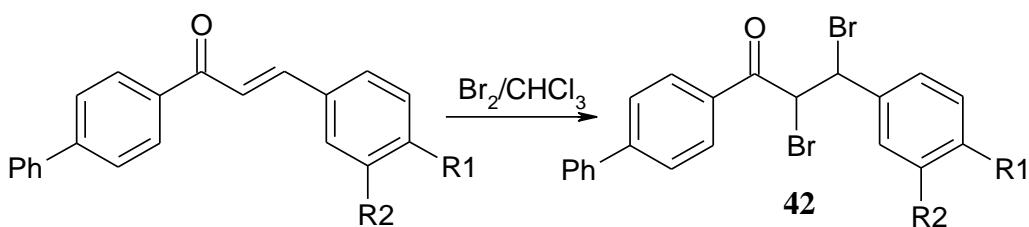


Schéma II. 20 Bromation des chalcones

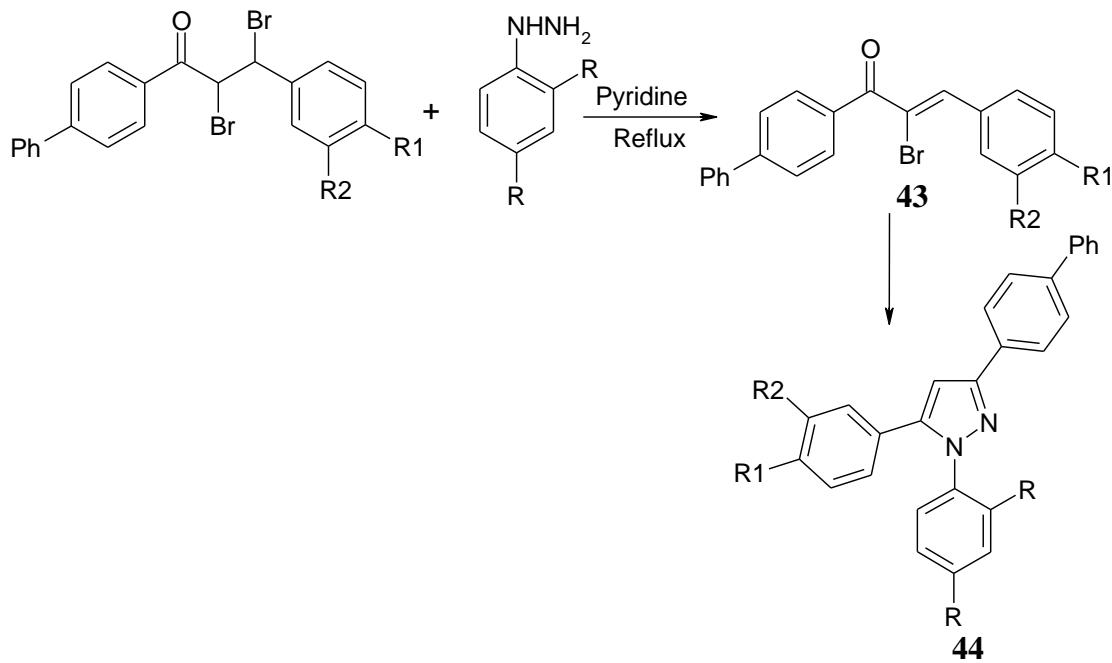


Schéma II. 21 Synthèse des pyrazoles à partir de dibromochalcone

II. 3 Pyrazoles utilisés comme inhibiteurs de la corrosion

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

L'efficacité inhibitrice de quelques composés organiques hétérocycliques de type pyrazoliques, à savoir, 1-acetyl-4, 5-dihydro-5-Bromophenyl-3-(thiophen-2yl) pyrazole sur l'inhibition de la corrosion de l'acier en milieu acide sulfurique H_2SO_4 1M et chlorhydrique HCl 1M, a été étudiée [44]. En effet ce composé inhibe la corrosion à faible concentration et le pouvoir inhibiteur obtenu en milieu sulfurique (83%, H_2SO_4) et plus élevé que celui trouvé en solution chlorhydrique (66%, HCl) pour la même concentration en inhibiteur à $T=28^\circ C$. Le pyrazole agit par adsorption à la surface de l'acier selon l'isotherme de Langmuir. Cette étude a été réalisée en utilisant la méthode gravimétrique et les courbes de polarisation [22].

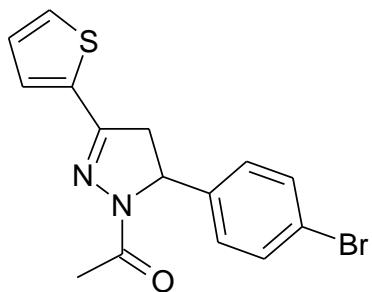


Figure. II. 3 Structure moléculaire de l'inhibiteur pyrazolique

Autres chercheur ont étudié l'effet d'un dérivé pyrazolique contenant l'entité thiol (S-H), à savoir, le 2-(1-methyl-4-((E)-(2-methylbenzylidene)amino)-2-phenyl-1Hpyrazol-3(2H)-ylidene)-hydrazinecarbothioamide (**HCB**) sur la corrosion de l'acier doux en milieu acide chlorhydrique à 1M en utilisant la méthode électrochimique [23]. L'étude a montré que ce composé est un bon inhibiteur vis-à-vis de la corrosion de l'acier dans le HCl. L'efficacité inhibitrice obtenue est de l'ordre 96% à $0.5 \times 10^{-3} M$ pour $T=30^\circ C$. Les mesures électrochimiques révèlent que ce composé agit comme un inhibiteur mixte. L'adsorption de cet inhibiteur obéit à l'isotherme d'adsorption de Langmuir.

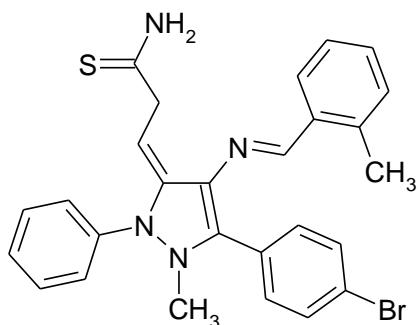


Figure. II. 4 Structure moléculaire de l'inhibiteur pyrazolique HCB

II. 4. Partie Expérimentale

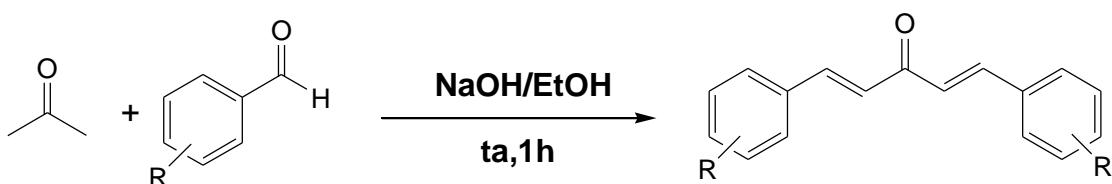
II. 4. 1 Synthèse et caractérisation des dérivés pyrazoles carboxamides

Dans ce chapitre, nous présentons la synthèse et la caractérisation de quelques dérivés de pyrazoles 3,5-disubstitués, plus particulièrement les pyrazoles carboxamides. Ces hétérocycles ont été préparés en deux étapes en utilisant la méthode des chalcones décrite plus haut en faisant réagir des chalcones ou dibenzylidène acétone synthétisés via la condensation de **CLAISEN-SCHIMIDT** avec un dérivé d'hydrazine, notamment le semicarbazide (SC) (**Schéma II. 22**).

L'ensemble de cette synthèse est subdivisé en deux étapes. La première est consacrée à la synthèse des dibenzylidène acétone par condensation de benzaldéhyde avec l'acétone (propanone) dans l'éthanol et en présence d'une solution aqueuse de soude (NaOH). La deuxième étape est la cyclocondensation des chalcones avec le semicarbazide (SC) pour conduire aux hétérocycles pyrazoliques carboxamide. La réaction s'effectue dans l'éthanol comme solvant en présence de la soude (NaOH) [24-26].

I. 4. 1. 1. Plan générale de synthèses

1- Synthèse des dérivés de dibenzylidèneacétone



2- Synthèse des pyrazoles carboxamides

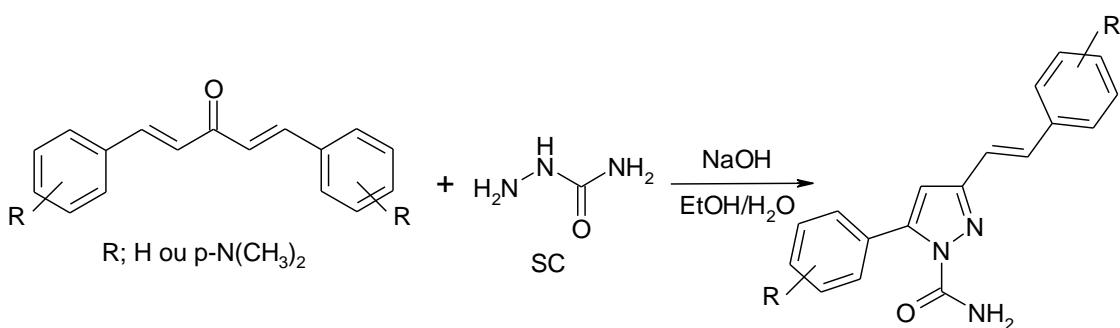


Figure. II. 22 Plan générale de synthèse des pyrazoles

II. 4. 1. 2. Protocoles expérimentales

II. 4. 1. 2a. Synthèses des dérivés de dibenzylidène acétone

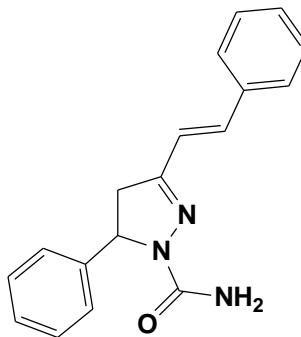
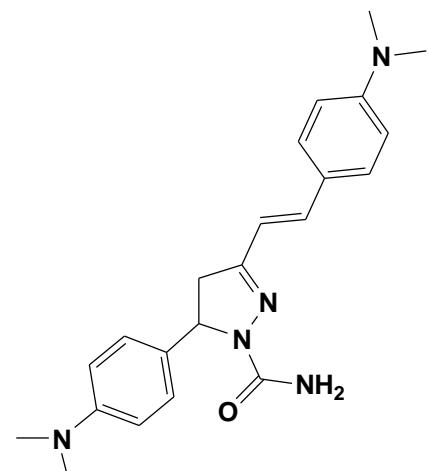
On pèse 2g de la soude NaOH en la dissout dans 20 ml d'eau distillée puis en lui rajouté 16 ml d'éthanol en appelle cette solution **A**. On mélange 2,14 ml de benzaldéhyde avec 2,75 ml d'acétone en appelle cette solution **B**.

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

Structure	Aspect	T _f	Rt
 (1E,4E)-1,5-diphenylpenta-1,4-dien-3-one	solide jaune pale	109°C	77.94%
 (1E,4E)-1,5-bis(4-(dimethylamino)phenyl)penta-1,4-dien-3-one	Solide orange	190°C	42.65%

II. 4. 1. 2b Synthèses des hétérocycles de pyrazole carboxamide

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

Structure	Aspect	T _f	Rt
 (E)-5-phenyl-3-styryl-2,3-dihydro-1H-pyrazole-1-carboxamide	Solide Gris	165-163 °C	45%
 E)-5-(4-(dimethylamino)phenyl)-3-(4-(dimethylamino)styryl)-2,3-dihydro-1H-pyrazole-1-carboxamide	Solide rouge-orange	228-225 °C	36%

III. 4. 2. Caractérisation spectrales par (IR (cm^{-1}), RMN ^1H :

Les points de fusion sont déterminés à l'aide d'un appareil banc kofler. Les spectres IR des composés synthétisés ont été enregistrés à l'état solide, sous forme de pastilles de KBr, sur un spectrophotomètre Jasco FT/ IR-4200 type A, entre 400 et 4000 cm^{-1} . Le spectre R.M.N. ^1H est enregistré dans le DMSO sur un appareil spectromètre de résonance magnétique nucléaire de type « AVANCE 300MHz de BRUKER ». Les déplacements chimiques (δ) sont exprimés en ppm.

✓ *(1E,4E)-1,5-bis(4-(dimethylamino)phenyl)penta-1,4-dien-3-one :*

IR (Cm^{-1}) : 3049.55-3023.43 (C-H, aromatique), 1648.93 (C=O, carbonyle), 1591,09-1621.52 (C=C, oléfine).

RMN H^1 (DMSO, 300 MHz, δ (ppm)): 7.78 (Ha, m), 7.47 (Hb, m), 7.40-7.46 (Hc, m), 7.45-7.34 (Hd, m).

✓ *(E)-5-phenyl-3-styryl-2,3-dihydro-1H-pyrazole-1-carboxamide :*

IR (Cm^{-1}) : 3425.03-3257.58 (NH₂), 3148.38-3027.86 (C-H, aromatique), 1579.28 (C=C, aromatique).

RMN H^1 (DMSO, 300 MHz, δ (ppm)): 8.04 (H, -NH₂, s), 6.66 (10H aromatiques) 7.86 (2Hc éthyléniques).

II. 5 Conclusion

Le but de ce travail est l'étude de l'effet inhibiteur de la corrosion de l'acier en milieu acide par des composés organiques biodégradables tel l'hétérocycle de la famille pyrazole carboxamide. Cette famille à été synthétisés par la méthode de cyclocondensation de semicarbazide avec diverse de dibenzylidène acétone préparées par condensation des aldéhydes substitués avec la propanone. La méthode de synthèse des pyrazole décrite plus haut est simple pour être appliquée à la préparation des composés organiques qui peuvent être testés en tant qu'inhibiteurs de corrosion dans la suite de ce travail. La facilité des protocoles expérimentaux, le faible coût des composés de départ ainsi que les rendements élevés font que des quantités importantes de produits peuvent être préparées avec de bonne pureté.

REFERENCES:

- [1] Eicher, T.; Hauptmann, S.; The Chemistry of Heterocycles: Structure, Reactions, Syntheses, and Applications, Wiley-VCH, 2e éd., 2003.(ISBN 3527307206).
- [2] (a) N.-T. Ha-Duong, S. Dijols, C. Marques-Soares, C. Minoletti, P. M. Dansette, D. Mansuy, *J. Med. Chem.*, **2001**, 44, 3622. (b) T. de Paulis, K. Hemstapat, Y. Chen, Y. Zang, S. Saleh, D. Alagille, R. M. Baldwin, G. D. Tamagnan, *P.J. Conn. J. Med. Chem.*, **2006**, 49, 3332.
- [3] C. Lamberth, *Heterocycles*, **2007**, 71, 1467.
- [4] H. B. Schroter, D. Neumann, A. R. Katritzky, R. J. Swinbourne, *Tetrahedron*, **1966**, 22, 2895.
- [5] Masse molaire calculée d'après « Atomic weights of the elements 2007 », sur www.chem.qmul.ac.uk.
- [6] Pyrazole chez Sigma-Aldrich.
- [7] T. Eicher, S. Hauptmann, *The Chemistry of Heterocycles*, Edition George Thieme Verlag Stuttgart-New York, **1995**, 179.
- [8] L. Knorr, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, **1883**, 16, 2597.
- [9] H. v. Pechmann, *Chem Ber.*, **1898**, 31, 2950.
- [10] (a) R. Huisgen, R. Grashley; H. Gotthardt, R. Schmidt, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1962**, 1, 48. (b) J. S. Clovis, W. Fliege, R. Huisgen, *Chem. Ber.*, **1983**, 116, 3062.
- [11] F. Gosselin, P.D. O'Shea, R.A. Webster, R.A. Reamer, R. D. Tillyer, E. J. J. Grabowski, *Synlett*, **2006**, 3267.
- [12] C. Moureu, R. Delange, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, **1901**, 25, 302.
- [13] B. C. Bishop, K. M. J. Brands, A. D. Gibb, D. J. Kennedy, *Synthesis*, **2004**, 43.
- [14] Y. R. Huang, J. A. Katzenellenbogen, *Org. Lett.*, **2000**, 2, 2833.
- [15] B. A. Bhat, S. C. Puri, M. A. Qurishi, K. L. Dhar, G. N. Qazi, *Synth. Commun.*, **2005**, 35, 1135.
- [16] F. A. Rosa, P. Machado, P. S. Vargas, H. G. Bonacorso, N. Zanatta, M. A. P. Martins, *Synlett*, **2008**, 1673.
- [17] A. R. Katritzky, M. Wang, S. Zhang and M. V. Voronkov, *J. Org. Chem.*, **2001**, 66, 6787.
- [18] A. Alberola, A. G. Ortega, M. L. Sadaba, M. C. Sanudo, *J. Chem. Soc., Perkin Trans 1*, **1998**, 4061

- [19] O. I. El-Sabbagh, *European Journal of Medicinal Chemistry*; **44** (2009) 3746-3753.
1999, *51*, 2675.
- [20] O. I. El-Sabbagh, *European Journal of Medicinal Chemistry*; **44** (2009) 3746-3753.
- [21] H. v. Pechmann, *Chem. Ber.*, **1898**, *31*, 2950.
- [22] X. Qi, J. M. Ready, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2007**, *46*, 3242.
- [23] M. J. Barnes, R. Conroy; D. J. Miller, J. S. Mills, J. G. Montana, P. K. Pooni, G. A. Showell, L. M. Walsh, J. B. H.
- [24] D. Vuluga, J. Legros, B. Crousse, D. Bonnet-Delpon, *Green Chem.*, **2009**, *11*, 156.
- [25] J.-W. Xie, Z. Wang, W.-J. Yang, L.-C. Kong, D.-C. Xu, *Org. Biomol. Chem.*, **2009**, *7*, 4352.
- [26] A. M. Gonzalez-Nogal, M. Calle, P. Cuadrado, R. Valero, *Tetrahedron*, **2007**, *63*, 224.

Chapitre III

*Application des pyrazoles à l'inhibition
de la corrosion*

III. 1. Introduction

Dans de cette partie de notre travail, nous allons présenter l'étude de l'inhibition de la corrosion de l'acier doux dans le HCl 1M par les hétérocycles de pyrazole synthétisés en utilisant la méthode gravimétrique comme première approche de l'étude de l'inhibition de la corrosion par des composés organiques décrites dans le deuxième chapitre [1-7]. Les molécules partir aux quelles nous nous sommes intéressés sont appartenant à la famille des hétérocycles pyrazoles, plus particulièrement les pyrrolidines portant l'entité carboxamide (-CONH₂) en position 1 est disubstitués par des groupements aryles dans la position 3 et 5. Le choix de cette famille est basé sur des travaux réalisés sur la même famille de composés qui portent le groupement carbothioamide (-CSNH₂) au lieu de carboxamide (-CONH₂) et qui révèlent une action protectrice très intéressantes, notamment dans les solutions acides. Dans cette étude nous avons exploité l'effet de carboxamide (-CONH₂) introduit dans la structure de deux pyrazoles, à savoir, le (E)-5-phenyl-3-styryl-2,3-dihydro-1H-pyrazole-1-carboxamide (DOP) et E)-5-(4-(dimethylamino)phenyl)-3-(4-(dimethylamino)styryl)-2,3-dihydro-1H-pyrazole-1-carboxamide (DDO) vis-à-vis de la corrosion de l'acier doux en milieu HCl 1M avec différentes concentrations et sous diverses conditions expérimentales en utilisant la méthode de perte de masse.

III. 2. Partie expérimentale

Le système électrochimique employé est composé d'un l'acier doux comme électrode de travail et une solution électrolytique d'acide chlorhydrique 1M. Nous avons étudié l'influence de la concentration et la température sur l'efficacité d'inhibition en milieu HCl. Cependant, les mesures de perte de masse nous permettent d'étudier l'effet de la concentration et de la température sur l'efficacité inhibitrice des pyrazoles. Par ailleurs, nous avons calculé et discuté certaines valeurs thermodynamiques à partir des isothermes d'adsorption afin de prévoir le mode d'adsorption de nos composés à l'interface métal/solution.

III. 2. 1. Inhibiteurs utilisés

Les composés employés dans cette étude sont le (E)-5-phenyl-3-styryl-2,3-dihydro-1H-pyrazole-1-carboxamide (**DOP**) et E)-5-(4-(dimethylamino)phenyl)-3-(4-(dimethylamino)styryl)-2,3-dihydro-1H-pyrazole-1-carboxamide (**DDO**) se présente sous forme de poudre gris et orange. Les masses molaires des inhibiteurs sont respectivement, M = 262 (DOP) et 348 g/mol (DDO).

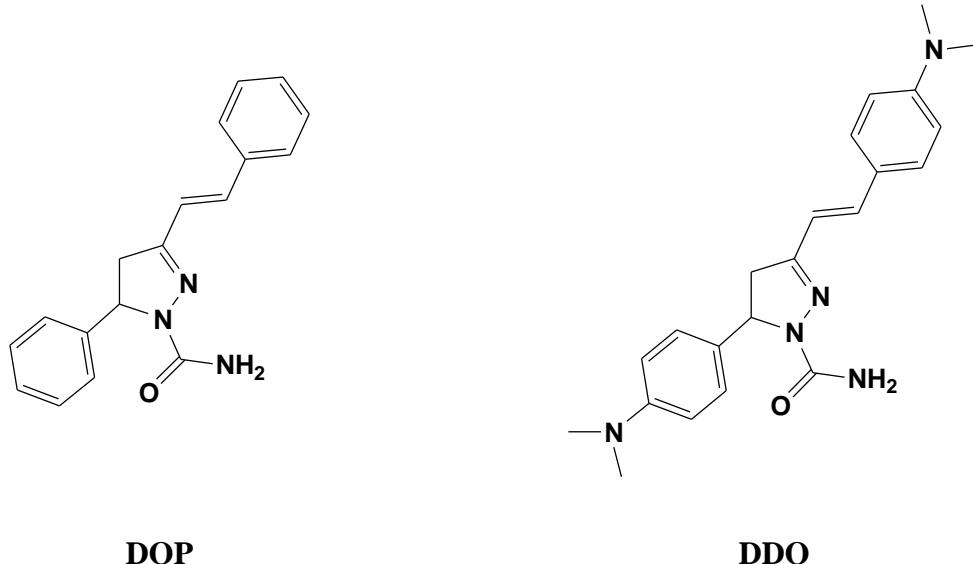


Figure. III. 1. Structure moléculaire des inhibiteurs

III. 2. 2. Matériau utilisé

Les échantillons d'acier doux utilisés sous forme rectangulaires dont la composition centésimale (%) est comme suite (pourcentage massique) :

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

Le reste du fer utilisé comme électrode de travail.

III. 2. 3. Préparation des plaques

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

III. 2. 4. Préparation de la solution corrosive

Au cours de notre travail nous avons utilisé comme milieu agressif une solution aqueuse d'acide chlorhydrique 1M, préparée à partir de la solution commerciale d'acide chlorhydrique (37%) en utilisant de l'eau distillée. La gamme des concentrations utilisées pour les inhibiteurs allant de 10^{-5} M à 2.10^{-4} M.

III. 3. Résultats et discussions

III. 3. 1. Etude gravimétrique

III. 3. 1. 1. Effet de la concentration des inhibiteurs sur la corrosion de l'acier

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

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

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

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

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

Le tableau. III. 1 donne les valeurs de la vitesse de corrosion et l'efficacité inhibitrice pour différentes concentrations de DOP et DDO en milieu HCl1M à T= 30°C.

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

Inhibiteur	Conc. (Mol/L)	V _{corr} (mg/cm ² .h)	P (%)
DOP	Blanc	4,60	----
	10 ⁻⁵	1,75	62,00
	2,5.10 ⁻⁵	1,00	78,26
	5.10 ⁻⁵	0,57	87,60
	10 ⁻⁴	0,35	92,40
	2.10 ⁻⁴	0,25	94,56
DDO	10 ⁻⁵	0,88	80,87
	2,5.10 ⁻⁵	0,73	84,13
	5.10 ⁻⁵	0,50	89,13
	10 ⁻⁴	0,28	94,00
	2.10 ⁻⁴	0,17	96,30

Nous constatons ainsi que les vitesses de corrosion (V_{corr}) sont considérablement diminuer avec l'augmentation de la concentration de DOP et DDO, par contre le pouvoir inhibiteur des pyrazoles croît avec celle-ci est atteint une valeur optimale de l'ordre de (94.56 et 96.30%) pour la même concentration ($3.10^{-4}M$) en DOP et DDO à la température de 30°C . D'après ces résultats nous conclure que DDO est plus efficace que le DOP dans les mêmes conditions expérimentales. Cela peut être dû à l'introduction deux groupements électro-donneur tel que le $-N(CH_3)_2$ dans la structure de DDO qui fait augmenter le pouvoir inhibiteur de pyrazole DDO en améliorant leurs effets inhibiteurs [8].

La figure. III. 2, 3 illustrent la variation des vitesses de corrosion et le pouvoir inhibiteur en fonction de la concentration des pyrazoles à T=30°C. , nous remarquons que la vitesse diminue avec l'augmentation de la concentration de DOP et DDO dans toutes les concentrations utilisées. En revanche, nous remarquons les molécules donnent une action protectrice considérable même à faible concentration.

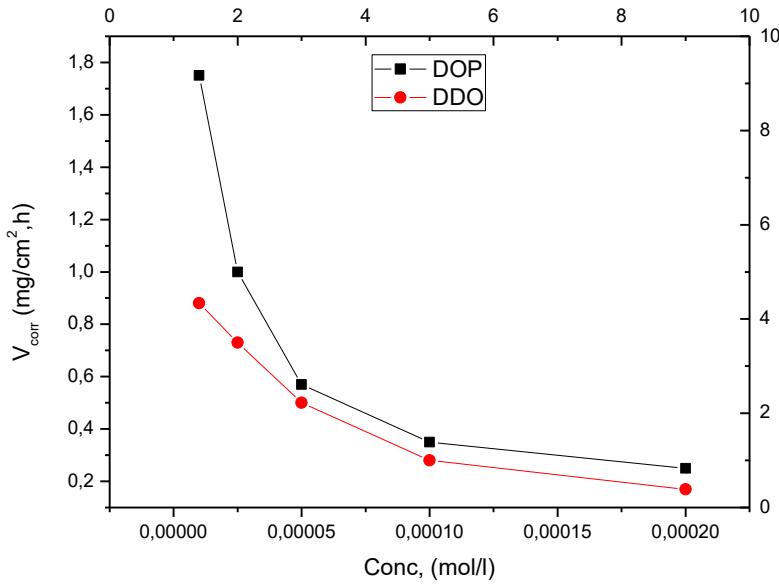


Figure. III. 2. Variation de la vitesse de corrosion de l'acier doux dans HCl 1M sans et avec addition de DOP et DDO à différentes concentrations à T= 30°C.

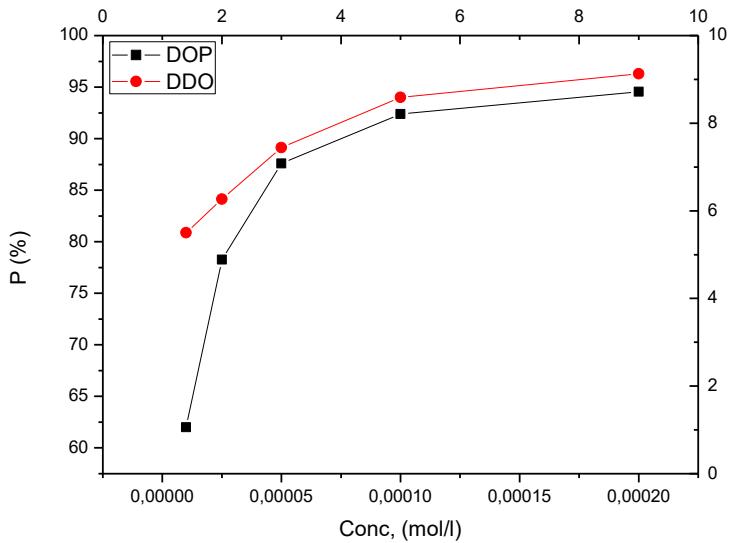


Figure. III. 3. Variation de l'efficacité inhibitrice sans et avec addition de DOP et DDO à différentes concentrations à T= 30°C.

III. 3. 1. 2. L'influence de la température sur le comportement des inhibiteurs

La température est l'un des facteurs qui peuvent modifier à la fois le comportement des inhibiteurs et des substrats dans un milieu agressif. Les composés organiques ou les complexes formés peuvent se dissoudre plus facilement quand la température augmente. L'augmentation de la température peut ainsi provoquer un affaiblissement de la résistance à la

corrosion de l'acier [9]. Dans l'objectif d'examiner l'influence de ce paramètre sur l'efficacité inhibitrice de DOP et DDO, nous avons réalisé des mesures gravimétriques pour la température de 40°C. Les résultats obtenus après 1h d'immersion sont récapitulés dans le tableau. III. 2.

Tableau. III. 2. Vitesse de corrosion et efficacités inhibitrices (P%) de l'acier doux dans HCl 1M sans et avec addition de DOP et DDO à T=40°C.

Température (K)	Conc. (mol/L)	V _{corr} (mg/cm ² .h ⁻¹)	P(%)
DOP	Blanc	9,20	----
	5.10 ⁻⁵	5,30	42,40
	10 ⁻⁴	4,75	48,37
	1,5.10 ⁻⁴	3,33	63,80
	2.10 ⁻⁴	2,00	78,26
	3.10 ⁻⁴	1,64	82,17
DDO	5.10 ⁻⁵	1,80	80,43
	10 ⁻⁴	1,40	84,80
	1,5.10 ⁻⁴	1,00	89,13
	2.10 ⁻⁴	0,55	94,02
	3.10 ⁻⁴	0,18	98,04

D'après les résultats de tableau. III. 3, nous constatons que l'action inhibitrice DOP est considérablement diminuée lorsqu'on augmente la température vers 40°C. Cette diminution est plus marquée pour les faibles concentrations en DOP, tandis que dans le cas de DDO la température de 40°C n'a aucune influence sur son pouvoir inhibiteur .

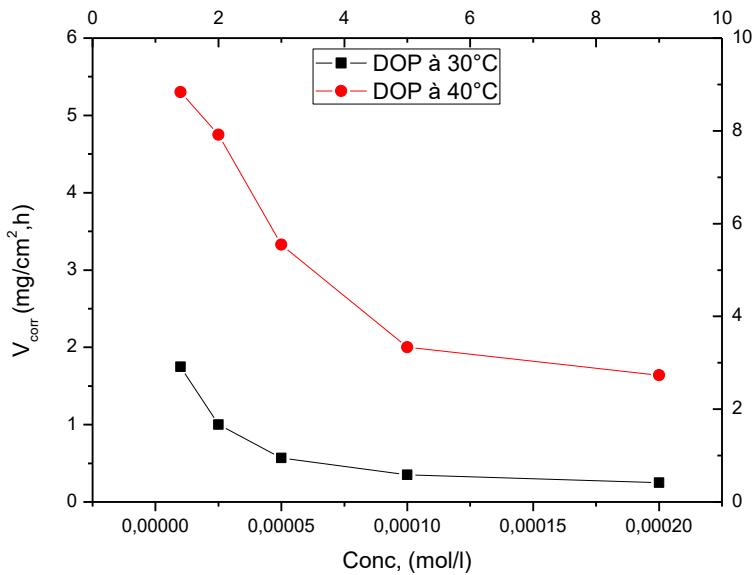


Figure. III. 4. Variation de la vitesse de corrosion de l'acier doux dans HCl 1 M sans et avec addition de DOP à T= 30 et 40 °C.

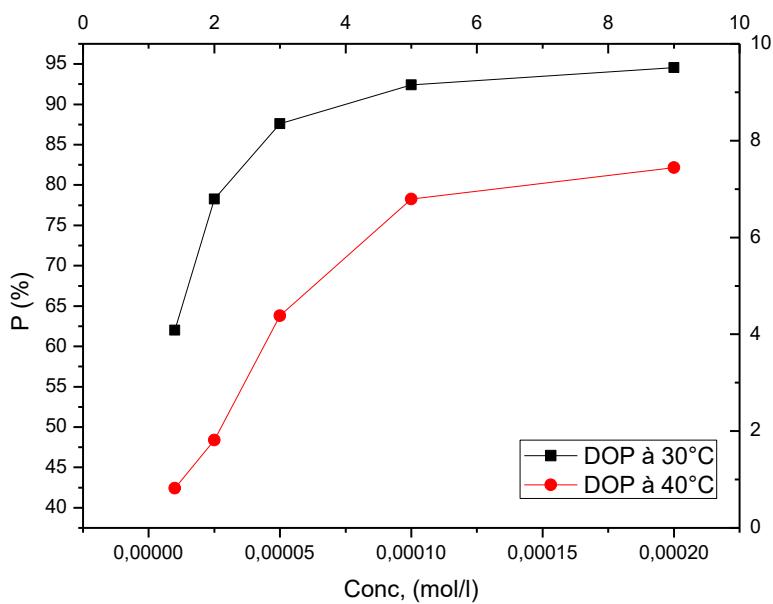


Figure. III. 5. Variation de l'efficacité inhibitrice sans et avec addition de DOP et à T= 30° C et 40° C

La figure. III. 4, 5 montre l'influence de la vitesse de corrosion et le pouvoir inhibiteur de DOP à 30 et 40°C qui se traduit par une diminution de l'efficacité protectrice pour atteindre une valeur au voisinage de (94,56% et 82,17%) pour 30 et 40°C, respectivement .

Les résultats montrent l'influence de la température sur la cinétique des réactions électrochimiques dans le cas de DOP. Le pouvoir inhibiteurs de DDO est faiblement changer et reste presque stable et constant .

III. 3. 1. 3 Isothermes d'adsorption

Il est noté que le mécanisme d'inhibition de la corrosion par les composés organiques est expliqué par leur adsorption à la surface du métal. Cette dernière peut exister sous trois types: la physisorption, l'adsorption chimique ou une adsorption mixte c'est-à-dire qu'on a une physisorption ayant tendance à une chimisorption ou l'inverse. Le phénomène d'adsorption peut être étudié au moyen des isothermes d'adsorption ou par des méthodes plus performantes comme l'analyse de surface spécifique en utilisant le MEB ou XPS [10]. La quantité adsorbée à la surface de l'acier est fortement liée à la concentration des inhibiteurs peut être étudié par l'isotherme d'adsorption de Langmuir qui suppose la formation d'une monocouche à la surface de l'électrode [11-13].

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

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

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

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

La figure III. 6, 7, 8 et 9 montre que la variation du rapport $\frac{C}{\theta}$ en fonction de la concentration en inhibiteur est linéaire pour le DOP et DDO à T=30 et 40°C avec des valeurs de pente proche au égale 1 (Tableau. III. 3) indiquant que l'adsorption de ces molécules sur la surface de l'acier doux en milieu HCl 1M est parfaitement suit l'isotherme d'adsorption de Langmuir. Cela montre clairement la formation d'une monocouche et l'absence des interactions entre les molécules elles même [14].

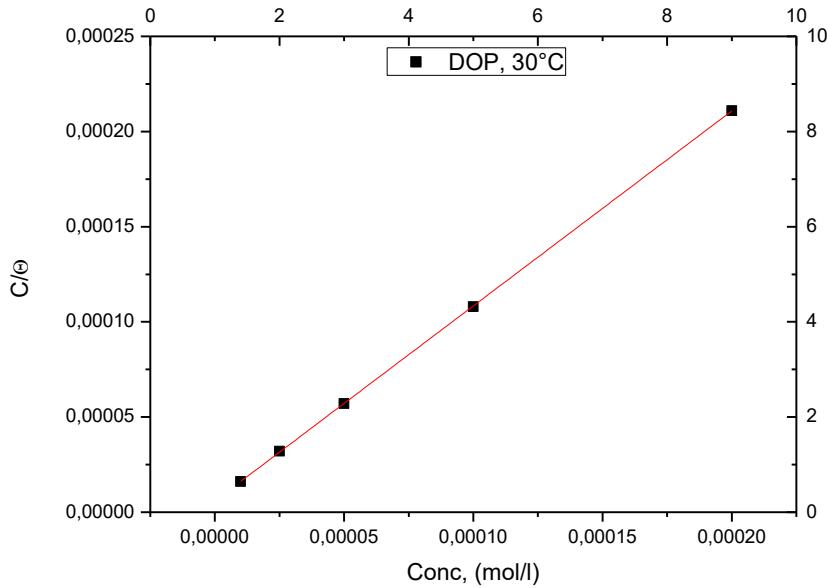


Figure. III. 6. Modèle de l'isotherme d'adsorption de Langmuir de l'acier doux dans HCl 1M à différentes concentrations en DOP à T= 30°C.

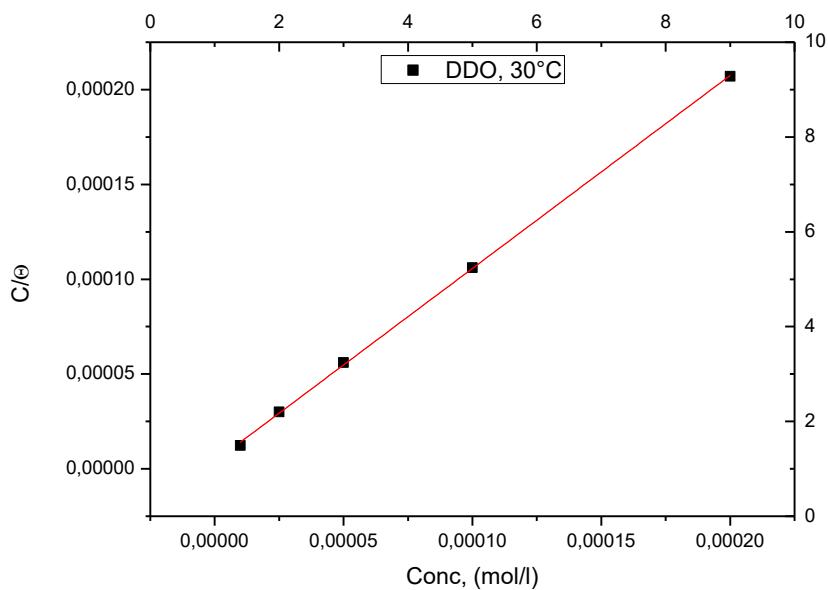


Figure. III. 7. Modèle de l'isotherme d'adsorption de Langmuir de l'acier doux dans HCl 1M à différentes concentrations en DDO à T= 30°C.

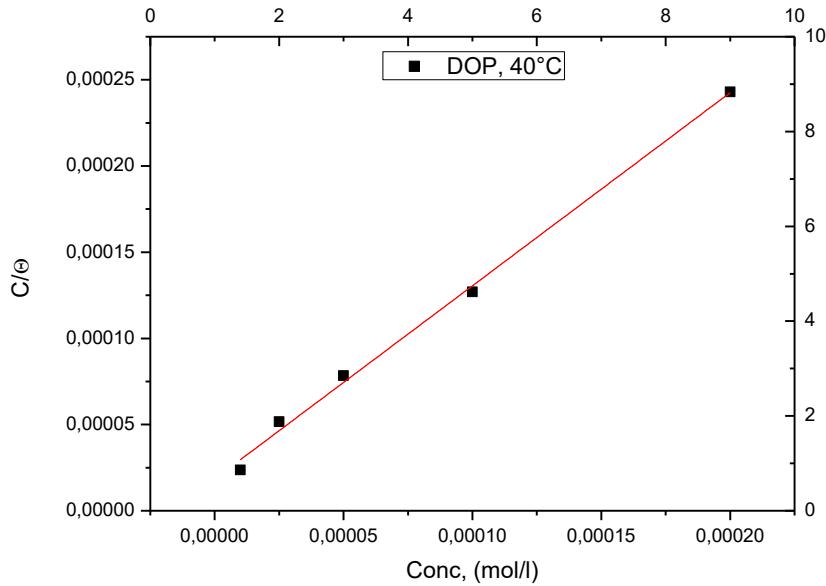


Figure. III. 8. Modèle de l'isotherme d'adsorption de Langmuir de l'acier doux dans HCl 1M à différentes concentrations en DOP à T= 40°C.

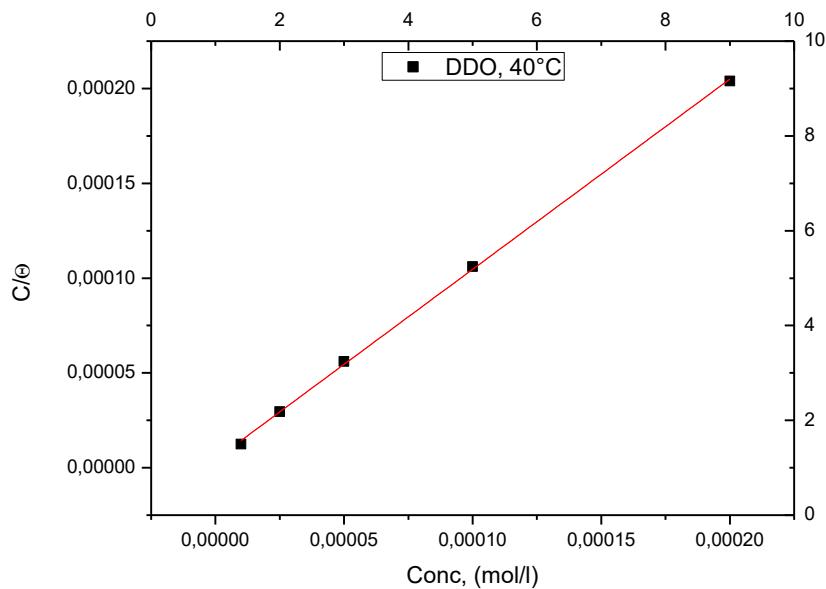


Figure. III. 9. Modèle de l'isotherme d'adsorption de Langmuir de l'acier doux dans HCl 1M à différentes concentrations en DDO à T= 40°C.

Les coefficients de corrélations et les constantes d'adsorption ont été utilisés pour choisir l'isotherme convenable (Tableau. III. 3). Nous remarquons que les coefficients de corrélation linéaires sont de l'ordre de 1 et toutes les valeurs des pentes sont voisines de l'unité (1). Cela confirme que l'adsorption de molécules c'est effectuée selon Langmuir. Les

valeurs de K sont utilisées pour calculer les valeurs de l'énergie libre standard d'adsorption (ΔG_{ads}) par l'équation suivante :

$$K = \frac{1}{55,5} \exp\left(-\frac{\Delta G^\circ_{ads}}{RT}\right) \quad (6)$$

La valeur 55,5 est la concentration de l'eau en solution (mol.l⁻¹) [14]. Les valeurs de (ΔG°_{ads}) calculées sont regroupées dans le tableau. III. 3.

Tableau. III. 3. Valeurs des paramètres d'adsorption de l'acier doux dans HCl1M à T= 30, 40°C.

Inhibiteur	T (Kelvin)	Pente	K	R	ΔG_{ads} (kj/mol)
DOP	303	1,02	$1,70 \cdot 10^5$	0,9999	-40,43
	313	1,12	$0,54 \cdot 10^5$	1,0000	-38,82
DDO	303	1,01	$2,55 \cdot 10^5$	0,9998	-41,50
	313	1,00	$2,30 \cdot 10^5$	0,9998	-42,56

D'après les résultats dans le (Tableau. III. 3), les valeurs de (ΔG_{ads}) sont de signes négatifs indiquant la spontanéité du processus d'adsorption . Les valeurs élevées de la constante d'adsorption (K) montre aussi la forte adsorption des inhibiteurs sur la surface de l'acier, notamment à 30°C. En outre, les valeurs de l'enthalpie libre d'adsorptions obtenues sont autour de -38kJ/mol et -42kJ/ mol à 30°C et 40°C pour DOP et DDO, respectivement. Ces résultats, montrent que DOP et DDO est probablement adsorbée selon un processus d'adsorption chimique sur la surface de l'acier en formant un film via un échange ou partage électrons entre l'acier et les doublets d'électrons libres (azote, oxygène, conjugaison) existent dans la structure des pyrazole [15]. L'adsorption physique peut avoir lieu selon des interactions électrostatiques entre les cations des pyrazoles et le métal chargé [16-19]. le schéma III. Révèle le processus d'adsorption physique résulte de la présence des pyrazoles sous la forme cationique dans le milieu acide chlorhydrique.

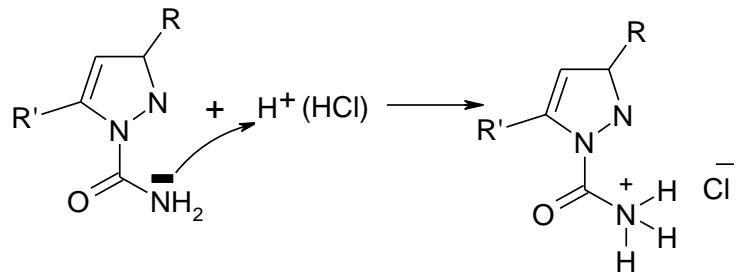


Schéma. III. Forme cationique des pyrazoles le HCl

III. 4. Conclusion

L'étude de l'effet inhibiteur des dérivés pyrazoles carboxamide à savoir, (E)-5-phenyl-3-styryl-2,3-dihydro-1H-pyrazole-1-carboxamide (**DOP**) et E)-5-(4-(dimethylamino)phenyl)-3-(4-(dimethylamino)styryl)-2,3-dihydro-1H-pyrazole-1-carboxamide (**DDO**) carbothioamide (DDP) à montrer la forte adsorption des composés à l'interface et confirmer la performance de ces hétérocycles vis-à-vis la corrosion d'un acier doux en milieu HCl 1M. En effet, nous avons constaté que :

- L'inhibition de la corrosion de l'acier doux par DOP et DDO montre que la vitesse de corrosion diminuée tandis que le pouvoir inhibiteur augmente avec la concentration de ces hétérocycles.
- Le DDO est plus efficace à celle du DOP dans le HCl. Cette efficacité est le résultat de l'introduction d'un groupement diméthylamino (-N(CH₃)₃) électro donneur dans la structure du DDO, augmente ainsi l'adsorption de ce dernier sur l'acier sous étude.
- La température est le paramètre qui peut diminuer à la fois le pouvoir inhibiteur des composés organique. Dans notre cas la température fait abaisser l'efficacité inhibitrice de DOP, tandis que en présence de DDO le pouvoir inhibiteur reste stable est constant à 40°C.
- L'adsorption de DOP et DDO est parfaitement obéit à l'isotherme d'adsorption de Langmuir. Les paramètres thermodynamiques calculés montrent que l'adsorption des hétérocycles s'effectuée selon un processus d'adsorption chimique mettant en jeu les électrons des doublets libres non liant des hétéroatomes et les case vacantes « d » de fer pour former des liaisons de coordination donneur-accepteur, en diminuant ainsi la vitesse de corrosion.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] Note d'information. Centre belge d'études de la corrosion (Cebelcor, 1986).
- [2] R. Gasparac, E. Stupnisek, *corrosion.*,**55** (1999) 1031.
- [3] N. K. Patel, J. Fronco, S. Patel, *J. Indian Chem. Soc.*,**54** (1997) 815.
- [4] S. Yoshida, H. Ishida, *Appl. Surf. Sci.*,**20** (1985) 497.
- [5] G. Reihard, U. Rammelt, Proc 7th Eur. Symp. Corr. Inh. p. 873-883 *Ferrara.*, (1990).
- [6] A. Frignani, M. Tasinari, Proc 7th Eur. Symp. Corr. Inh. p. 895 *Ferrara.*, (1990).
- [7] A. Frignani, M. Tasinari, G. Trabanelli, 1st International Symposium on E.I.S., Bombannes, CS, 12, (1989).
- [8] H. B. Ouici, O. Benali, A. Guendouzi, *ResChemIntermed.*, DOI 10.1007/s11164-016-2520-0 (2016).
- [9] J. Crousier, C. Antonione, Y. Massiani, J.P. Crousier, *Mat. Chem.*, **7** (1982) 587.
- [10] N.P. Zhuk, Course on Corrosion and Metal Protection, Metallurgy, Moscow, (1976).
- [11] D. Ben Hmamou, R. Salghi , A. Zarrouk, H. Zarrok , O. Benali, M. Errami, B. Hammouti, *Res ChemIntermed.*, DOI 10.1007/s11164-012-0840-2.
- [12] D. Hmamou, R. Salghi, A. Zarrouk, B. Hammouti, O. Benali, H. Zarrok, S. Salim Al-Deyab, *Res ChemIntermed.*, DOI 10.1007/s11164-012-0892-3.
- [13] O. Benali, C. Selles, R. Salghi., *ResChemIntermed.*, DOI 10.1007/s11164-012-0960-8.
- [14] H. B. Ouici, O. Benali, Y. Harek, L. Larabi, B. Hammouti, A. Guendouzi, *Res ChemIntermed.*, DOI 10.1007/s11164-012-0821-5.
- [15] S. Mai-tinez, L. Stem, *Appl. Surf. Sci.*,**199** (2002) 83.
- [16] E. Khamis, *Corrosion.*,**6** (1990) 46.
- [17] E.A. Noor, A.H. Al-Moubaraki, *Mater. Chem. Phys.*,**110**(2008) 145–154.
- [18] F. Bentiss, C. Jama, B. Mernari, H. El Attari, L. El Kadi, M. Lebrini, M. Traisnel, M. Lagrenée, *Corros. Sci.*,**51**(2009) 1628–1635.
- [19] M.B. Valcarce, M. Vazquez, *Mater. Chem. Phys.*,**115**(2009) 313–321.

Conclusion Générale

Conclusion générale

Le travail présenté dans ce mémoire s'articule autour de deux axes principaux.

Le premier axe est porté sur la synthèse de nouveaux composés organiques hétérocycliques de la famille de pyrazole destinés essentiellement à l'inhibition de la corrosion des métaux, en particulier, de l'acier doux dans l'acide chlorhydrique 1M. Les molécules aux quelles nous nous sommes intéressés appartiennent à la famille des 1,2-diazoles à cinq chainon, à savoir les pyrrolidines. De nombreuses méthodes de synthèses ont été adaptées en utilisant soit l'irradiation micro-ondes, soit le chauffage à reflux comme processus classique. Le mode de préparation qui a été appliqué est celui de la cyclocondensation entre des cétone phénylique α,β -insaturés (chalcone ou dibenzylidène) et un dérivé d'hydrazine qui est dans notre cas le semicarbazide pour accéder aux dérivés de pyrazole carboxamide. Cette synthèse comporte deux étapes :

1- Synthèse des dérivés de dibenzylidene via une condensation aldolique déshydratante selon la réaction de condensation de **Claisen-Schmidt** entre les dérivés de benzaldéhyde est la propanone.

2- Cyclocondensation entre les dérivés de dibenzylidene et le semicarbazide en présence d'une base comme la soude dans l'éthanol à reflux. Ce procédé nous a permis d'obtenir deux composés de grande pureté avec un rendement similaire à celle rapporté dans la littérature.

Comme le montre la large part qu'il occupe dans ce rapport, le deuxième axe est consacré à l'étude des hétérocycles de pyrazole comme inhibiteur de la corrosion de l'acier en milieu acide chlorhydrique 1M. Il s'agit (E)-5-phenyl-3-styryl-2,3-dihydro-1H-pyrazole-1-carboxamide (**DOP**) et (E)-5-(4-(dimethylamino)phenyl)-3-(4-(dimethylamino)styryl)-2,3-dihydro-1H-pyrazole-1-carboxamide (**DDO**). Tout d'abord nous avons étudié le comportement de l'acier dans le milieu HCl 1M seul, ainsi que les facteurs qui affectent la vitesse de corrosion de l'acier, notamment la concentration et la température.

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

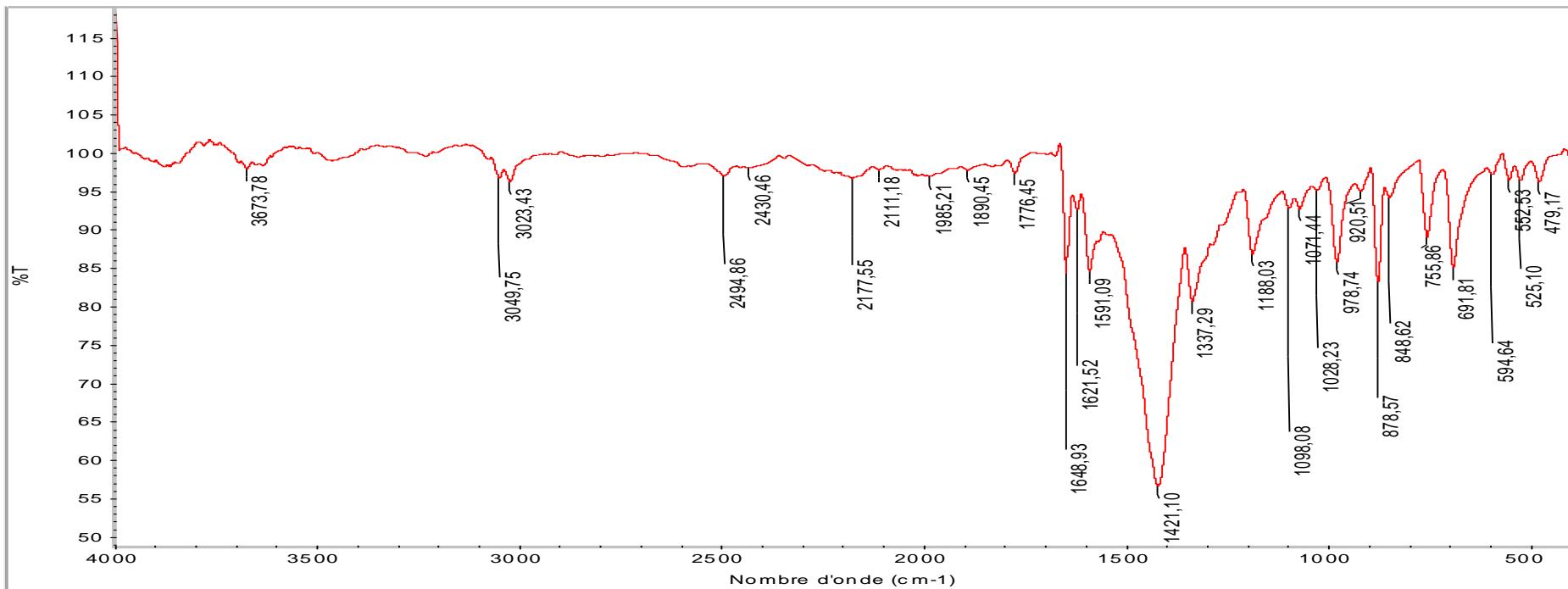
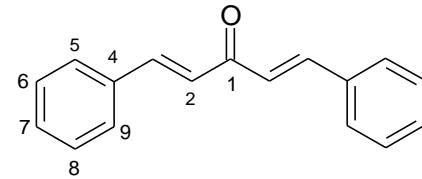
Les résultats obtenus par cette méthode ont permis de tiré les points suivants :

- L'utilisation de **DOP** et **DDO** comme inhibiteur de la corrosion en milieu HCl 1M nous a permis d'obtenir des résultats satisfaisants. Cependant, nous avons trouvé une efficacité inhibitrice de l'ordre de (94,56% et 96,30) à faible concentration 2.10^{-4} M en inhibiteur pendant un temps d'immersion de 1 heure à 30°C.
- Les résultats obtenus en présence de **DDO** montrent clairement la meilleure performance de ce composé. En effet les taux d'inhibition augment avec l'augmentation de la concentration en inhibiteur dans le HCl 1M à différentes température.
- L'influence de la température sur l'efficacité inhibitrice montre que celle ci diminue avec l'augmentation de la température (82,17%, 2.10^{-4} M, 40°C) en présence de **DOP**, tandis que le pouvoir inhibiteur est légèrement augmenter (98,04%, 2.10^{-4} M, 40°C) dans le cas **DDO** confirmant la performance de ce composé.
- L'action de ce composé est basée sur un mécanisme d'action par simple adsorption à la surface du métal, bloquant ainsi les sites actifs et par conséquent, diminuant la vitesse de corrosion de l'acier doux dans le milieu corrosif considéré. Leur adsorption à la surface métallique à conduit à la formation d'un film adhérant et stable.
- L'adsorption de **DOP** et **DDO** sur la surface de l'acier se fait selon l'isotherme d'adsorption de Langmuir. Ce modèle suppose que l'adsorption est mono-moléculaire (monocouche) et que les interactions entre les molécules inhibitrices elles même sont négligeables. Cette étude a également permis de mettre en évidence la chimisorption des pyrazoles sur la surface du métal.
- Les calcules thermodynamiques montrent que les valeurs de l'enthalpie libres d'adsorption sont de signe négatives à T=30 et 40°C, ce qui nous permet de dire que l'adsorption de l'inhibiteur **DOP** et **DDO** sur la surface de la plaque est forte et spontanée.

ANNEXE

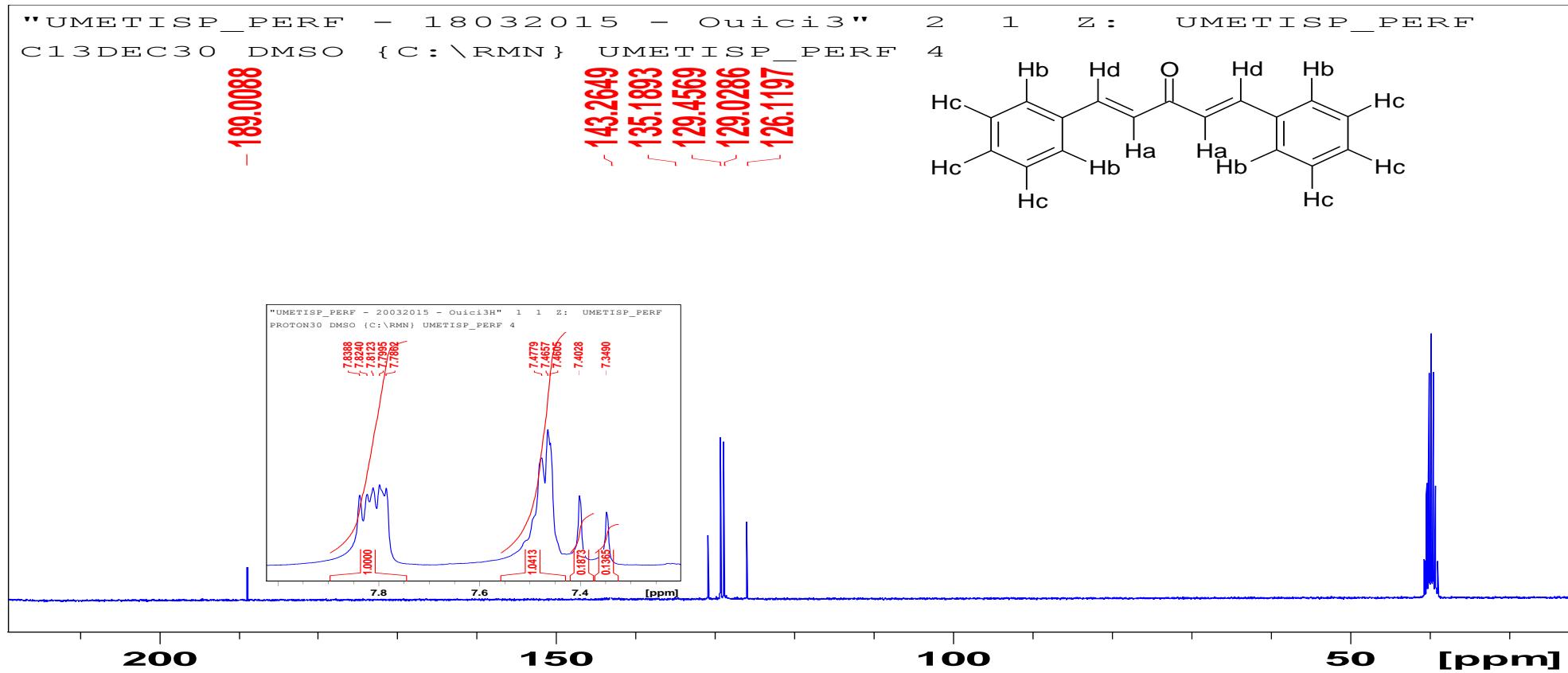
Analyses spectrales (IR, RMN 1H)

Le spectre IR (1E,4E) 1,5-diphénylpenta-1,4-diene-3-one (dibenzylidèneacétone) :



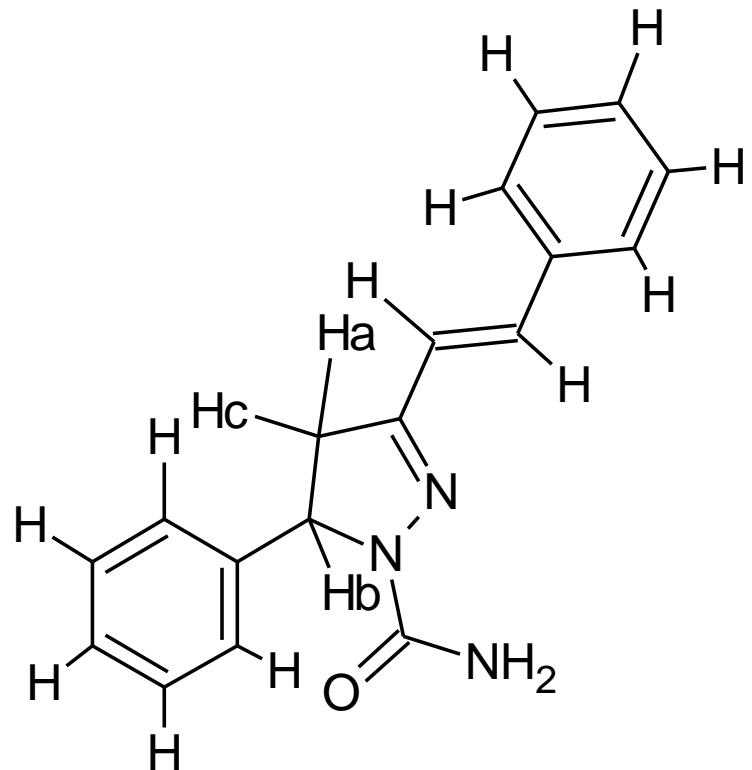
Analyses spectrales (IR, RMN 1H)

Le spectre RMN 1H de (1E,4E) 1,5-diphénylpenta-1,4-diene-3-one (dibenzylidèneacétone) :

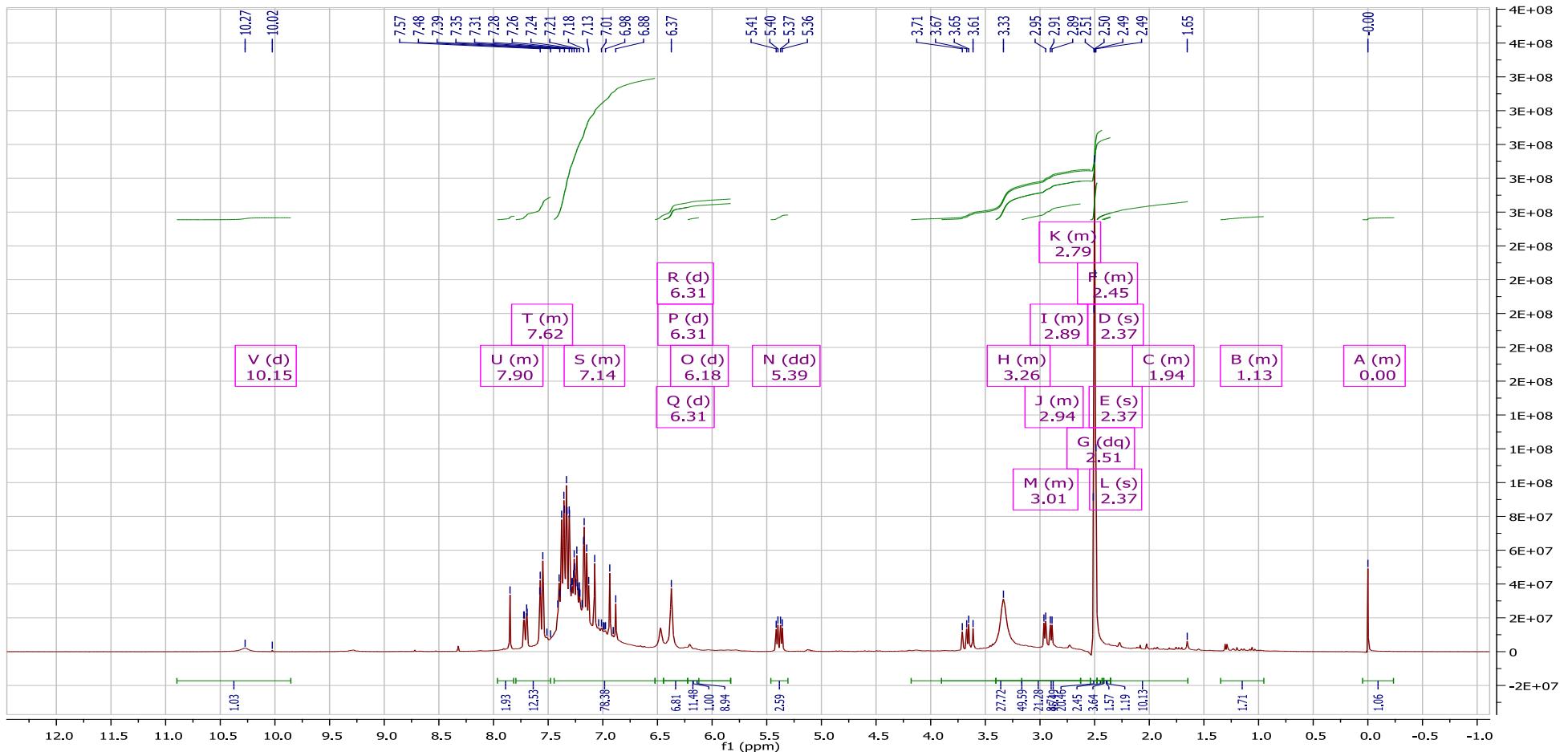


Analyses spectrales (IR, RMN 1H)

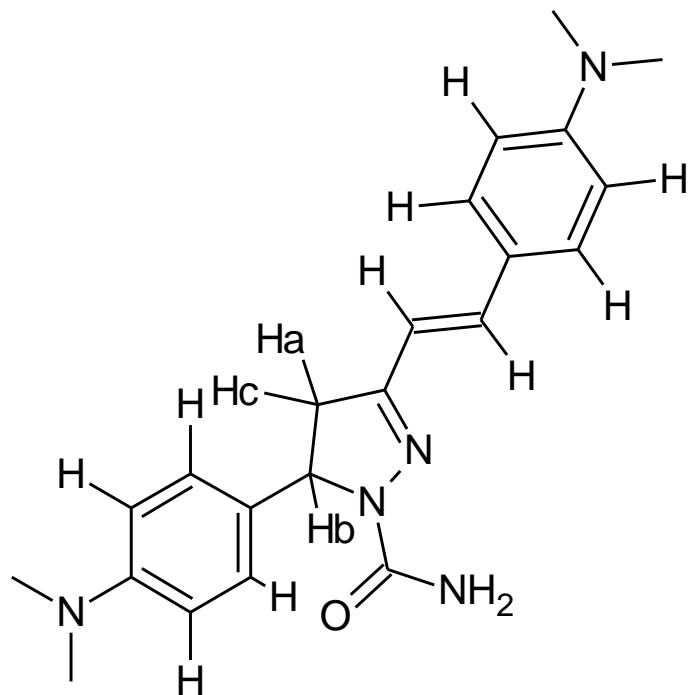
*Spectre RMN 1H de (E)-5-phenyl-3-styryl-2,3-dihydro-1*H*-pyrazole-1-carboxamide (DOP) :*



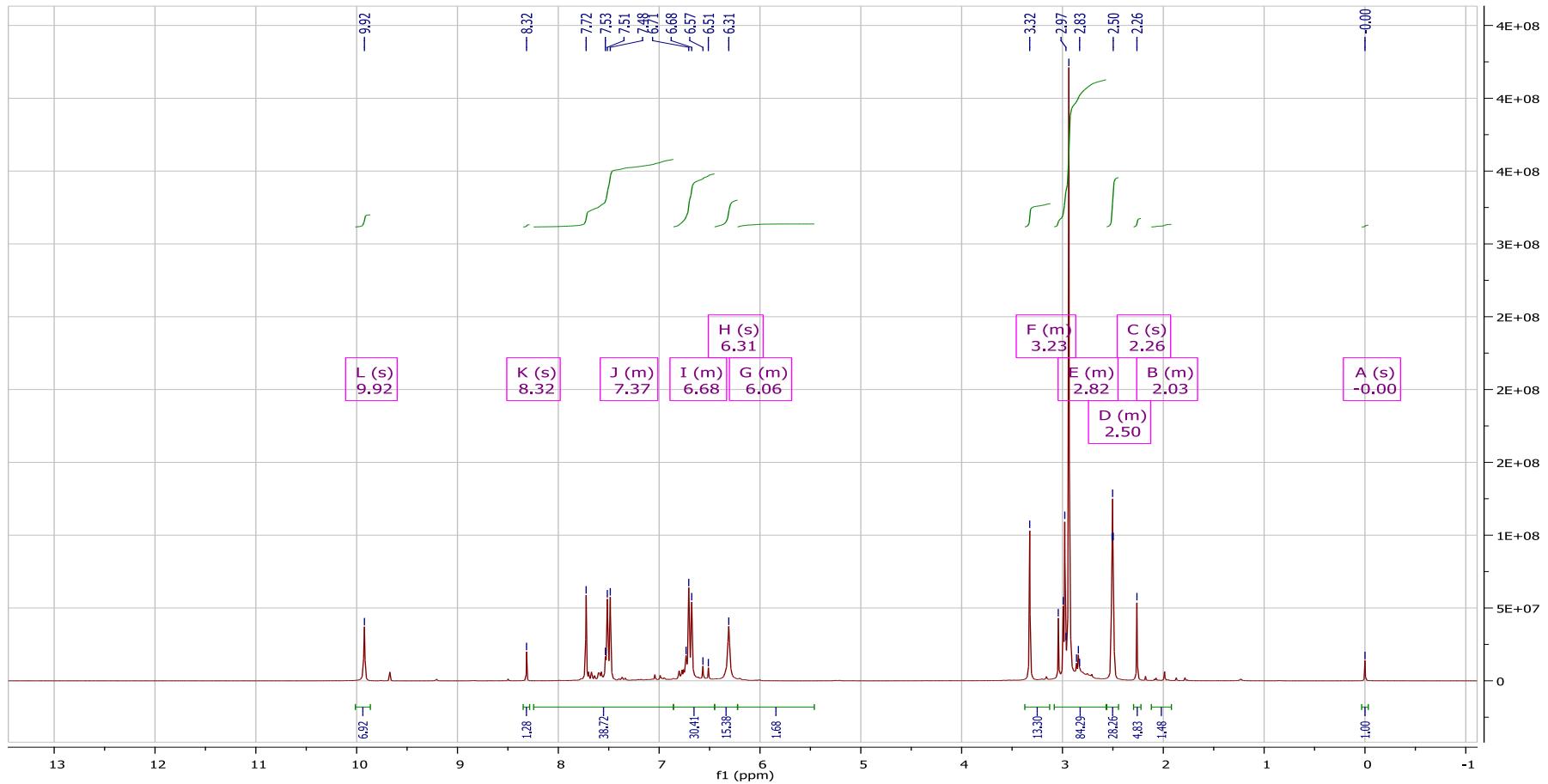
Analyses spectrales (IR, RMN 1H)



Spectre RMN 1H de (E)-5-phenyl-3-styryl-2,3-dihydro-1*H*-pyrazole-1-carboxamide (DDO):



Analyses spectrales (IR, RMN 1H)



Analyses spectrales (IR, RMN 1H)
