

**REPUBLIQUE ALGÉRIENNE DÉMOCRATIQUE ET POPULAIRE**  
**MINISTÈRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR ET DE LA**  
**RECHERCHE SCIENTIFIQUE**

**UNIVERSITÉ LARBI BEN M'HIDI – OUM EL BOUAGHI**  
**FACULTÉ DES SCIENCES EXACTES ET SCIENCES DE LA NATURE ET DE LA VIE**  
**DÉPARTEMENT DES SCIENCES DE LA MATIÈRE**

*N° d'ordre : .....*

*Série : .....*



## **THÈSE**

**Présentée par**

**Ilhem SELATNIA**

En vue de l'obtention du diplôme de doctorat en chimie

**OPTION : Matériaux et environnement**

Intitulée

---

**Synthèse et caractérisation de quelques hétérocycles azotés.**  
**Etude de leur effet d'inhibition de la corrosion. Évaluation**  
**bactériostatique**

---

**Soutenue le : 17/12/2018, devant le jury :**

Président :	Hazourli Abdelkrim	MCA	Université O.E.B
Rapporteur :	Sid Assia	MCA	Université O.E.B
Examineur :	Benahmed Merzoug	Prof.	Université de Tébessa
Examineur :	Azouz Mounir	MCA	Université Souk Ahras

إلى الوحيدة التي فعلت من أجل كل شيء، حتى لم يبقى للآخرين ما يقدمونه لي  
إلى البطلة التي لا زالت تقاوم تعب الحياة لأجلنا  
إلى العظيمة أمي

# Remerciements

*Soyons reconnaissants aux personnes qui nous donnent  
du bonheur ; elles sont les charmants jardiniers  
par qui nos âmes sont fleuries.*

**Marcel Proust**

Presque six ans se sont écoulés...

Interrogé dans le cadre d'une enquête consacrée au doctorat, un professeur témoignait : **“le doctorat, c'est surtout une question de résilience, de résistance et de survivance”**. Personnellement, je n'aurais pas survécu à cette aventure si je n'avais pu compter sur la main tendue et prête à me relever de mon entourage.

Avant tous, je remercie **Dieu** tout puissant qui m'a fournis la volonté de terminer ce travail de thèse de doctorat effectué au sein du Laboratoire de Chimie Appliquée et Technologie des Matériaux (LCATM) sous la direction de madame **Assia SID**, maître de conférence à l'université d'Oum El Bouaghi. Je tiens à remercier le professeur **Mustapha BOUHENGUEL** et le professeur **Ahcen BOUCHEMMA**, respectivement ancien et nouveau directeurs de laboratoire pour m'avoir accueillie dans leur laboratoire, bien que je ne sois pas un membre.

J'ai découvert la synthèse organique avec **Dr. Assia SID**, la passion qu'elle a pu me transmettre, son enthousiasme, la pédagogie et la rigueur dont elle fait preuve m'ont beaucoup apporté d'expériences de vie. Je la remercie sincèrement pour avoir suivi mon travail durant cette aventure, me laissait libre dans mes choix et avoir accepté de corriger ce manuscrit.

J'ai eu la chance (dans tous les sens du terme) d'avoir un directeur de thèse jeune, enthousiaste et passionné, toujours disponible pour venir voir une plaque ou répondre à une question. Elle m'a toujours remotivée dans les moments d'échecs et d'absence de résultats. Je ne voyais pas une chimiste mais un super spécialiste capable de me guider dans tous les cas. Merci d'avoir cru en moi et je n'oublierai jamais tout ce que vous avez fait pour moi. J'essaye de vous ressembler chaque jour un peu plus, et je ne vous remercierai jamais assez pour l'exemple que vous avez su être. Merci beaucoup.

**Je remercie également ;**

Monsieur **Abdelkrim HAZOURLI**, maître de conférences à l'Université d'Oum El Bouaghi, qui m'a honoré en acceptant d'être président de jury. Je tiens à lui témoigner ici ma respectueuse reconnaissance et ma profonde considération.

Monsieur **Mounir AZOUZZ**, maître de conférence à l'Université de Souk Ahras à qui j'exprime ma gratitude d'avoir accepté d'examiner ma thèse, et pour l'intérêt qu'il porte à notre travail.

Mes vifs remerciements vont à Monsieur **Merzoug BENAHMED**, Professeur à l'université de Tébessa, pour avoir accepté de faire partie de mon jury de thèse. Je vous connais Professeur depuis mes débuts dans le domaine de la chimie ; votre professionnalisme, votre simplicité, votre passion face à ce métier de chimiste m'ont convaincu et donné l'envie de

continuer avec un master puis un doctorat. J'apprécie toujours votre façon de discuter avec les étudiants au niveau professionnel mais également humain. Merci de me faire savoir que les plus grandes leçons ne sont pas tirées d'un livre mais d'un enseignant tel que vous. Vous êtes le professeur qui a réussi à m'inspirer, à me donner confiance en moi et en l'avenir mais aussi qui a réussi à me donner l'envie d'apprendre.

Il y a une personne que je lui serai reconnaissante tout au long de ma vie, Je ne peux pas lui remercier assez pour tout ce qu'il avait fait pour moi. Monsieur **Noureddine GHERRAF**, professeur à l'université d'Oum El Bouaghi, qui m'avait soutenu durant chaque moment de ma thèse, les heureux et les moins heureux (surtout les moments les plus durs que j'ai vécus), réussi à me remotiver à chaque fois que j'en ai eu besoin. Merci de me considérer comme quelqu'un de votre famille, pour la confiance accordée ! Votre optimisme, votre générosité, votre coups d'encouragement m'ont permis de tenir jusqu'au bout.

Je voudrais, en particulier, exprimer ma reconnaissance à Monsieur **Chawki BENSOUICI**, directeur de laboratoire de biochimie, Centre de Recherche en Biotechnologie CRBT-Constantine, pour m'avoir accueilli au sein de son laboratoire, réalisé une partie de ma thèse, et avec qui j'ai eu beaucoup de plaisir à travailler, pour son implication exceptionnelle dans ce travail, sa disponibilité, ses connaissances et ses discussions constructives dans le domaine de la biochimie.

Je voudrai aussi exprimer ma gratitude à toutes les personnes dont l'aide et l'enthousiasme ont permis l'avancement de ce travail, et en particulier le professeur **Paul MOSSET** qui a réalisé de nombreux spectres RMN à l'école de chimie à Rennes sans oublier les ingénieurs: madame **Nadia GHERRAF** et **Salem BAGHOU** qui m'ont servi de faire les analyses IR et UV/Visible.

A **Hajer** et **Soumia** (même longueur d'onde !!!!), pour cette si belle amitié, cette merveilleuse complicité, tous nos fous rires mais aussi parfois nos larmes, nos doutes et pour tous ces moments importants de vie partagés ensemble. Pour notre humour et les folles journées et soirées passées ensemble, nos séries, nos discussions et les milliards d'heures passées ensemble. Pour votre soutien, votre compréhension, votre écoute. Même à distance, nos chemins seront toujours liés. Merci pour ces six années merveilleuses et pour les soixante à venir ! Merci d'être vous et pour cette amitié sincère qui démontre que les plus grandes richesses sont humaines.

Je tiens à adresser ma profonde gratitude à Monsieur **Oday KHAMAYSA**, doctorant à l'université Larbi Ben Mhidi, pour ton cœur gros comme ça. Pour ton soutien, nos discussions interminables, nos échanges scientifiques, notre passion pour la chimie. Un grand merci pour ton écoute et tes encouragements. Sois assuré de mon amitié et ce, pour des années à venir.

**Enfin**, les mots les plus simples étant les plus forts, j'adresse toute mon affection à ma famille, qui m'a soutenu depuis le début de mes études en acceptant mes choix, et en m'encourageant pour chaque chose que j'ai entreprise. Ma famille qui a toujours été là pour moi : ma mère qui a fait tout son possible pour que je réussisse mes études et que je fasse ce qui me plaît. Mon père, mon frère et ma sœur, qui passent leur temps à m'encourager. Ma grand-mère, mes oncles, ma tante, mes cousins, mes cousines, qui donnent un sens pour moi à la famille, je les sais présents, compréhensifs et généreux de leur

affection et de leur temps. Merci pour tous les bons moments passés ensemble, pour les fous rires, les bons repas interminables.

*En conclusion*, je souhaite rapporter ici une petite citation que j'ai trouvée sur internet. Je trouve que cette citation correspond bien à certaines périodes de « mon expérience à travers le chemin de ma thèse » et c'est pourquoi j'ai choisi de l'ajouter à cette partie de Remerciements.

*Life is going to shovel dirt on you, all kinds of dirt. The trick to getting out of the well is to shake it off and take a step up. Each of our troubles is a stepping-stone. You can get out of the deepest wells just by not stopping, **never giving up!***

C'est pourquoi je tiens très sincèrement à dire **MERCI** à tous ceux qui ont contribué à l'aboutissement de ces travaux que ce soit par un soutien moral, technique, scientifique, financier, amical ou familial ; mais que finalement, je remercie aussi tous ceux qui ont semé des obstacles sur ce parcours car de les avoir franchis, m'a permis de grandir et de réellement savourer la récolte de mes efforts.

## Abréviations & Symboles utilisés

### A

**ABTS** : L'acide 2,2'-azinobis-(3-éthylbenzothiazoline-6-sulfonique)

**AChE** : Acétylcholine estérase.

**ANOVA** : Analyse de la variance (modèle Statistique)

**Ar** : Aryle.

**ASTM** : American Society for Testing and Materials

### B

**$\beta_a$**  : Coefficients de Tafel anodique

**$\beta_c$**  : Coefficients de Tafel cathodique

**BHA** : Hydroxyanisole butylé.

**BHT** : butyl-hydroxy-toluène.

### C

**CCM** : Chromatographie sur couche mince

**$C_{dl}$**  : Capacité de la double couche

**CEE** : Circuit Electrique équivalent

**CMI** : Concentration minimale inhibitrice.

**Conc.** : Concentration.

**CPE** : Élément à Phase Constant

**CUPRAC** : capacité antioxydante par réduction du cuivre

### D

**DMSO** : Diméthylsulfoxyde.

**DPPH** : 2,2-diphényl-1-picrylhydrazyle.

**DTNB** : l'acide 2-nitrobenzoïque

### E

**EI** : Efficacité inhibitrice

**ERO** : Espèces réactives oxygénées.

**E<sub>ocp</sub>** : Potentiel circuit ouvert

**éq.** : Équivalent.

**Et** : Ethyle.

### F

**FRAP** : Capacités réductrices ferriques d'antioxydants.

**FTIR** : Infra-rouge à transformée de Fourier.

**fs** : Femto second ( $10^{-15}$ s)

### G

**Gr**: Grade

### H

**HOMO** : Highest Occupied Molecular Orbital

**Hz** : Hertz.

### I

**IC<sub>50</sub>** : Concentration inhibitrice médiane.

**I. R** : Infra-rouge.

### L

**L-DOPA** : 3,4-dihydroxyphénylalanine

**LUMO** : Lowest Unoccupied Molecular Orbital

### M

**MA** : Maladie d'Alzheimer.

**Me** : Méthyle.

**MEB** : Microscope électronique à balayage

**MHA** : Mueller-Hinton-Agar.

### N

**NBT** : Nitro bleu tetrazolium

### P

**Ph** : Phényle

**ppm** : Partie par million.

**ps** : Pico second ( $10^{-12}$  s)

### R

**Rdt** : Rendement.

**RMN** : Résonance magnétique nucléaire

**Rf** : Rapport frontal.

### T

**T.fusion** : Température de fusion.

**THF** : Tétrahydrofurane.

**TMS** : Tétraméthylsilane (Me<sub>4</sub>Si).

### U

**UV** : Ultra violet

### X

**$\delta$** : Déplacement chimique

# Table des matières

Introduction générale.....	1
Références .....	3

## Partie I: Rappels bibliographiques

### Chapitre I: Synthèse et activité biologique de quelques dérivés pyrazoliniques

I. Introduction.....	7
II. Synthèse des pyrazolines .....	7
II. 1. Synthèse des pyrazolines par la réaction de $\alpha,\beta$ -énones avec phényl hydrazine .....	7
II. 2. Synthèse des pyrazolines par la réaction de $\alpha,\beta$ -énones avec des hydrazines .....	10
II. 2. 1. Préparation de 2-pyrazolines par la réaction des aldéhydes $\alpha,\beta$ -insaturés avec des hydrazines .....	10
II. 2. 2. Préparation de 2-pyrazolines par la réaction des cétones $\alpha,\beta$ -insaturées avec des hydrazines .....	11
II. 3. Synthèse des pyrazolines par la réaction des cétones $\alpha,\beta$ -insaturées avec le diazométhane .....	13
III. Un aperçu sur l'activité pharmacologique des dérivés de pyrazoline.....	16
VI. Conclusion .....	24
V. Références .....	25

### Chapitre II: Inhibiteurs de corrosion

I. Introduction.....	31
II. La corrosion des aciers au carbone.....	31
II. 1. Définitions .....	31
II. 2. Origine de différents types de corrosion.....	32
II. 3. Réaction de corrosion .....	32
II. 4. Les types de corrosion .....	33
II. 5. Facteurs de la corrosion .....	40
III. Les inhibiteurs de corrosion .....	41
III. 1. Définitions et propriétés .....	41
III. 2. Classement d'inhibiteurs .....	42
III. 2. 1. Nature des molécules de l'inhibiteur .....	42
III. 2. 2. Mécanisme d'action électrochimique.....	43
III. 2. 3. Mode d'action interfaciale.....	44
III. 2. 3. 1. Adsorption des molécules inhibitrices sur la surface .....	44
III. 2. 3. 2. Formation d'un film intégrant les produits de dissolution du substrat .....	45

III. 3. Comportements des inhibiteurs organiques en milieu acide .....	45
III. 4. Isotherme d'adsorption.....	46
IV. Mise au point bibliographique sur des hétérocycles et composés azotés utilisés comme inhibiteurs de corrosion en milieu acide .....	<b>48</b>
V. Références .....	<b>61</b>

## **Partie II: Travail personnel**

### **Chapitre I: Synthèse de quelques dérivés pyrazoliniques**

I. Synthèse des dérivés pyrazoliniques.....	<b>71</b>
I. 1. Synthèse de 1-formyl- 3-phényl-5-aryl-2-pyrazolines (39a et 39b).....	71
I. 2. Synthèse de 5- aryl -3-(2- naphtalényl) -2-pyrazoline (42g-42j) .....	72
I. 3. Synthèse de 5,5'-(1,4-phénylène) bis (3-phényl-4,5-dihydro-1H-pyrazole-1-carbaldéhyde) (45l) .	72
II. Caractéristiques .....	<b>73</b>
II. 1. Caractéristiques des chalcones 'Etape 01' .....	73
II. 2. Caractéristiques des pyrazolines 'Etape02' .....	75
II. 3. Caractéristiques physico-chimiques des composés synthétisés.....	76
III. Caractéristiques spectroscopiques.....	<b>77</b>
III. 1. Caractéristiques spectroscopiques des chalcones .....	77
III. 2. Caractéristiques spectroscopiques des pyrazolines .....	78
IV. Conclusion .....	<b>81</b>
V. Protocoles expérimentaux .....	<b>82</b>
V. 1. Préparation des cétones $\alpha,\beta$ -insaturées .....	82
V. 1. 1. Préparation des dérivés chalconiques 38a et 38b .....	82
V. 1. 2. Préparation des dérivés chalconiques (41c-41f).....	83
V. 1. 3. Préparation de la bis-chalcone (44k) .....	85
V. 2. Préparation des dérivés pyrazoliniques .....	86
V. 2. 1. Préparation de 1-formyl- 3-phényl-5-aryl-2-pyrazolines 39a et 39b.....	86
V. 2. 2. Préparation de 5- aryl -3-(2- naphtalényl) -2-pyrazoline (42g-42j).....	88
V. 2. 3. Préparation de bis-pyrazoline (45l) .....	90
V. 3. Présentation de quelques spectres.....	92

### **Chapitre II: Evaluation biologique**

I. Introduction.....	<b>100</b>
II. Evaluation de l'activité antibactérienne .....	<b>100</b>
II. 1. Les bactéries .....	100

II. 2. Les différentes méthodes d'évaluation de l'activité antibactérienne .....	101
II. 2. 1. Méthode de dilution en milieu liquide .....	101
II. 2. 2. Méthode de dilution en milieu gélosé.....	101
II. 2. 3. Méthode E-test.....	101
II. 2. 4. Méthode d'évaluer l'effet bactéricide.....	101
II. 2. 5. Méthode d'évaluer la CMI.....	101
III. Evaluation de l'activité antioxydante.....	<b>102</b>
IV. Evaluation de l'activité anti-acétylcholinestérase.....	<b>104</b>
IV. 1. Introduction.....	104
IV. 2. Evaluation de l'activité anti-acholinestérase.....	105
V. Evaluation de l'activité anti- Tyrosinase.....	<b>105</b>
V. 1. La maladie d'hyperpigmentation.....	105
V. 2. La mélanine .....	105
V. 3. La biosynthèse de mélanine.....	105
V. 4. La tyrosinase.....	106
VI. Résultats et discussions.....	<b>107</b>
VI. 1. L'évaluation de l'activité antibactérienne .....	107
VI. 2. Evaluation de l'activité antioxydante.....	108
VI. 2. 1. Activité anti-radicalaire au DPPH.....	108
VI. 2. 2. Test de la capacité antioxydante par réduction du cuivre (CUPRAC).....	110
VI. 2. 3. Activité anti-radicalaire pour le radical ABTS <sup>•+</sup> .....	111
VI. 2. 4. Piégeage du radical superoxyde par la méthode DMSO-alcalin .....	112
VI. 3. Les activités inhibitrices des enzymes .....	<b>113</b>
VI. 3. 1. Evaluation de l'activité anti-acétylcholinestérase .....	114
VII. 3. 2. Evaluation de l'activité anti-tyrosinase.....	114
VII. Conclusion.....	<b>115</b>
VIII. Protocoles expérimentaux .....	<b>116</b>
VIII. 1. Activité antibactérienne.....	116
VIII. 1. 1. Micro-organismes étudiés.....	116
VIII. 1. 2. Préparation des suspensions de micro-organismes et ensemencement.....	117
VIII. 1. 3. Méthode des disques.....	117
VIII. 2. Activité antioxydante.....	118
VIII. 2. 1. Lecteur de microplaque .....	118

VIII. 2. 2. Les antioxydants standards .....	119
VIII. 2. 3. Activité anti-radicalaire au DPPH: .....	119
VIII. 2. 4. Activité du piégeage de l'ABTS.....	120
VIII. 2. 5. Test de la capacité antioxydante par réduction du cuivre (CUPRAC) .....	121
VIII. 2. 6. Piégeage de radical superoxyde par la méthode DMSO-alcalin ».....	122
VIII. 3. Les activités inhibitrices des enzymes .....	123
VIII. 3. 1. Evaluation de l'activité anti-acétylcholinestérase .....	123
VIII. 3. 2. Evaluation de l'activité anti-tyrosinase .....	123
VIII. 4. Analyses statistiques.....	124
<b>IX. Références .....</b>	<b>125</b>

### **Chapitre III: Etude de l'effet d'inhibition de corrosion**

<b>I. Introduction.....</b>	<b>129</b>
<b>II. Evaluation théorique de l'efficacité d'inhibition de corrosion de deux dérivés pyrazolinique préparés .....</b>	<b>129</b>
II. 1. Les énergies des orbitales moléculaires HOMO et LUMO .....	130
II. 2. Réactivité locale.....	133
II. 3. Adsorption des molécules (39a) et (39b) sur une surface Fe(110) « Simulation par la dynamique moléculaire » .....	134
II. 4. Conclusion .....	136
<b>III. Etude du pouvoir inhibiteur du bis-pyrazoline (45I) sur la corrosion de l'acier A283, dans un milieu 1M HCl. ....</b>	<b>137</b>
III. 1. Etude gravimétrique .....	137
III. 1. 1. Influence de la concentration d'inhibiteur sur la vitesse de corrosion .....	138
III. 1. 2. L'influence de la température sur la vitesse de corrosion et les paramètres thermodynamique .....	139
III. 1. 3. Isothermes d'adsorptions.....	142
III. 2. Etude électrochimique .....	144
III. 2. 1. Les courbes de polarisation .....	144
III. 2. 2. La spectroscopie d'impédance électrochimique.....	146
III. 3. Caractérisation de la surface par microscopie électronique à balayage (MEB) .....	149
III. 4. Corrélation entre la structure moléculaire et l'activité inhibitrice.....	150
III. 4. 1. Les énergies des orbitales moléculaires HOMO et LUMO.....	150
III. 4. 3. Adsorption de la molécule (45I) sur une surface Fe (110) « Simulation par la dynamique moléculaire » .....	151

III. 4. 4. Fonction de distribution radiale.....	153
III. 5. Conclusion.....	154
<b>VI. Techniques expérimentales.....</b>	<b>155</b>
VI. 1. Méthodes expérimentales.....	155
VI. 1. 1. Gravimétrie (perte de poids) : .....	155
VI. 1. 2. Techniques électrochimiques .....	155
VI. 1. 3. Méthodes quantiques.....	160
VI. 2. Conditions expérimentales et computationnelles.....	160
VI. 2. 1. Conditions computationnelles .....	160
VI. 2. 2. Conditions expérimentales .....	161
VI. 2. 2. 1. Matériau .....	161
VI. 2. 2. 2. Electrolyte .....	161
VI. 2. 2. 3. Techniques expérimentales .....	162
<b>V. Références .....</b>	<b>163</b>
<b>Conclusion et perspectives .....</b>	<b>168</b>

# Liste des figures

## Partie I- Chapitre II

<b>Figure II. 1.</b> Corrosion généralisée.....	36
<b>Figure II. 2.</b> Corrosion par piqure.....	37
<b>Figure II. 3.</b> Structure métallurgique touchée par la corrosion inter-granulaire.....	37
<b>Figure II. 4.</b> Corrosion par crevasse entre plaque tubulaire et tubes d'échangeur.....	38
<b>Figure II. 5.</b> Corrosion galvanique des chicanes en acier de l'échangeur (Tubes en alliage de titanium).....	39
<b>Figure II. 6.</b> Corrosion par érosion.....	40
<b>Figure II. 7.</b> Corrosion sous contrainte d'un tube en acier inoxydable.....	41
<b>Figure II. 8.</b> Propriétés des inhibiteurs.....	42
<b>Figure II. 2.</b> Mode d'action électrochimique des inhibiteurs.....	44
<b>Figure II. 3.</b> Schéma descriptif de l'adsorption physique.....	45
<b>Figure II. 4.</b> Adsorption d'un inhibiteur organique sur une surface métallique en milieu aqueux .....	46

## Partie II- Chapitre II

<b>Figure II . 1.</b> Principaux composés naturels (ou synthétisés) possédant des propriétés antioxydantes....	104
<b>Figure II . 2.</b> Molécules Sélectionnées Pour L'évaluation biologique. ....	106
<b>Figure II . 3.</b> Résultats de l'activité antibactérienne.....	107
<b>Figure II . 4.</b> Valeurs des IC <sub>50</sub> pour l'activité antiradicalaire DPPH des échantillons étudié exprimés en µg / ml classer en ordre croissant. ....	109
<b>Figure II . 5.</b> Valeurs des CI <sub>50</sub> pour l'activité CUPRAC des échantillons étudié exprimés en µg / ml classer en ordre croissant. ....	110
<b>Figure II . 6.</b> Valeurs des CI <sub>50</sub> pour l'activité ABTS <sup>+</sup> des échantillons étudié exprimés en µg / ml classer en ordre croissant.....	111
<b>Figure II . 7.</b> Valeurs des CI <sub>50</sub> pour la capacité de piégeage le radicale superoxide des échantillons étudié exprimés en µg / ml classer en ordre croissant. ....	113
<b>Figure II . 8.</b> CI <sub>50</sub> pour l'activité inhibitrice de l'acétylcholinestérase. ....	114
<b>Figure II . 9.</b> IC <sub>50</sub> pour l'activité inhibitrice de tyrosinase des composés étudiés exprimés en µg/ml .....	115
<b>Figure II . 10.</b> Technique d'ensemencement dans les boîtes de Pétri. ....	118
<b>Figure II . 11.</b> Protocole de détermination de la zone d'inhibition en milieu solide (par disques). ....	118
<b>Figure II . 12.</b> Quelques antioxydants synthétiques .....	119
<b>Figure II . 13.</b> Structure chimique du radical DPPH <sup>•</sup> et de sa forme réduite. ....	120
<b>Figure II . 14.</b> Oxydation de l'ABTS par le persulfate de potassium et génération de ABTS <sup>+</sup> .....	121
<b>Figure II . 15.</b> Réduction du complexe chromogène de Cu <sup>+2</sup> -Nc.....	122

## Partie II- Chapitre III

<b>Figure III. 1.</b> Structures moléculaire des inhibiteurs étudiés. ....	130
--	-----

<b>Figure III. 2.</b> Les orbitales frontières HOMO et LUMO des molécules d'inhibiteur. ....	131
<b>Figure III. 3.</b> Courbes d'équilibre d'énergie et température obtenues à l'aide de la simulation MD pour les molécules <b>39a</b> et <b>39b</b> . ....	135
<b>Figure III. 4.</b> Configurations d'adsorption à l'équilibre des inhibiteurs étudiés à la surface de Fe (1 1 0) dans une solution aqueuse (vues de dessus et de côté).....	136
<b>Figure III. 5.</b> Structure moléculaire d'inhibiteur testé. ....	137
<b>Figure III. 6.</b> Variation de la vitesse de corrosion et l'évolution de l'efficacité inhibitrice de l'acier A283 en fonction de la concentration de <b>45I</b> en milieu HCl 1M à 298K. ....	139
<b>Figure III. 7.</b> Variation de la vitesse de corrosion de l'acier dans 1M HCl sans et avec l'addition de 400 ppm de <b>45I</b> à différentes températures.....	140
<b>Figure III. 8.</b> Droites d'Arrhenius calculées à partir de la vitesse corrosion de l'acier en absence et en présence de la concentration optimale de 45I.....	142
<b>Figure III. 9.</b> Isotherme d'adsorption de bis-pyrazoline sur la surface de l'acier A283 Gr-C dans la solution à 1M HCl. ....	144
<b>Figure III. 10.</b> Courbes de polarisation de l'acier A283 dans 1M HCl à différentes concentrations d'inhibiteur (45I) à 25°C. ....	145
<b>Figure III. 11.</b> Diagrammes de Nyquist de l'acier A283 dans HCl 1M à différentes concentrations de l'inhibiteur 45I à 25°C.....	147
<b>Figure III. 12.</b> Circuit équivalent à interface électrochimique: Acier /HCl 1M + 45I .....	148
<b>Figure III. 13.</b> Micrographies (MEB) de la surface du l'acier A283 dans 1M HCl après 24h d'immersion : (a) sans inhibiteur ; (b) en présence de 400 ppm de 45I.....	149
<b>Figure III. 14.</b> Répartition de la densité HOMO et LUMO de l'inhibiteur 45I.....	150
<b>Figure III. 15.</b> Evolution de l'énergie totale (a) et de la température (b) du système au cours du temps. ....	152
<b>Figure III. 16.</b> Configurations d'adsorption à l'équilibre de l'inhibiteur étudié à la surface de Fe (1 1 0) dans une solution aqueuse (vues de dessus 'a' et de côté 'b').....	153
<b>Figure III. 17.</b> Fonction de distribution radiale de O, N et C de la molécule 45I à la surface de Fe (110) en solution aqueuse. ....	153
<b>Figure III. 18.</b> Détermination des paramètres électrochimiques à partir des droites de Tafel.....	141
<b>Figure III. 19.</b> Perturbation d'un système électrochimique non linéaire à $E_{corr}$ avec $I_0=0$ .....	142
<b>Figure III. 20.</b> Représentation de l'impédance électrochimique en coordonnées de Nyquist (a) et de Bode (b).....	142
<b>Figure III. 21.</b> Diagramme de Nyquist de l'impédance électrochimique, et son circuit électrique équivalent.....	143
<b>Figure III. 22.</b> Diagramme de Nyquist : (A) cas idéal ; (B) spectre expérimental et son circuit électrique équivalent.....	144

# Liste des tableaux

## Partie I- Chapitre I

<b>Tableau I. 1.</b> Quelques exemples de 2-pyrazolines ayant des activités pharmacologiques.....	17
---	----

## Partie I- Chapitre II

<b>Tableau II. 1.</b> Facteurs de la corrosion.....	41
---	----

## Partie II- Chapitre I

<b>Tableau I. 1.</b> Caractéristiques physico-chimiques des composés synthétisés.....	64
---	----

## Partie II- Chapitre II

<b>Tableau II. 1.</b> Inhibition du radical DPPH par quelques dérivés pyrazoliniques.....	92
<b>Tableau II. 2.</b> Inhibition du CUPRAC par quelques dérivés pyrazoliniques.....	94
<b>Tableau II. 3.</b> Inhibition du radical ABTS <sup>+</sup> par quelques dérivés pyrazoliniques.....	95
<b>Tableau II. 4.</b> Piégeage de radical superoxyde par quelques dérivés pyrazoliniques.....	96

## Partie II- Chapitre III

<b>Tableau III. 1.</b> Les paramètres quantiques calculés pour les inhibiteurs (39a) et (39b) .....	131
<b>Tableau III. 2.</b> Valeurs des indices de Fukui $f_k^-$ et $f_k^+$ des molécules (39a) et (39b).....	134
<b>Tableau III. 3.</b> Énergies d'interaction entre les inhibiteurs et la surface de Fe (110) en phase aqueuse (kJ / mol). .....	135
<b>Tableau III. 4.</b> Vitesses de corrosion et efficacités inhibitrices de différentes concentrations de 451 à la corrosion de l'acier dans HCl 1M à 298K.....	138
<b>Tableau III. 5.</b> Paramètres de perte de poids pour la corrosion de l'acier dans 1 M HCl en absence et en présence de 400 ppm de 451 à différentes températures. ....	140
<b>Tableau III. 6.</b> Paramètres thermodynamiques de l'acier A283 dans 1M HCl en l'absence et en présence de 400 ppm de 451. ....	141
<b>Tableau III. 7.</b> Paramètres d'adsorption de bis-pyrazoline (451) dans 1M HCl.....	144
<b>Tableau III. 8.</b> Les paramètres électrochimiques et l'efficacité inhibitrice de la corrosion de l'acier A283 dans 1M HCl avant et après addition de différentes concentrations de bis-pyrazoline à 25°C.....	146
<b>Tableau III. 9.</b> Efficacités inhibitrices calculées et paramètres électrochimiques déduits du circuit électrique du cuivre dans HCl 1M en absence et en présence de 451. ....	148
<b>Tableau III. 10.</b> Les paramètres quantiques calculés pour l'inhibiteur testé .....	150

<b>Tableau III. 11.</b> La géométrie optimisée et les valeurs des indices de Fukui $f_k^-$ et $f_k^+$ calculée de la molécule 451 .....	151
<b>Tableau III. 12.</b> Énergies d'interaction entre l'inhibiteur 451 et la surface de Fe (110) en phase aqueuse (kJ / mol). .....	152
<b>Tableau III. 13.</b> Composition chimique de l'acier A283 Gr-C .....	161

# *Introduction générale*

*La science consiste à passer  
d'un étonnement à un autre.*

**Aristote**

## **Introduction générale**

La synthèse organique est certainement le domaine clé de la chimie organique, et le plus envoûtant par ses perspectives sans fin de création. Son nom est en fait équivoque aujourd'hui, car si le but ultime est de créer une molécule organique, la démarche implique toutes les facettes de la chimie : théorique, physique, analytique, inorganique... Toutes concourent à l'élaboration d'un enchaînement carbone-carbone, fonctionnalisé, avec toutes les géométries locales souhaitées par l'artiste. Nombreux maîtres en la matière (Woodward en particulier) ont insisté sur l'aspect artistique de cette science qui, à côté de la rigueur scientifique, implique une grande qualité d'observation, d'adresse expérimentale (le tour de main...), et d'intuition dans les choix à opérer entre de multiples possibilités. La synthèse assistée par ordinateur tente, non pas de plagier, mais d'aider ce choix.

*L'Actualité Chimique* a pour but de montrer, sur un nombre limité d'exemples, combien la « synthèse » est toujours en pleine évolution comme elle l'était après la deuxième guerre mondiale, mais selon des axes qui ont été profondément modifiés : par exemple, l'emploi de nouveaux solvants et milieux réactionnels, de supports solides menant à la chimie combinatoire, le développement exponentiel des organométalliques, la catalyse homogène, en particulier énantiosélective, l'élaboration d'auxiliaires chiraux, l'accès aux matériaux conducteurs, la synthèse ou l'hémisynthèse de médicaments qui ont évolué de façon prédominante. La synergie entre physiciens ou biologistes et « gens de synthèse » est le moteur le plus efficace de cette évolution.

Aujourd'hui, la nécessité aux nouveaux produits organiques fonctionnalisés à visés thérapeutique et industrielle a obligé de confronter ces domaines par le passage aux applications effectives par les études théoriques et expérimentales des activités biologiques et environnementales de ces produits synthétisés.

Les composés hétérocycliques sont largement répandus dans la nature et sont essentiels à la vie, vu leur rôle vital qu'ils jouent dans le métabolisme de toutes les cellules vivantes. La majorité

des produits pharmaceutiques qui imitent les produits naturels avec des activités biologiques sont des hétérocycles. Les composés hétérocycliques azotés occupent une place de choix en chimie hétérocyclique grâce à leurs applications précieuses telles que produits agrochimiques, produits vétérinaires, colorants et pigments, agents fluorescents, antioxydants et additifs alimentaires, inhibiteurs de corrosion, intermédiaires en synthèse organique, conducteurs organiques...ect.

La mise en évidence des activités, très variées, de la majorité de ces molécules, encourage les chercheurs à synthétiser de nouvelles séries de produits hétérocycliques contenant au moins un atome d'azote.

En particulier, la pyrazoline est parmi les plus anciens systèmes hétérocycliques importants dont la chimie de synthèse n'a cessé d'évoluer depuis des siècles, non seulement en raison de leur abondance (facilité de synthèse) et de leur extraordinaire diversité, mais surtout en raison de leur utilité aussi bien dans le domaine biologique, médicinal et thérapeutique (vitamines, hormones, antibiotiques, etc), que dans le secteur industriel et technologique (inhibiteurs de corrosion, colorants, agents stabilisants, pesticides, herbicides, etc).

La chimie des pyrazolines a contribué concrètement à l'avancement des recherches dans la microbiologie par la découverte de plusieurs agents antibactériens, ou/et antifongiques [1-3]. Certains chercheurs ont pu découvrir une multitude d'activités biologiques chez une seule molécule. Par exemple certains dérivés de pyrazoline peuvent avoir à la fois des activités antibactérienne, antifongique et activité antituberculeuse [4]. D'autres possèdent des activités à la fois anti-inflammatoire chronique, anti-inflammatoire aiguë, activité analgésique, et activité ulcérogène [5].

Dans le domaine de l'industrie chimique, les pyrazolines et leurs dérivés présentent des propriétés inhibitrices intéressantes contre la corrosion des aciers [6-8].

Vu la richesse de la chimie des pyrazolines et la diversité de leurs applications, nous nous sommes intéressés dans le présent travail à préparer quelques dérivés pyrazoliniques, qui feront l'objet de tests biologiques et de test de l'inhibition de corrosion. Ce manuscrit est subdivisé en deux parties :

La première partie est un rappel bibliographique et se présentera en deux chapitres :

- **Le premier chapitre** est un rappel bibliographique qui rapporte les différentes voies de synthèse de 2-pyrazolines, ainsi qu'un aperçu sur leurs activités biologiques.
- **Le deuxième chapitre** est consacré à une mise au point bibliographique sur la corrosion et la protection par les inhibiteurs hétérocycliques, ainsi qu'une mise au point spécifique sur l'utilisation des hétérocycles azotés comme inhibiteurs de corrosion des aciers en milieu acide.

Les résultats obtenus sont exposés et discutés dans une deuxième partie comprenant trois chapitres :

- **le premier chapitre** décrira la synthèse et la caractérisation de quelques dérivés pyrazoliniques à partir des cétones  $\alpha,\beta$  insaturées.
- **Le deuxième chapitre** de cette partie sera consacré à l'évaluation de l'activité biologique (antibactérienne, antioxydante, anticholinestérase et tyrosinase) de quelques dérivés pyrazoliniques préparés.

Nous aborderons dans

- **le dernier chapitre** l'étude des propriétés inhibitrices d'une nouvelle bis-pyrazoline synthétisée contre la corrosion de l'acier A283 dans un milieu acide, ainsi qu'une étude théorique dans le même contexte sur l'efficacité inhibitrice de corrosion de deux autres dérivés pyrazoliniques préparés.

**Enfin**, une conclusion générale et perspectives.

## Références

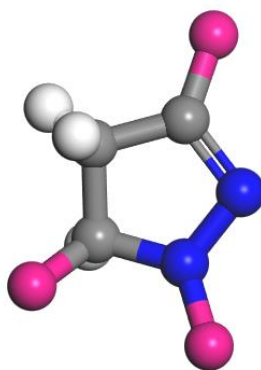
1. Sid, A., Ziani, N., Demmen-Debbih, O., Mokhtari, M., and Lamara, K. *European Journal of Chemistry*, 2013, vol. 4, no. 3, pp. 268-271.

2. Rani, M., Yusuf, M., Khan, S. A., Sahota, P., and Pandove, G. *Arabian Journal of Chemistry*, 2015, vol. 8, no. 2, pp. 174-180.
3. Solankee, A., and Prajapati, Y. *Rasayan J. Chem*, 2009, vol. 2, pp. 23-27.
4. Ahmad, A., Husain, A., Khan, S. A., Mujeeb, M., and Bhandari, A. *Journal of Saudi Chemical Society*, 2016, vol. 20, no. 5, pp. 577-584.
5. Khode, S., Maddi, V., Aragade, P., Palkar, M., Ronad, P. K., Mamledesai, S., Thippeswamy, A., and Satyanarayana, D. *European journal of medicinal chemistry*, 2009, vol. 44, no. 4, pp. 1682-1688.
6. Hmamou, D. B., Salghi, R., Zarrouk, A., Zarrok, H., Touzani, R., Hammouti, B., and El Assyry, A. *Journal of environmental chemical engineering*, 2015, vol. 3, no. 3, pp. 2031-2041.
7. Chadli, R., Elazouzi, M., Khelladi, I., Elhourri, A., Elmsellem, H., Aouniti, A., Mulengi, J., and Hammouti, B. *Portugaliae Electrochimica Acta*, 2017, vol. 35, no. 2, pp. 65-80.
8. Ouchrif, A., Zegmout, M., Hammouti, B., El-Kadiri, S., and Ramdani, A. *Applied Surface Science*, 2005, vol. 252, no. 2, pp. 339-344.

*Partie I*  
*Rappels bibliographiques*

# *Chapitre I*

*Synthèse et activité biologique de quelques  
dérivés pyrazoliniques*



*L'imagination est plus importante  
que la connaissance.*

**Albert Einstein**

## I. Introduction

Les pyrazolines constituent une classe importante de composés hétérocycliques azotés présentant diverses applications dans différents domaines : que ce soit en pharmacologie [1-5], en agrochimie [6-8], ou encore en industrie comme inhibiteurs de corrosion [9-11]. Ainsi plusieurs méthodes de synthèse ont été décrites dans la littérature.

Fischer et Knövenagel [12] ont réussi à produire un dérivé pyrazolinique pour la première fois à la fin du XIXe siècle par la réaction de l'acroléine avec la phénylhydrazine mais sa structure a été confirmée plus tard par Auwers et ses collaborateurs [13,14]. Au cours du dernier siècle, plusieurs recherches ont rapporté la synthèse de 2-pyrazolines par la réaction d' $\alpha$ ,  $\beta$ -énones avec des hydrazines. Cette procédure simple et pratique reste l'une des méthodes les plus répandues pour la préparation des 2-pyrazolines.

Suite à ces recherches, une autre découverte a été établie ; il s'agit de la réaction de diazoalkanes avec des acides carboxyliques  $\alpha$ , $\beta$ -insaturés [15-18] et  $\alpha$ , $\beta$ -énones [19,20] dans le début du XXème siècle. Surtout que, le diazométhane une des sources d'azote a rendu possible la préparation de nombreuse 1-pyrazolines qui pourraient être ensuite converties en 2-pyrazolines (isomères correspondants) ou cyclopropanes par déazotation [21,22].

Nous présentons dans ce chapitre les méthodes de synthèse et les propriétés biologiques de systèmes hétérocycliques dérivés de la pyrazoline.

## II. Synthèse des pyrazolines

### II. 1. Synthèse des pyrazolines par la réaction de $\alpha$ , $\beta$ -énones avec phényl hydrazine

La méthode la plus utilisée pour la synthèse des pyrazolines est la condensation des différentes chalcones avec l'hydrazine et la phénylhydrazine...etc

La synthèse des 2-pyrazolines est facile par le traitement des composés carbonylés  $\alpha$ , $\beta$ -insaturés avec l'hydrazine, en milieu basique ou acide. Notant que la formation de l'hydrozone comme composés intermédiaires, suivie d'une cyclisation en 2-pyrazolines en présence d'un réactif de cyclisation, comme l'éthanol ou l'acide acétique.

Le simple exemple est la réaction de prop-2-ène-al, avec la phénylhydrazine comme suit (**Schéma. 1**) :

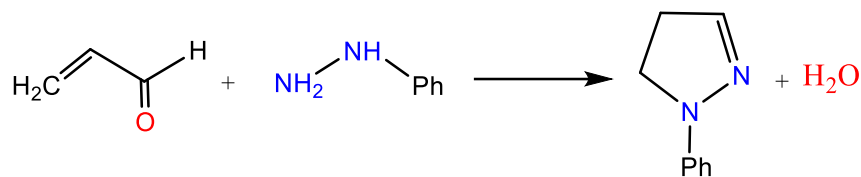


Schéma. 1

Behrooz et coll [23] ont synthétisé les 2-pyrazolines 1,3,5-trisubstituées (**schéma. 2**) par cyclisation de la phénylhydrazine avec des cétones  $\alpha$ ,  $\beta$ -insaturées en utilisant l'acide méthanoïque (acide formique) comme catalyseur.

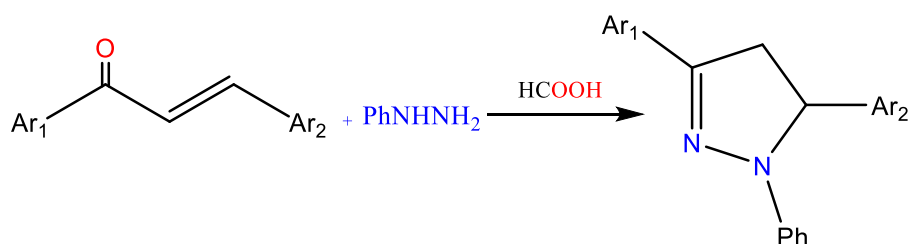


Schéma. 2

Ragini et coll [24] ont décrit une procédure efficace et pratique pour la synthèse des 2-pyrazolines par cyclisation des chalcones et la phénylhydrazine dans l'acide acétique glacial sous irradiation ultrasonique (**schéma. 3**). L'avantage de cette méthode est que la réaction est plus douce, des rendements plus élevés et des temps de réaction plus courts.

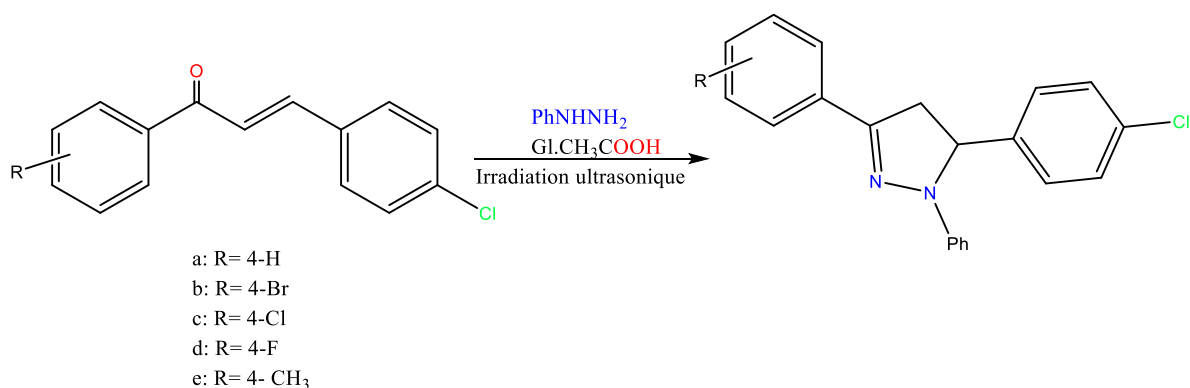


Schéma. 3

Razieh et coll [25] ont synthétisé une nouvelle série de 1,3,5-triaryl-2-pyrazolines en utilisant H<sub>3</sub>PW<sub>12</sub>O<sub>40</sub> (acide phosphotungstique), en tant que catalyseur écologique, peu coûteux et efficace. (**Schéma. 4**).

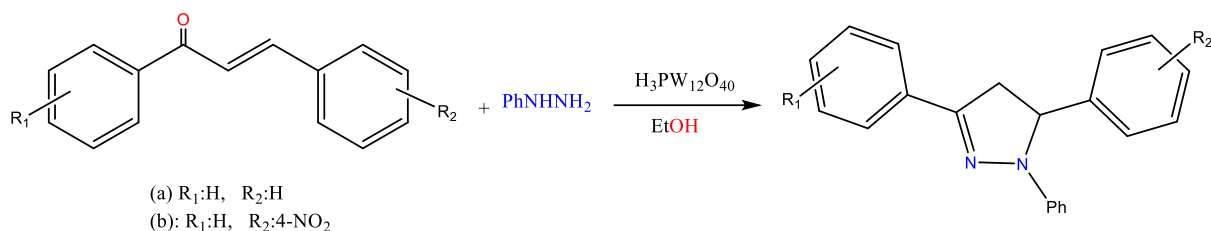


Schéma. 4

La condensation aldolique des dérivés de 1-acétylnaphtalène avec des dérivés de 1-naphtaldéhyde en présence de l'éthanol et une solution de NaOH donne les chalcones (**1**). Ces dernières peuvent réagir avec l'hydrazine (**2**) pour donner 3,5-dinaphtalène-1-phényl-2-pyrazolines correspondantes (**3**) [26] (Schéma. 5).

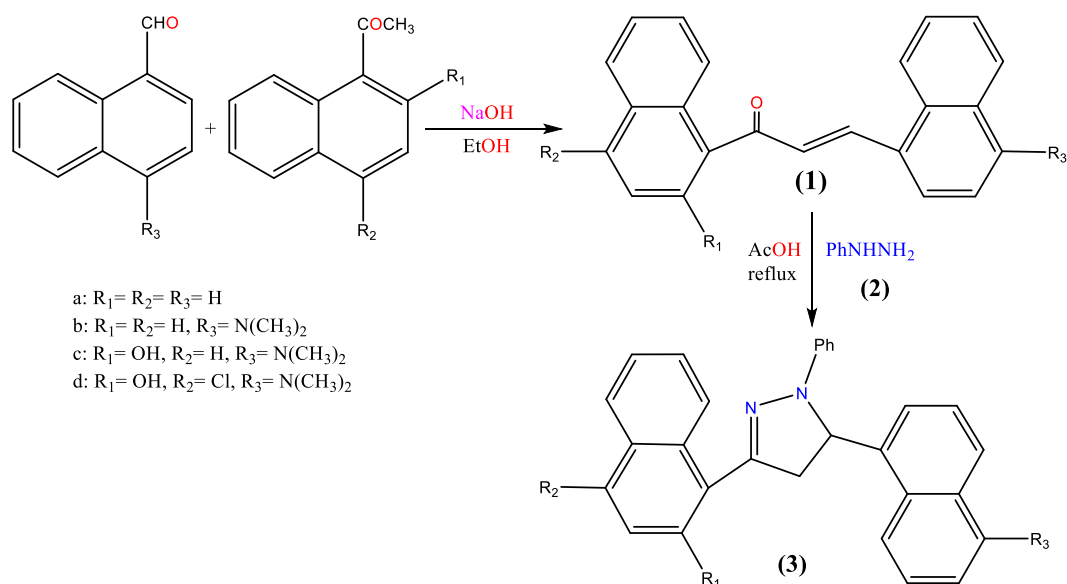


Schéma. 5

Les 2-pyrazolines (**5**) peuvent être synthétisées par la réaction de dérivés d'hydrazine avec la chalcone (**4**). Ces dernières sont préparées par la condensation de 2-acétylnaphtalène avec le benzaldéhyde. (Schéma. 6) [27].

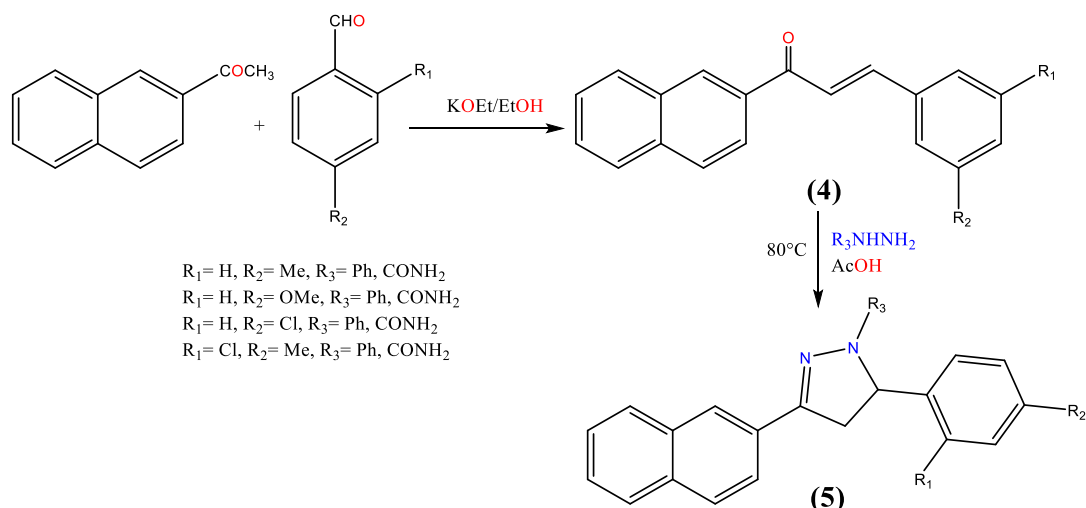


Schéma. 6

La cyclisation des dérivés de l'hydrazone (6) avec l'hydrazine ou la phénylhydrazine dans l'éthanol à ébullition conduit à la formation des dérivés pyrazoliné 5-ones (7) (Schéma. 7) [27].

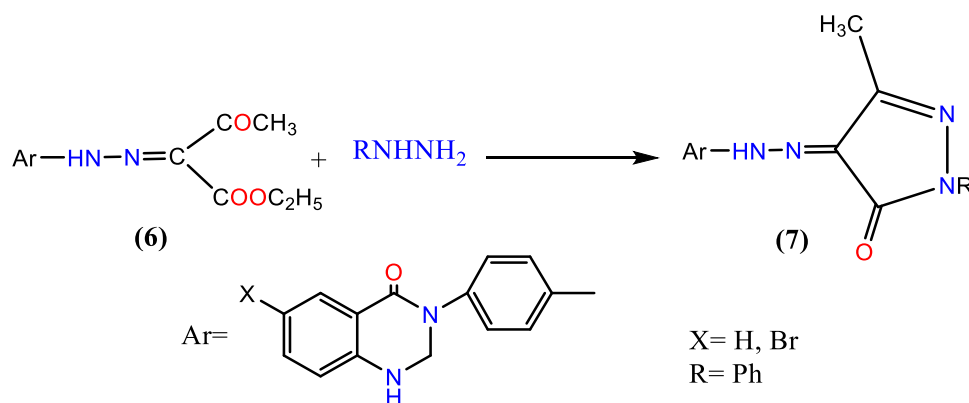


Schéma. 7

## II. 2. Synthèse des pyrazolines par la réaction de $\alpha,\beta$ -étones avec des hydrazines

### II. 2. 1. Préparation de 2-pyrazolines par la réaction des aldéhydes $\alpha,\beta$ -insaturés avec des hydrazines

La réaction des aldéhydes  $\alpha,\beta$ -insaturés (9) avec des dérivés d'hydrazine donnent les hydrazones (10) [12,13,28,29] qui seront transformées en 2-pyrazolines (11) par le traitement en milieu acide (Schéma. 8). Cette dernière étape est mise-sous contrôle de la solubilité, la stéréochimie et la distribution des électrons des hydrazones.

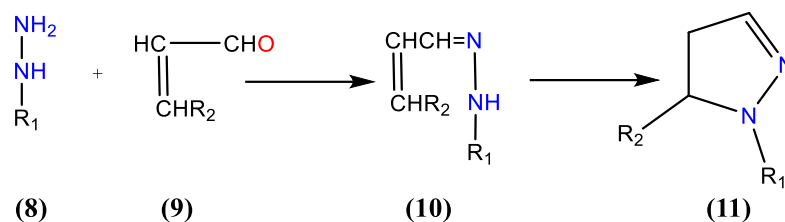


Schéma. 8

## II. 2. 2. Préparation de 2-pyrazolines par la réaction des cétones $\alpha,\beta$ -insaturées avec des hydrazines

La synthèse la plus répandue de 2-pyrazolines (13) est basée sur la réaction de cétones  $\alpha,\beta$ -insaturées (12) avec des hydrazines (8), sous diverses conditions de réaction (Schéma. 9).

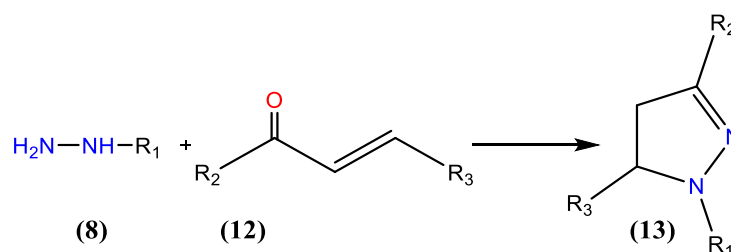


Schéma. 9

La réaction de ces deux composés (8) et (12) en milieu acétique, avec ou sans l'isolement de l'hydrazone intermédiaire est une procédure efficace couramment utilisée pour préparer les 2-pyrazolines (13) avec des rendements élevés [30-37]. Également, les hydrazines et les cétones  $\alpha,\beta$ -insaturées ont été mises à réagir dans une solution chaude d'alcool [28,38,39] ou dans un mélange du benzène avec de l'éthanol. Les 2-pyrazolines peuvent aussi être préparées à partir de la réaction de cétones  $\alpha,\beta$ -insaturées avec la phénylhydrazine à reflux en milieu de pyridine [40].

Le mécanisme de ces réactions a été étudié également sous différentes conditions. Sur la base de nombreux résultats expérimentaux, il est constaté que la réaction des cétones (12) et les hydrazines (8) en milieu acide conduit aux 2-pyrazolines via les hydrazones comme intermédiaires [41-45]. Toutefois, en présence de pipéridine, l'addition de Michael a eu lieu donnant des hydrazones (14) et des hydrazinocétones (15) (Schéma. 10) [46].

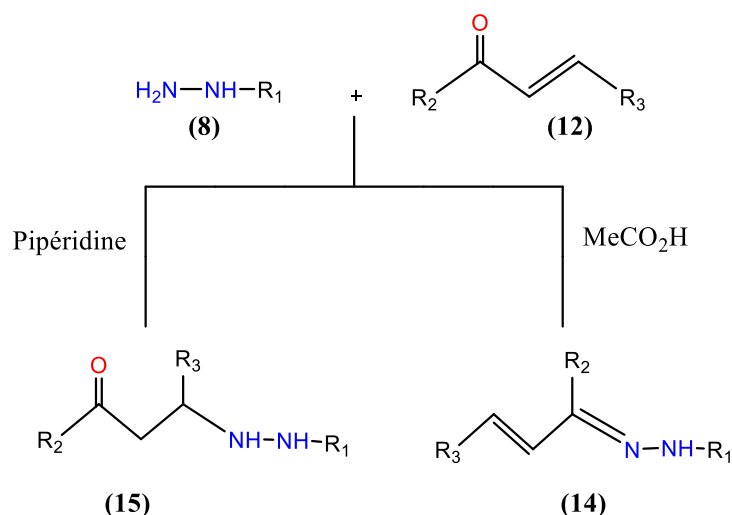


Schéma. 10

### I. 2. 1. 1. Réaction de dibenzylidèneacétones avec des hydrazines

La réaction des hydrazines (8) a été étudiée avec des cétones possédant plus d'une double liaison conjuguée avec le groupe carbonyle (16) [41,46-48]. Ces réactions donnent 2-pyrazolines (17) (Schéma .11) par la même procédure de ceux obtenus par les réactions des hydrazines (8) avec les cétones insaturées (12) (voir schéma. 9). Ainsi, la formation de 2-pyrazolines est basée principalement sur l'un des deux fragments du substrat  $\alpha,\beta$  insaturé, et les autres parties de ce substrat n'ont pratiquement aucune influence sur le résultat de la réaction.

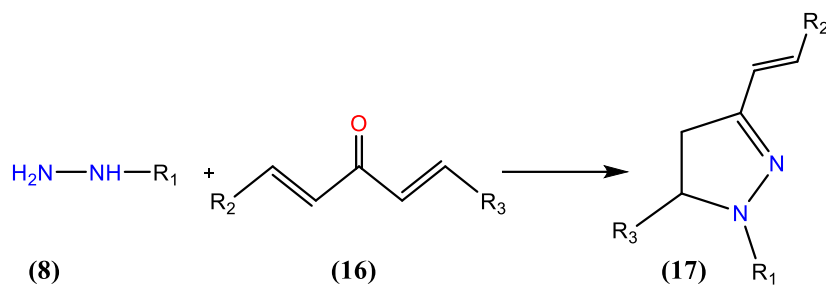


Schéma. 11

### I. 2. 1. 2. Synthèse de 2-pyrazolines par la réaction de dibromochalcones et des hydrazines

Les 2-pyrazolines (13) peuvent être préparées par la réaction de dibromochalcones (18) avec des hydrazines en présence d'un métal [49-52] (Schéma. 12). Le mécanisme de la réaction n'a pas été étudié, mais il a été supposé que la première étape de réaction est la débromation

donnant des chalcones [51] qui réagissent ensuite avec les hydrazines pour donner 2-pyrazolines (13).

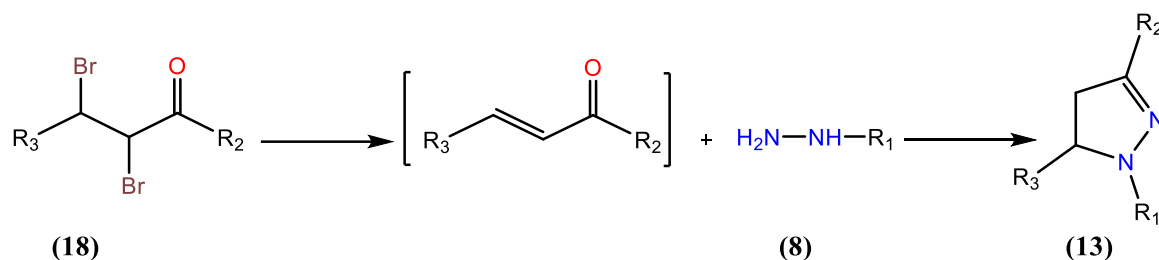


Schéma. 12

### I. 2. 1. 3. Réaction de l'époxyde chalcones avec des hydrazines

La réaction de l'époxyde chalcones avec les hydrazines a été étudiée dans le début du XXème siècle [53-57]. Toutefois, en raison des données contradictoires et le manque de détermination de la structure sans équivoque des produits de réaction, il est difficile de juger si: hydrazone, pyrazole, ou pyrazoline a été effectivement formé. La première étude expérimentale bien établie sur la réaction de l'époxyde chalcones (19) et de l'hydrazine (20) a été réalisée par Litkei et ses collaborateurs [58,59] en 1972. Sur la base de ces expériences, il a été conclu que l'hydrazone (21) est formée comme un intermédiaire stable, dont la fermeture de cycle a donné 3,5-diaryl-4-hydroxy-2-pyrazolines (22) [60]. (Schéma. 13)

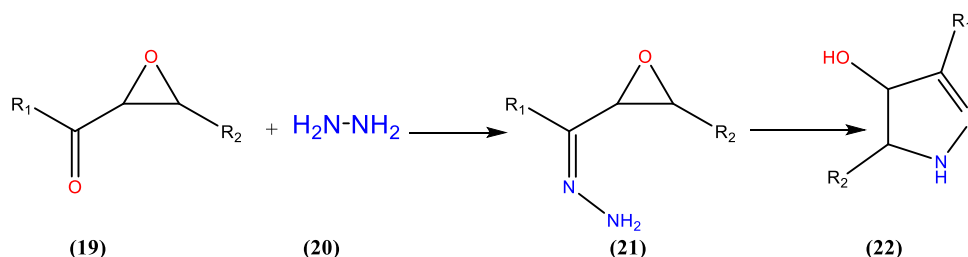


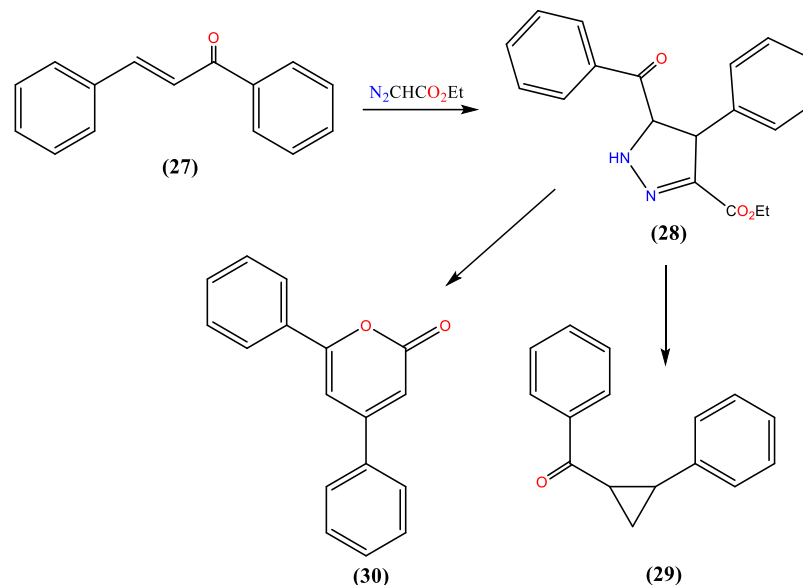
Schéma. 13

## II. 3. Synthèse des pyrazolines par la réaction des cétones $\alpha,\beta$ -insaturées avec le diazométhane

Le diazométhane a été d'abord synthétisé par Pechmann en 1894 à partir de la réaction de N-nitrosouréthane avec l'hydroxyde de potassium. Le diazométhane donne un dérivé pyrazolinique par sa réaction avec le fumarate de diméthyle [61]. Il s'est également avéré que Pechmann a proposé correctement le mécanisme de cette réaction, à savoir, que le produit principal de cette cycloaddition est la 1-pyrazoline (23) qui s'est ensuite isomérisée

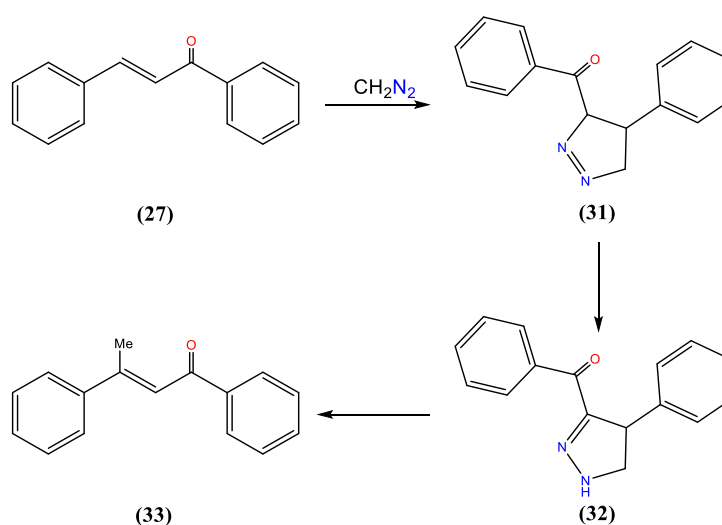


thermique. Mais en raison du manque d'une élucidation de la structure sans ambiguïté de la pyrazoline préparée, il était difficile de confirmer le quel des isomères pyrazoliniques a été effectivement obtenu dans la réaction effectuée. (**Schéma. 16**)



**Schéma. 16**

La réaction de chalcone (27) avec le diazométhane a été d'abord réalisée par Smith et Pings [21], d'où l'obtention de 3-benzoyl-4-phényl-1-pyrazoline (31) en premier lieu et ensuite, il a été transformé en 3-benzoyl-4-phényl-2-pyrazoline (32) par chauffage doux. Ce composé a donné la méthylchalcone (33) par déazotation thermique (**schéma. 17**).



**Schéma. 17**

Mustafa et Fleifel [70], ainsi que Sayed et Kjosén [71], ont étudié la réaction de chalcones substituées (34) avec le diazométhane, mais, probablement à cause de la mauvaise interprétation des spectres RMN-1H, Sayed et Kjosén supposent que la réaction conduit à la formation de 4-benzoyl-3-phényl-2-pyrazolines (35). La formation de ces isomères pyrazolinés avait été déjà postulée par Mustafa et Fleifel [70] (Schéma. 18).

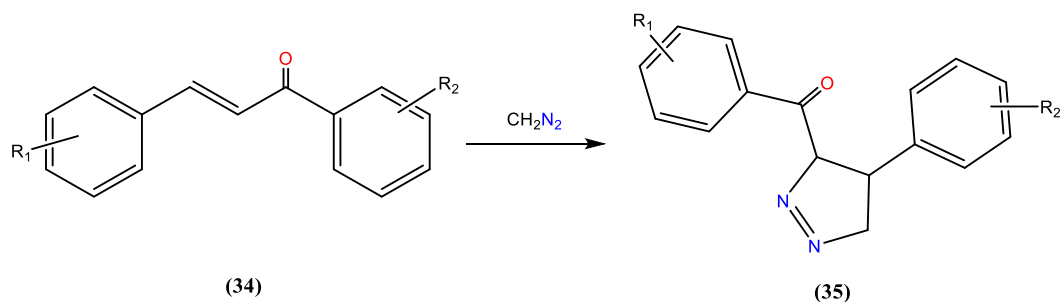


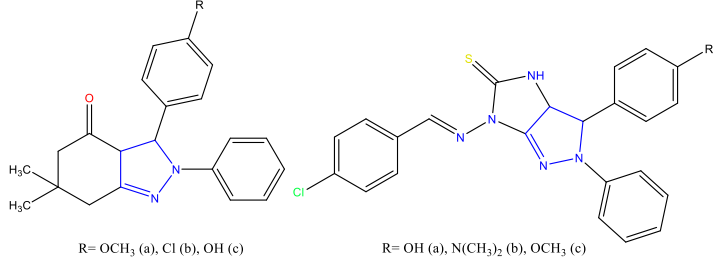
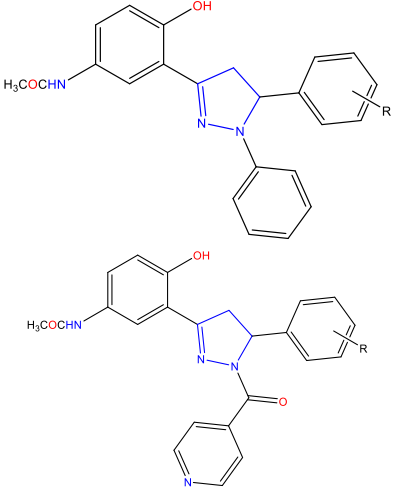
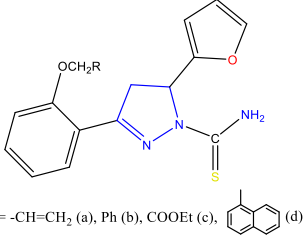

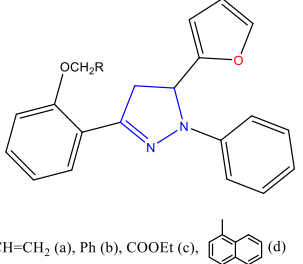

Schéma. 18

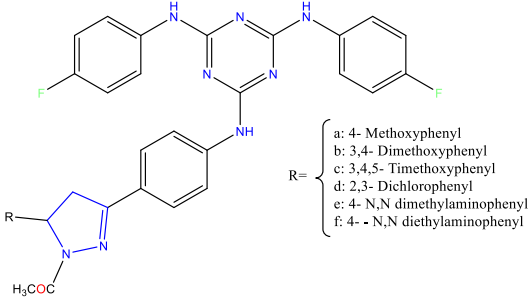
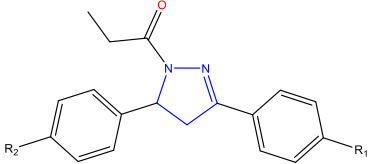
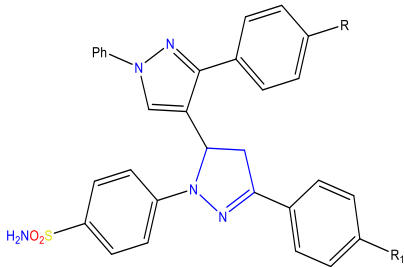
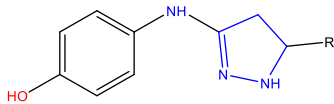
### III. Un aperçu sur l'activité pharmacologique des dérivés de pyrazoline

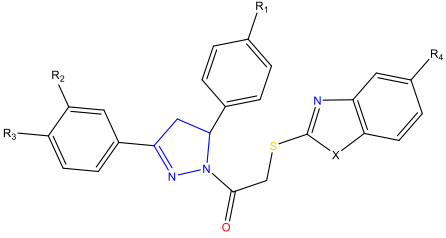
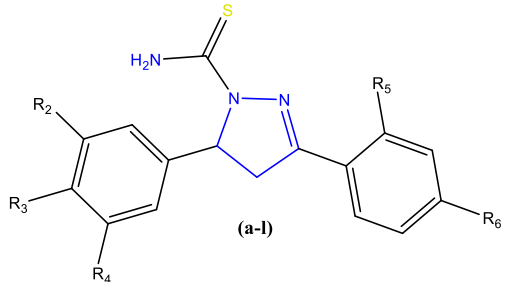
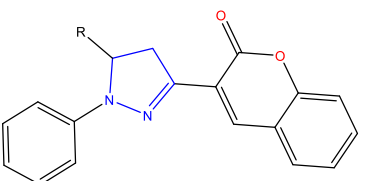
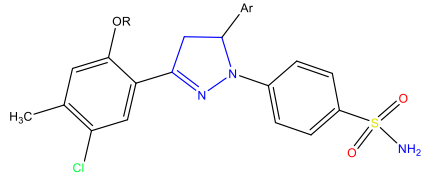
Les 2-pyrazolines possèdent des activités pharmacologiques potentielles et sont présentes dans un certain nombre de molécules pharmacologiquement actives telles que la phénazone / l'amidopyrine / le méthampyrone (analgésique et antipyrétique), l'azolid (anti-inflammatoire), indoxacarb (insecticide), etc. Pour répondre aux besoins de nouveaux médicaments ayant des activités pharmacologiques plus intéressantes, il est indispensable d'avancer les recherches sur les molécules cibles à savoir les modifications structurelles. Il y a une variété d'applications médicales. Les dérivés de pyrazoline se sont avérés avoir des activités antipyrétiques-analgésiques, tranquillisantes, myorelaxantes, psycho-analeptiques, antiépileptiques, antidépessives, anti-inflammatoires, insecticides, antimicrobiennes et anti-hypertensives. Leurs dérivés ont présenté une activité cytotoxique, une activité inhibitrice de l'agrégation plaquettaire, une activité herbicide et des modulateurs des récepteurs aux cannabinoïdes\* CB1.

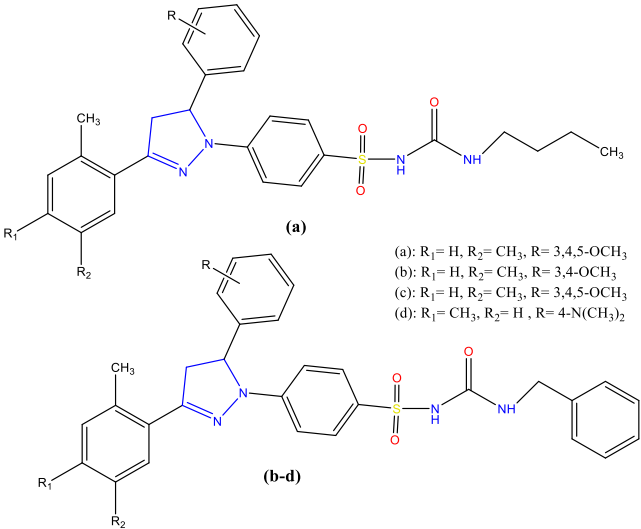
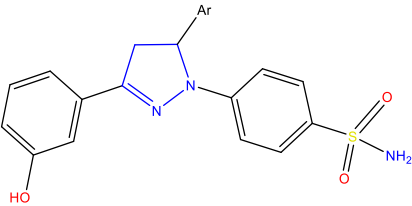
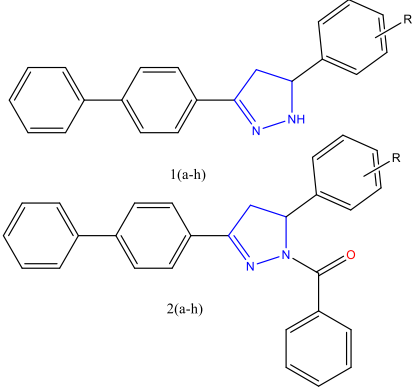
\* Les cannabinoïdes sont un groupe de substances chimiques qui activent les récepteurs cannabis présents dans le corps humain et chez les mammifères.

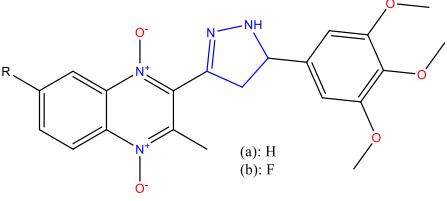
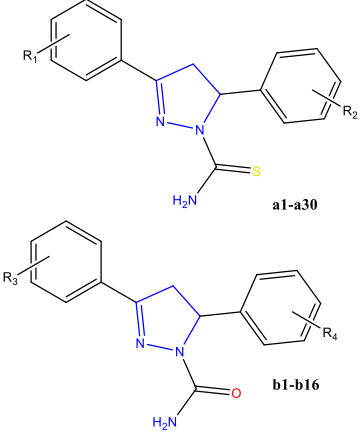
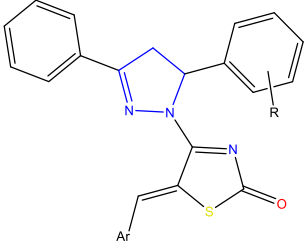
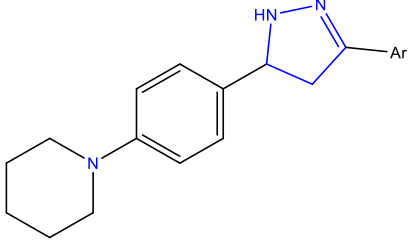
**Tableau I. 1.** Quelques exemples de 2-pyrazolines ayant des activités pharmacologiques

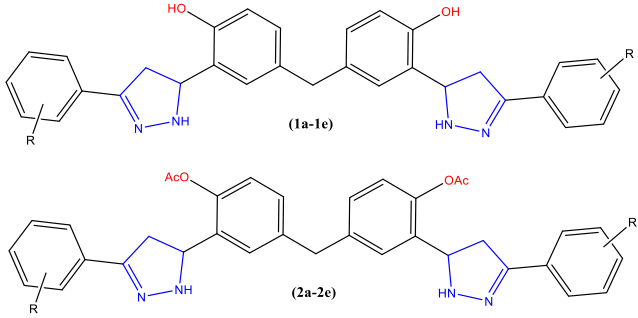
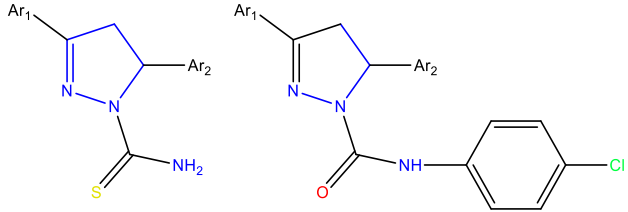
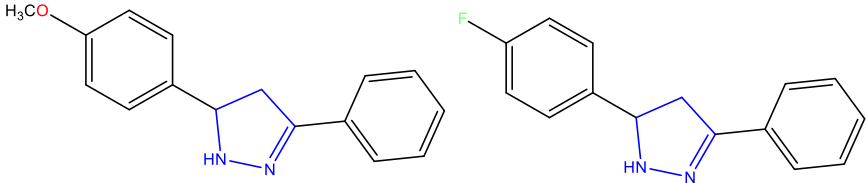
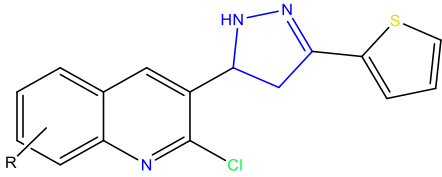
Auteur	Structure	Activité
V.V. Dabholkar et F. Y. Ansari [72]	 <p>R = OCH<sub>3</sub> (a), Cl (b), OH (c)      R = OH (a), N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (b), OCH<sub>3</sub> (c)</p>	* Activité antibactérienne
A. Ahmad et coll [73]	 <p>R = H (a), 3-Cl (b), 4-Cl (c), 2,4-Cl (d), 2-OH (e), 2-NO<sub>2</sub> (f), 4-NO<sub>2</sub> (g), 3-HCO<sub>3</sub> (h)</p>	*Activité antibactérienne  *Activité antifongique  *Activité antituberculeuse
Rani et Coll [74]	 <p>R = -CH=CH<sub>2</sub> (a), Ph (b), COOEt (c),  (d)</p>	*Activité antibactérienne
Rani et Coll [75]	 <p>R = -CH=CH<sub>2</sub> (a), Ph (b), COOEt (c),  (d)</p>	* Activité antibactérienne

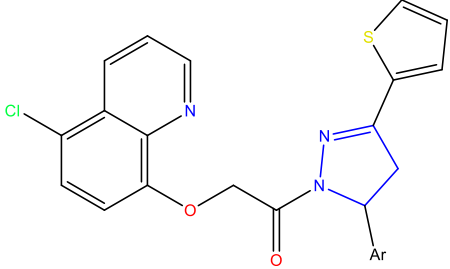
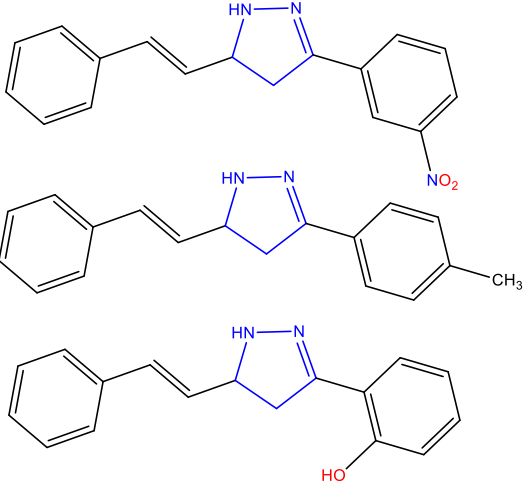
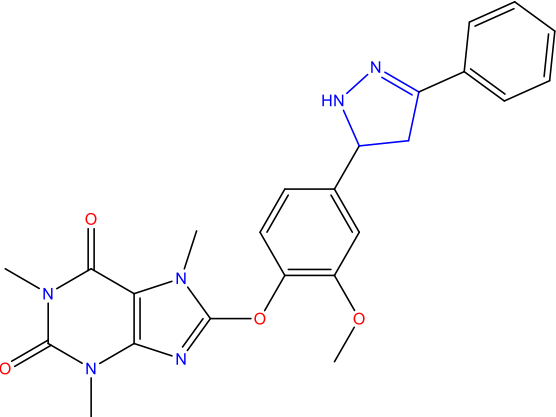
<p>A.Solankee et Y. Prajapati [76]</p>	 <p>R = { a: 4- Methoxyphenyl b: 3,4- Dimethoxyphenyl c: 3,4,5- Trimethoxyphenyl d: 2,3- Dichlorophenyl e: 4- N,N dimethylaminophenyl f: 4- -N,N diethylaminophenyl</p>	<p>* Activité antibactérienne</p>
<p>Sid et coll [77]</p>	 <p>(a): R<sub>1</sub>=H, R<sub>2</sub>=HC(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (b): R<sub>1</sub>=OH, R<sub>2</sub>=Br (c): R<sub>1</sub>=Cl, R<sub>2</sub>=Br (d): R<sub>1</sub>=Cl, R<sub>2</sub>=HC(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (e): R<sub>1</sub>=Br, R<sub>2</sub>=CH<sub>3</sub></p>	<p>*Activité antibactérienne  *Activité antifongique</p>
<p>P. k. Sharma et coll [78]</p>	 <p>(a): R= H, R<sub>1</sub>= H; (b): R= H, R<sub>1</sub>= CH<sub>3</sub>; (c): R= H, R<sub>1</sub>= F (d): R= H, R<sub>1</sub>= Br, (e): R= CH<sub>3</sub>, R<sub>1</sub>= H, (f): R= CH<sub>3</sub>, R<sub>1</sub>= CH<sub>3</sub> (g): R= CH<sub>3</sub>, R<sub>1</sub>= F; (h): R= F, R<sub>1</sub>= H; (i): R= F, R<sub>1</sub>= F (j): R= Br, R<sub>1</sub>= H; (k): R= Br, R<sub>1</sub>= F</p>	<p>*Activité anti- inflammatoire</p>
<p>S. K. Sahu et coll [79]</p>	 <p>R = { (a): -C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>; (b): -2-Furyl; (c): -4-NO<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub> (d): -4-OCH<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>; (e): -2-OH-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub> (f): -4-Cl-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub></p>	<p>* Activité inflammatoire  * Activité analgésique  * Activité antibactérienne</p>

<p><b>Z.A.Kaplancikli</b> et coll [80]</p>	 <p>(a): R<sub>1</sub>= H, R<sub>2</sub>= H, R<sub>3</sub>= H, R<sub>4</sub>= Cl, X= O            (b): R<sub>1</sub>= H, R<sub>2</sub>= CH<sub>3</sub>, R<sub>3</sub>= CH<sub>3</sub>, R<sub>4</sub>= Cl, X= O            (c): R<sub>1</sub>= OCH<sub>3</sub>, R<sub>2</sub>= H, R<sub>3</sub>= H, R<sub>4</sub>= Cl, X= O            (d): R<sub>1</sub>= H, R<sub>2</sub>= H, R<sub>3</sub>= H, R<sub>4</sub>= H, X= NH            (e): R<sub>1</sub>= H, R<sub>2</sub>= CH<sub>3</sub>, R<sub>3</sub>= CH<sub>3</sub>, R<sub>4</sub>= H, X= NH            (f): R<sub>1</sub>= OCH<sub>3</sub>, R<sub>2</sub>= H, R<sub>3</sub>= H, R<sub>4</sub>= H, X= NH</p>	<p>*Activité anti nociceptive</p>
<p><b>H.wang et coll</b> [81]</p>	 <p>(a-1)</p>	<p>*Activité anticancéreuse</p>
<p><b>S. Khode et coll</b> [82]</p>	 <p>R= { (a): C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>; (b): 4-OMe-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>; (c): -CH=CH-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>; (d): 4-Cl-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>            (e): 2,4-(Cl)<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>; (f): 4-NMe<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>; (g): 3-NO<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>            (h): 4-Me-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>; (i): 3-OMe-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>; (j): 4-F-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>; (k): 2-NO<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>            (l): 4-OH-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub></p>	<p>* Activité anti- inflammatoire aiguë * Activité anti- inflammatoire chronique * Activité analgésique * Activité antipyrétique * Activité ulcérogène</p>
<p><b>R. Bashir et coll</b> [83]</p>	 <p>(a): R= H, Ar= C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>; (b): R= H, Ar= 2-OH-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>; (c): R= H, Ar= 2-Cl-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>            (d): R= H, Ar= 4-Cl-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>; (e): R= H, Ar= -CH=CH-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>; (f): R= H, Ar= 3,4-OCH<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>            (g): R= H, Ar= 3,4,5-OCH<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>; (h): R= CH<sub>3</sub>, Ar= C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>; (i): R= CH<sub>3</sub>, Ar= 3-OH-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>            (j): R= CH<sub>3</sub>, Ar= -CH=CH-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>; (k): R= CH<sub>3</sub>, Ar= N,N-dimethylaminophenyl            (l): R= CH<sub>3</sub>, Ar= 3,4-OCH<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>; (m): R= CH<sub>3</sub>, Ar= 3,4,5-OCH<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>2</sub></p>	<p>* Activité anticancéreuse  * Activité anti- inflammatoire</p>

<p>P. Rathore et coll [84]</p>	 <p>(a) <math>R_1 = H, R_2 = CH_3, R = 3,4,5-OCH_3</math>            (b) <math>R_1 = H, R_2 = CH_3, R = 3,4-OCH_3</math>            (c) <math>R_1 = H, R_2 = CH_3, R = 3,4,5-OCH_3</math>            (d) <math>R_1 = CH_3, R_2 = H, R = 4-N(CH_3)_2</math></p>	<p>Activité anticancéreuse</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>* Leucémie</li> <li>* Cancer du colon</li> <li>* Mélanome</li> <li>* Cancer des ovaires</li> <li>* Cancer du rein</li> <li>* Cancer de la prostate</li> <li>* Cancer du sein</li> </ul>
<p>S. Ovais et coll [85]</p>	 <p>(a)= C6H5; (b)= 4-Cl-C6H4; (c)= 4-OCH3-C6H4            (d)= 4-Me-C6H4; (e)= 4-OH-C6H4; (f)= 2-Cl-C6H4            (g)= 2-OH-C6H4; (h)= 3,4-OH-C6H3;            (i)= 3,4,5-OCH3-C6H2; (j)= -CH=CH-C6H4            (k)= furyl (C-2); (l)= anthryl (C-9)</p>	<ul style="list-style-type: none"> <li>* Activité hypoglycémiant</li> <li>* Activité anti-inflammatoire</li> <li>* Activité ulcérogène</li> </ul>
<p>M. Amir et coll [86]</p>	 <p><math>R = \left\{ \begin{array}{l} \text{(a): H; (b): 2-Cl; (c): 4-Cl; (d): 4-N(CH_3)_2; (e): 4CH_3; \\ \text{(f): 4-OCH}_3; \text{(g): 3,4-(OCH}_3)_2; \text{(h): 2,4,6-(OCH}_3)_3 \end{array} \right.</math></p>	<ul style="list-style-type: none"> <li>* Activité anti-inflammatoire</li> <li>* Activité analgésique</li> <li>* activité ulcérogène</li> </ul>

<p>A. Burguete et coll [87]</p>	 <p>(a): H (b): F</p>	<p>* Activité anti-inflammatoire * Activité antioxydante</p>
<p>P. C. Lv et coll [88]</p>	 <p>a1-a30 b1-b16</p>	<p>* Inhibiteurs de tyrosinase * anticancéreux</p>
<p>D. Havrylyuk et coll [89]</p>	 <p>(a): R= 2-OH; Ar= Ph (b): R= 2-OH; Ar= 4-Cl-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub> (c): R= 2-OH; Ar= 4-OH-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub> (d): R= 2-OH; Ar= 3,5-(OMe), 4-OH-C<sub>6</sub>H<sub>2</sub></p>	<p>Activité anticancéreuse * Leucémie * Cancer du colon * Mélanome * Cancer des ovaires * Cancer du rein * Cancer de la prostate * Cancer du sein</p>
<p>S. U. F. Rizvi et coll [90]</p>		<p>* Activité antivirale</p>

<p><b>B. Insuasty et coll</b> [91]</p>	 <p>(1a-1e)</p> <p>(2a-2e)</p> <p>(1a,2a): Cl (1b,2b): Br (1c,2c): CH<sub>3</sub> (1d,2d): OCH<sub>3</sub> (1e,2e): 3,4-OCH<sub>3</sub>O-</p>	<p>Activité anticancéreuse</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>* Leucémie</li> <li>* Cancer du colon</li> <li>* Mélanome</li> <li>* Cancer des ovaires</li> <li>* Cancer du rein</li> <li>* Cancer de la prostate</li> <li>* Cancer du sein</li> </ul>
<p><b>N. Beyhan et coll</b> [92]</p>	 <p>(1a-1i)</p> <p>(2a-2e)</p>	<ul style="list-style-type: none"> <li>* Activité anti-convulsante</li> </ul>
<p><b>K.R. Shankar et coll</b> [93]</p>		<ul style="list-style-type: none"> <li>* Activité anti-inflammatoire</li> <li>* Activité antioxydante</li> <li>* Activité antimicrobienne</li> </ul>
<p><b>M.S. Shah et coll</b> [94]</p>		<ul style="list-style-type: none"> <li>* Inhibition de cholinestérase (Anti Alzheimer)</li> </ul>

<p>H. Hegde et coll [95]</p>	 <p>(a):Ph, (b): 4-Cl-Ph; (c): 4-F-Ph; (d): 4-OH-Ph, (e): 4-NO<sub>2</sub>-Ph (f): 2,4-Dichloro-Ph; (g): 4-Pyridinyl; (h): 3-Pyridinyl; (i): Furan-2-yl (j): 2-OMe-1-Naphthyl</p>	<p>* Activité antioxydante  *Activité antimicrobienne</p>
<p>P.S. Pande et coll [96]</p>		<p>* Activité antioxydante</p>
<p>B. Inuasty et coll [97]</p>		<p>* Activité antipaludisme</p>

Z. Ozdemir et coll [98]	<p>1,2</p> <p>3-10</p> <p>11,12</p> <p>Ar: C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>-, 2-Furyl- R: CH<sub>3</sub>-, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>-, C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>-, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>-</p>	*Activités antidépresseives et anticonvulsantes
----------------------------	--	--

## VI. Conclusion

Dans ce chapitre, on a essayé d'élaborer une mise au point bibliographique sur la synthèse des dérivés pyrazoliniques à partir des ènones  $\alpha,\beta$ - insaturées avec des dérivés d'hydrazine dans des milieux différents. Ce type de réaction conduit aussi à la formation de plusieurs hétérocycles, possédants des activités pharmacologiques intéressantes.

**V. Références**

1. Suthakaran, R., Somasekhar, G., Sridevi, C., Marikannan, M., Suganthi, K., and Nagarajan, G. *Asian Journal of Chemistry*, 2007, vol. 19, no. 5, pp. 3353.
2. Khalil, N. A., Ahmed, E. M., El-Nassan, H. B., Ahmed, O. K., and Al-Abd, A. M. *Archives of pharmacal research*, 2012, vol. 35, no. 6, pp. 995-1002.
3. Sivakumar, P. M., Ganesan, S., Veluchamy, P., and Doble, M. *Chemical biology & drug design*, 2010, vol. 76, no. 5, pp. 407-411.
4. Jagadish, P., Soni, N., and Verma, A. *Journal of Chemistry*, 2013, vol. 2013.
5. Samshuddin, S., Narayana, B., Sarojini, B. K., Khan, M. T. H., Yathirajan, H. S., Raj, C. G. D., and Raghavendra, R. *Medicinal Chemistry Research*, 2012, vol. 21, no. 8.
6. Rahaman, S., Prasad, Y. R., Bhuvanewari, K., and Kumar, P. *International Journal of Chem Tech Research*, 2010, vol. 2, no. 1, pp. 16-20.
7. Eussen, J. H., Thus, J. L., Wellinga, K., and Stork, B. *Pesticide science*, 1990, vol. 29, no. 1, pp. 101-108.
8. Maurer, F., Fuchs, R., Erdelen, C., Lubos-Erdelen, A., Reckmann, U., and Turberg, A. *Pyrazoline Derivatives and Their Use As Pesticides. Google Patents*, 2009 pp.
9. Anusuya, N., Sounthari, P., Saranya, J., Parameswari, K., and Chitra, S. *J. Mater. Environ. Sci.*, 2015, vol. 6, no. 6, pp. 1606-1623.
10. Herrag, L., Chetouani, A., Elkadiri, S., Hammouti, B., and Aouniti, A. *Portugaliae Electrochimica Acta*, 2008, vol. 26, no. 2, pp. 211-220.
11. Hameed, R. A., Al-Shafey, H., Magd, A. A., and Shehata, H. *J. Mater. Environ. Sci.*, 2012, vol. 3, no. 2, pp. 294.
12. Fischer, E., and Knoevenagel, O. *Justus Liebigs Annalen der Chemie*, 1887, vol. 239, no. 2, pp. 194-206.
13. Auwers, K. v., and Müller, K. *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, 1908, vol. 41, no. 3, pp. 4230-4233.
14. Auwers, K., and Kreuder, A. *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft (A and B Series)*, 1925, vol. 58, no. 9, pp. 1974-1986.
15. Auwers, K., and Cauer, E. *Justus Liebigs Annalen der Chemie*, 1929, vol. 470, no. 1, pp. 284-312.
16. v. Auwers, K., and König, F. *Justus Liebigs Annalen der Chemie*, 1932, vol. 496, no. 1, pp. 27-51.
17. Auwers, K., and Ungemach, O. *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft (A and B Series)*, 1933, vol. 66, no. 9, pp. 1198-1204.
18. Auwers, V. *Chem. Ber.*, 1933, vol. 66, pp. 1205-1210.
19. Kohler, E., and Steele, L. *Journal of the American Chemical Society*, 1919, vol. 41, no. 7, pp. 1093-1105.
20. SMITH, L. I., and Pings, W. *The Journal of Organic Chemistry*, 1937, vol. 2, no. 1, pp. 23-28.
21. Jones, W. *Journal of the American Chemical Society*, 1959, vol. 81, no. 19, pp. 5153-5156.

22. Jones, W., and TAI, W.-T. *The Journal of Organic Chemistry*, 1962, vol. 27, no. 4, pp. 1324-1328.
23. Maleki, B., Moghaddam, M. K., Hojati, S., Gholizadeh, M., and Saehabadi, H. *Journal of the Serbian Chemical Society*, 2009, vol. 74.
24. Gupta, R., Gupta, N., and Jain, A. 2010.
25. Fazaeli, R., Aliyan, H., Bordbar, M., and Mohammadi, E. *The Open Catalysis Journal*, 2010, vol. 3, pp. 79-82.
26. Azarifar, D., and Shaebanzadeh, M. *molecules*, 2002, vol. 7, no. 12, pp. 885-895.
27. Saleh, M. A., Abdel-Megeed, M. F., Abdo, M. A., and Shokr, A.-B. M. *Molecules*, 2003, vol. 8, no. 4, pp. 363-373.
28. Tóth, G., Lévai, A., Szöllösy, Á., and Duddeck, H. *Tetrahedron*, 1993, vol. 49, no. 4, pp. 863-880.
29. Auwers, K. v., and Voss, H. *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, 1909, vol. 42, no. 4, pp. 4411-4427.
30. Auwers, K., and Heimke, P. v. *Justus Liebigs Annalen der Chemie*, 1927, vol. 458, no. 1, pp. 186-220.
31. v. Auwers, K., and Lämmerhirt, E. *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft (A and B Series)*, 1921, vol. 54, no. 5, pp. 1000-1024.
32. Raiford, L. C., and Entrikin, J. B. *Journal of the American Chemical Society*, 1933, vol. 55, no. 3, pp. 1125-1128.
33. Raiford, L. C., And Peterson, W. J. *Journal of Organic Chemistry*, 1937, vol. 1, no. 6, pp. 544-551.
34. Nisbet, H. B. *Journal of the Chemical Society (Resumed)*, 1938, pp. 1237-1241.
35. Ried, W., and Dankert, G. *Chemische Berichte*, 1957, vol. 90, no. 11, pp. 2707-2711.
36. Léavai, A. *Journal of heterocyclic chemistry*, 2002, vol. 39, no. 1, pp. 1-13.
37. Wiley, R. H., Jarboe, C., Hayes, F., Hansbury, E., Nielsen, J., Callahan, P., and Sellars, M. *The Journal of Organic Chemistry*, 1958, vol. 23, no. 5, pp. 732-738.
38. Venturella, P. *Ann. Chim. Roma*, 1961, vol. 51, pp. 34.
39. Sachchar, S., and Singh, A. *Chemischer Informationsdienst*, 1986, vol. 17, no. 1, pp. no-no.
40. Gao, C., and Hay, A. S. *Synthetic communications*, 1995, vol. 25, no. 12, pp. 1877-1883.
41. Ferres, H., Hamdam, M., and Jackson, W. 1971.
42. Sammour, A. *Tetrahedron*, 1964, vol. 20, no. 4, pp. 1067-1071.
43. Habib, O., Khalil, A., Kandeel, E., and Abdalla, E. *Chemischer Informationsdienst*, 1986, vol. 17, no. 48, pp. no-no.
44. Basaif, S., Albar, H., and Faidallah, H. *INDIAN JOURNAL OF HETEROCYCLIC CHEMISTRY*, 1995, vol. 5, no. 2, pp. 121-124.
45. Lévai, A. *Chemistry of Heterocyclic Compounds*, 1997, vol. 33, no. 6, pp. 647-659.
46. Al-Farkh, Y., Al-Hajjar, F., Al-Shamali, F., and Hamoud, H. *Chemical and Pharmaceutical Bulletin*, 1979, vol. 27, no. 1, pp. 257-264.

47. Bauer, H., and Dieterle, H. *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, 1911, vol. 44, no. 3, pp. 2697-2702.
48. Straus, F. *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, 1918, vol. 51, no. 2, pp. 1457-1477.
49. Kohler, E., and Steele, L. *Journal of the American Chemical Society*, 1919, vol. 41, no. 7, pp. 1105-1108.
50. RAIFORD, L. C., and MANLEY, R. H. *The Journal of Organic Chemistry*, 1940, vol. 5, no. 6, pp. 590-597.
51. Weber, F., Brosche, K., Seedorf, C., and Rinow, A. *Monatshefte für Chemie/Chemical Monthly*, 1969, vol. 100, no. 6, pp. 1924-1927.
52. Joshi, M., and Wadodkar, K. *Action of phenylhydrazine hydrochloride on chalkone dibromides in dimethylformamide. council scientific industrial research publ & info directorate, new delhi 110012, india*, 1981 pp. 1090-1092.
53. Sharma, T., Pawar, S., and Reddy, N. *Chemischer Informationsdienst*, 1983, vol. 14, no. 36, pp. no-no.
54. Holla, B., and Udupa, K. *ChemInform*, 1990, vol. 21, no. 49, pp. no-no.
55. Widman, O. *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, 1916, vol. 49, no. 1, pp. 477-485.
56. Widman, O. *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, 1916, vol. 49, no. 2, pp. 2778-2782.
57. Jörländer, H. *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, 1916, vol. 49, no. 2, pp. 2782-2795.
58. Litkei, G., Neubauer, A., and Bognár, R. *Magyar Kemiai Folyoirat*, 1972, vol. 78, no. 7, pp. 359-&.
59. Neubauer, A., Litkei, G., and Bognár, R. *Tetrahedron*, 1972, vol. 28, no. 12, pp. 3241-3250.
60. Ghoniem, K., Badran, M., Shaaban, M., and El-Meligie, S. *Egypt. J. Pharm. Sci*, 1988, vol. 29, pp. 563-570.
61. Pechmann, H. *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, 1894, vol. 27, no. 2, pp. 1888-1891.
62. Overberger, C. G., and Anselme, J.-P. *Journal of the American Chemical Society*, 1962, vol. 84, no. 5, pp. 869-870.
63. Van Auken, T. V., and Rinehart, K. L. *Journal of the American Chemical Society*, 1962, vol. 84, no. 19, pp. 3736-3743.
64. Kennedy, G. D., Baumstark, A. L., Dotrong, M., Thomas, T., and Narayanan, N. *Journal of Heterocyclic Chemistry*, 1991, vol. 28, no. 7, pp. 1773-1777.
65. Ramalingam, K., Thyvelikakath, G. X., Berlin, K. D., Chesnut, R. W., Brown, R. A., Durham, N. N., Ealick, S. E., and Van der Helm, D. *Journal of medicinal chemistry*, 1977, vol. 20, no. 6, pp. 847-850.
66. Lombardino, J. G., and Otterness, I. G. *Journal of medicinal chemistry*, 1981, vol. 24, no. 7, pp. 830-834.
67. Azzarello, J. *Gazz. Chim. Ital*, 1906, vol. 36, pp. 50-56.

68. Smith, L. I., and Howard, K. L. *Journal of the American Chemical Society*, 1943, vol. 65, no. 2, pp. 165-166.
69. Raju, G. S., And Rao, K. S. *Current Science*, 1989, vol. 58, no. 18, pp. 1030-1033.
70. Mustafa, A., And Fleifel, A. M. *The Journal of Organic Chemistry*, 1959, vol. 24, no. 11, pp. 1740-1741.
71. Sayed, G., and Kjosien, H. *Indian journal of chemistry section b-organic chemistry including medicinal chemistry*, 1980, vol. 19, no. 11, pp. 980-983.
72. Dabholkar, V. V., and Ansari, F. Y. *Journal of the Serbian Chemical Society*, 2009, vol. 74, no. 11, pp. 1219-1228.
73. Ahmad, A., Husain, A., Khan, S. A., Mujeeb, M., and Bhandari, A. *Journal of Saudi Chemical Society*, 2016, vol. 20, no. 5, pp. 577-584.
74. Rani, M., Yusuf, M., and Khan, S. A. *Journal of Saudi Chemical Society*, 2012, vol. 16, no. 4, pp. 431-436.
75. Rani, M., Yusuf, M., Khan, S. A., Sahota, P., and Pandove, G. *Arabian Journal of Chemistry*, 2015, vol. 8, no. 2, pp. 174-180.
76. Solankee, A., and Prajapati, Y. *Rasayan J. Chem*, 2009, vol. 2, pp. 23-27.
77. Sid, A., Ziani, N., Demmen-Debbih, O., Mokhtari, M., and Lamara, K. *European Journal of Chemistry*, 2013, vol. 4, no. 3, pp. 268-271.
78. Sharma, P. K., Kumar, S., Kumar, P., Kaushik, P., Kaushik, D., Dhingra, Y., and Aneja, K. R. *European journal of medicinal chemistry*, 2010, vol. 45, no. 6, pp. 2650-2655.
79. Sahu, S., Banerjee, M., Samantray, A., Behera, C., and Azam, M. *Tropical journal of pharmaceutical research*, 2008, vol. 7, no. 2, pp. 961-968.
80. Kaplancikli, Z. A., Turan-Zitouni, G., Özdemir, A., Can, Ö. D., and Chevallet, P. *European journal of medicinal chemistry*, 2009, vol. 44, no. 6, pp. 2606-2610.
81. Wang, H., Zheng, J., Xu, W., Chen, C., Wei, D., Ni, W., and Pan, Y. *Molecules*, 2017, vol. 22, no. 10, pp. 1635.
82. Khode, S., Maddi, V., Aragade, P., Palkar, M., Ronad, P. K., Mamledesai, S., Thippeswamy, A., and Satyanarayana, D. *European journal of medicinal chemistry*, 2009, vol. 44, no. 4, pp. 1682-1688.
83. Bashir, R., Ovais, S., Yaseen, S., Hamid, H., Alam, M., Samim, M., Singh, S., and Javed, K. *Bioorganic & medicinal chemistry letters*, 2011, vol. 21, no. 14, pp. 4301-4305.
84. Rathore, P., Yaseen, S., Ovais, S., Bashir, R., Yaseen, R., Hameed, A. D., Samim, M., Gupta, R., Hussain, F., and Javed, K. *Bioorganic & medicinal chemistry letters*, 2014, vol. 24, no. 7, pp. 1685-1691.
85. Ovais, S., Bashir, R., Yaseen, S., Rathore, P., Samim, M., and Javed, K. *Medicinal Chemistry Research*, 2013, vol. 22, no. 3, pp. 1378-1385.
86. Amir, M., Kumar, H., and Khan, S. A. *Bioorganic & medicinal chemistry letters*, 2008, vol. 18, no. 3, pp. 918-922.
87. Burguete, A., Pontiki, E., Hadjipavlou-Litina, D., Villar, R., Vicente, E., Solano, B., Ancizu, S., Pérez-Silanes, S., Aldana, I., and Monge, A. *Bioorganic & medicinal chemistry letters*, 2007, vol. 17, no. 23, pp. 6439-6443.

88. Lv, P.-C., Li, H.-Q., Sun, J., Zhou, Y., and Zhu, H.-L. *Bioorganic & medicinal chemistry*, 2010, vol. 18, no. 13, pp. 4606-4614.
89. Havrylyuk, D., Zimenkovsky, B., Vasylenko, O., Zaprutko, L., Gzella, A., and Lesyk, R. *European journal of medicinal chemistry*, 2009, vol. 44, no. 4, pp. 1396-1404.
90. Rizvi, S. U. F., Siddiqui, H. L., Johns, M., Detorio, M., and Schinazi, R. F. *Medicinal Chemistry Research*, 2012, vol. 21, no. 11, pp. 3741-3749.
91. Insuasty, B., García, A., Quiroga, J., Abonia, R., Ortiz, A., Nogueras, M., and Cobo, J. *European journal of medicinal chemistry*, 2011, vol. 46, no. 6, pp. 2436-2440.
92. Beyhan, N., Kocyigit-Kaymakcioglu, B., Gümürü, S., and Aricioglu, F. *Arabian Journal of Chemistry*, 2017, vol. 10, pp. S2073-S2081.
93. Shankar, K. R., Geetha, K., and Vaidehi, B.
94. Shah, M. S., Khan, S. U., Ejaz, S. A., Afridi, S., Rizvi, S. U. F., Najam-ul-Haq, M., and Iqbal, J. *Biochemical and biophysical research communications*, 2017, vol. 482, no. 4, pp. 615-624.
95. Hegde, H., Ahn, C., Shwetha, D., Gaonkar, S. L., and Shetty, N. S. *Journal of the Korean Chemical Society*, 2017, vol. 61, no. 5, pp. 291-295.
96. Pande, P., Khan, S. H., and Malpani, M. 2017.
97. Insuasty, B., Ramírez, J., Becerra, D., Echeverry, C., Quiroga, J., Abonia, R., Robledo, S. M., Vélez, I. D., Upegui, Y., and Munoz, J. A. *European journal of medicinal chemistry*, 2015, vol. 93, pp. 401-413.
98. Özdemir, Z., Kandilci, H. B., Gümüşel, B., Çalış, Ü., and Bilgin, A. A. *European journal of medicinal chemistry*, 2007, vol. 42, no. 3, pp. 373-379.

# *Chapitre II*

## *Inhibiteurs de corrosion*



*On ne connaît pas complètement une science  
tant qu'on n'en sait pas l'histoire.*

**Auguste Comte**

## **I. Introduction**

En contact avec l'environnement extérieur (air, eau, humidité..), les métaux oxydables utilisés à grande échelle dans l'industrie subissent une détérioration de leurs propriétés physicochimiques et mécaniques par le phénomène de corrosion [1]. En effet, les conséquences de ce phénomène causent de grandes pertes économiques en provoquant la destruction des matériaux métalliques dans divers domaines et en particulier dans l'industrie : arrêt de production, remplacement des pièces corrodées, accidents graves et dans certains cas, contribuer à la pollution de l'environnement [2].

Pour lutter contre la corrosion, il ne suffit pas de choisir un matériau qui résiste bien à un certain milieu [3] mais il faut également, mettre en évidence des méthodes de protection fiables avec de faibles couts et qui ne sont pas toxiques. Parmi les méthodes les plus recommandées est l'utilisation des inhibiteurs de corrosion. L'originalité de cette méthode provient du fait que le traitement anticorrosion ne se fait pas sur le métal lui-même, mais par l'intermédiaire du milieu corrosif. Les molécules inhibitrices peuvent agir suivant différents mécanismes, leur conférant ainsi des performances d'inhibition en fonction du milieu d'étude.

## **II. La corrosion des aciers au carbone**

### **II. 1. Définitions**

Selon le point de vue de l'ingénieur constructeur, la corrosion est « *une dégradation du matériau ou de ses propriétés par réaction chimique avec l'environnement. Cette définition admet que la corrosion est un phénomène nuisible : elle détruit le matériau ou réduit ses propriétés, le rendant inutilisable pour une application prévue. L'usure peut être aussi considérée comme étant un phénomène de corrosion provoquant la dégradation des matériaux* » [4].

Selon ISO8044, La corrosion est « *une interaction physico- chimique entre un métal et son environnement entraînant des modifications dans les propriétés du métal et souvent une dégradation fonctionnelle du métal lui-même, de son environnement ou du système technique constitué par les deux facteurs* » [5].

Selon NACE, la référence mondiale en matière de corrosion, NACE (National Association of Corrosion Engineers), définit la corrosion comme « *la détérioration d'un matériau, généralement métallique, qui résulte d'une réaction avec son environnement. C'est à dire soit un environnement gazeux (oxygène de l'air par exemple), soit un environnement liquide (eau de mer par exemple), soit un environnement de contraintes dans de tels milieux, soit même en milieu biologique (bactéries se déposant dans les tuyères industrielles - chimique ou pétrochimique - ou d'extraction pétrolière)* » [6].

## II. 2. Origine de différents types de corrosion

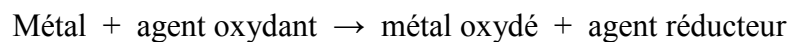
Le comportement d'un matériau vis-à-vis de la corrosion dépend d'une multitude de facteurs :

- ✓ Composition chimique et microstructure du métal,
- ✓ Composition chimique de l'environnement,
- ✓ Paramètres physiques (température, convection, irradiation, etc.).

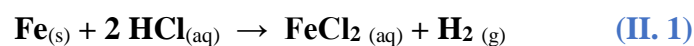
La résistance à la corrosion n'est donc pas une propriété intrinsèque du métal, mais plutôt une propriété de l'interface métal/milieu, d'où la nécessité de caractériser la composition chimique et la microstructure de celle-ci, ainsi que son comportement électrochimique. La corrosion dépend donc d'un système extrêmement complexe, dont les effets se manifestent, en pratique, sous une multitude d'aspect, parfois inattendus [4].

## II. 3. Réaction de corrosion

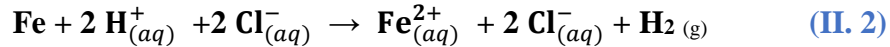
La corrosion des métaux est due à une réaction d'oxydoréduction irréversible entre le métal et un agent oxydant contenu dans l'environnement. L'oxydation du métal implique la réduction de l'agent oxydant selon la réaction :



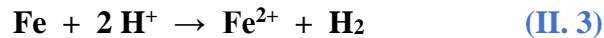
Par exemple, la corrosion du fer dans l'acide chlorhydrique est due à la réaction :



Dans cette équation les indices (s), (aq) et (g) désignent une phase solide, aqueuse ou gazeuse respectivement. En milieu aqueux, l'acide chlorhydrique et le chlorure ferreux sont sous forme ionique. On peut donc aussi écrire :



L'agent oxydant est, dans ce cas, le proton solvaté,  $\text{H}_{(aq)}^+$ . Les produits de réaction sont l'ion ferreux solvaté,  $\text{Fe}_{(aq)}^{2+}$  et l'hydrogène gazeux  $\text{H}_{2(g)}$ . Pour simplifier, on omet généralement les indices qui indiquent la phase. De plus, comme les ions chlorures ne participent pas directement à la réaction, on peut simplifier la réaction (II. 2) :



En milieu neutre et alcalin, la corrosion des métaux est généralement due à une réaction du métal avec l'oxygène. En présence de l'humidité, par exemple, le fer se corrode et forme de la rouille ( $\text{FeOOH}$ ).



La rouille désigne un mélange complexe de différentes phases, d'oxyde et d'hydroxyde de fer. Sa composition varie en fonction des conditions climatiques et de la durée d'exposition à l'atmosphère. De plus, elle varie entre l'intérieur et l'extérieur de sa couche. En effet, les couches de rouilles contiennent normalement une partie intérieure (adjacente du métal) relativement dense, formée de magnétite ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) et de phases amorphes du  $\text{FeOOH}$ , ainsi qu'une partie extérieure poreuse, principalement constituée de lépidocrocite ( $\gamma\text{FeOOH}$ ) et de goethite ( $\alpha\text{FeOOH}$ ) [4].

## II. 4. Les types de corrosion

La corrosion peut se développer suivant différents processus qui caractérisent chacun un type de corrosion [4,7-9].

### a. Corrosion chimique

Il s'agit d'une réaction purement chimique entre la surface d'un matériau et un gaz ou un liquide non électrolyte. Par exemple, l'oxydation d'un acier ordinaire à haute température par l'oxygène de l'air est une corrosion chimique.

### b. Corrosion biochimique

C'est l'attaque bactérienne des matériaux métalliques, en particulier dans les canalisations enterrées ou posées sous les réservoirs de stockage, etc. En effet, le métabolisme du développement de certaines bactéries provoque la formation d'acide sulfurique qui attaque le métal.

### c. Corrosion électrochimique

C'est une réaction électrochimique entre la surface d'un matériau et un électrolyte. Cette réaction est accompagnée d'une formation de piles qui sont le siège de circulation du courant électrique. Par exemple des alliages de fer dans les milieux acides (chlorhydrique ou sulfurique).

#### c. 1. Principe de la corrosion électrochimique

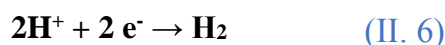
La corrosion électrochimique d'un métal comme le fer est la résultante d'un processus qui peut être schématisé par l'équation suivante :



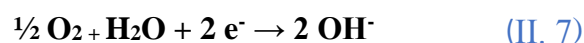
Cette réaction signifie simplement que les atomes du métal (Fe) sous l'action d'un processus de corrosion se transforment en ions positifs ( $\text{Fe}^{2+}$ ) qui quittent le métal pour passer dans l'électrolyte. Il y a donc changement d'état de la matière lié à la réaction de dissolution du métal. Ce changement d'état s'accompagne de la libération de deux électrons.

La conservation de la neutralité du milieu impose que les électrons émis par la réaction de dissolution (II. 3) soient consommés dans une seconde réaction qui peut être comme suit :

- En milieu acide :



- En milieu aéré neutre et basique :



En effet, lors d'un processus de corrosion, la surface du matériau est nécessairement le siège de deux réactions qui se produisent simultanément :

- Une réaction de dissolution ou d'oxydation (réaction anodique) ;
- Une réaction de décomposition du milieu : « réduction » (réaction cathodique).

### c. 2. Cinétique de la corrosion électrochimique

D'une manière générale, la vitesse de la réaction électrochimique est proportionnelle à l'intensité de courant traversant l'électrode selon la loi de Faraday :

$$V_{corr} = \frac{I_{corr}}{n F S} \quad (\text{II. 8})$$

$V_{corr}$  : vitesse de corrosion ( $\text{mol. m}^{-2}.\text{s}^{-1}$ ).

$I_{corr}$  : intensité de courant de corrosion (A).

$F$  : constante de Faraday ( $\text{C. mol}^{-1}$ ).

$S$  : surface de l'électrode ( $\text{m}^2$ )

$n$  : valence du métal

Lorsque l'intensité du courant de corrosion est rapportée à la surface  $S$  du métal qui se corrode, on l'appelle densité de corrosion et on la désigne par  $i_{corr}$ .

L'estimation de  $i_{corr}$  est nécessaire par la connaissance du mécanisme de la réaction électrochimique de corrosion et en particulier de l'étape déterminante qui peut être :

- Transport des réactifs vers la surface métallique.
- Transfert d'électrons à l'interface métal / électrolyte.
- Transport des produits de corrosion vers l'électrolyte

## II. 5. Les aspects de corrosion [4,7-9]

On décrit ci-dessous les grands traits des principales formes de corrosion dont certaines sont illustrées par des figures :

### a. Corrosion uniforme ou généralisée

La corrosion généralisée est la forme de corrosion la plus répandue. Elle correspond à une diminution uniforme d'épaisseur (Figure II.1).

Le taux de corrosion permet de savoir si le matériau peut être utilisée ou non ; c'est une perte de matière plus ou moins régulière sur toute la surface qui est en contact avec la solution. La surface entière du métal sert à l'oxydation et à la réduction, sans distinction de sites anodiques et cathodiques, exemple attaque des métaux par les acides.



**Figure II. 1.** Corrosion généralisée

### **b. Corrosion localisée [10]**

La corrosion localisée découle toujours de la corrosion uniforme, par couplage entre des zones hétérogènes soit du métal, soit du milieu, soit des conditions physico-chimiques existant à l'interface. Il suffit alors d'une petite anode et d'une grande cathode pour générer des vitesses de pénétration locales très importantes. La Corrosion localisée intervenant sur des sites discrets de la surface d'un métal exposé à un environnement corrosif. Elle peut apparaître sous forme de piqûres, fissures (inter-granulaire), par crevasse, etc.

#### **b. 1. Corrosion par piqûres**

Elle se caractérise par une attaque très localisée d'où son nom de "piqûre" (en anglais Pitting) et est généralement associée à une rupture locale du film passif qui se produit souvent en présence des halogénures, ou à une passivation incomplète. La quantité de métal corrodé est très faible mais cette forme d'attaque est dangereuse parce que peut parfois conduire à des perforations rapides des pièces affectées (Figure II. 2).



**Figure II. 2.** Corrosion par pique

### **b. 2. Corrosion inter-granulaire**

Comme son nom l'indique, cette forme de corrosion se manifeste par une attaque localisée aux joints de grains du matériau (Figure II. 3). Ces derniers, en effet, constituent des zones désordonnées par rapport au réseau cristallographique plus régulier des grains. Ils contiennent de ce fait de nombreux défauts de structure (lacunes, dislocations) favorables à la précipitation de phases intermétalliques ou de composés métalliques tels que les carbures, ainsi qu'à la ségrégation d'impuretés en solution solide en provoquant des zones anodiques et cathodiques .



**Figure II. 3.** Structure métallurgique touchée par la corrosion inter-granulaire

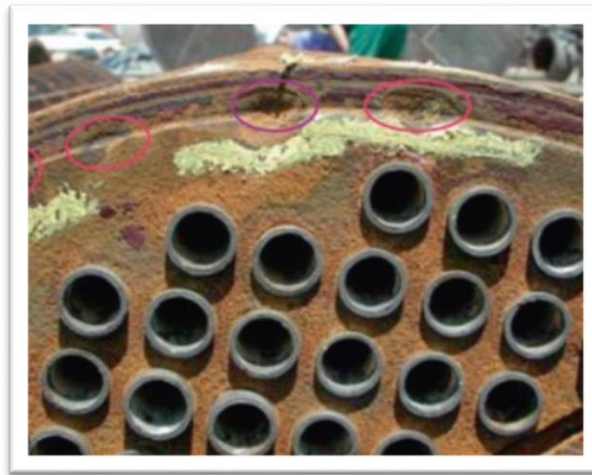
### **b. 3. Corrosion par crevasse**

Cette forme de corrosion extrêmement répandue présente de très grandes similitudes avec la corrosion par piqûres. Elle est en effet souvent favorisée par la présence d'halogénures (surtout chlorures). Son développement est fondamentalement lié à l'existence d'une zone de recoin (ou

crevasse) due à un recouvrement partiel de pièces métalliques, à un dépôt, à un filetage, à un joint... (Figure II. 4).

La première étape consiste généralement en un appauvrissement souvent de l'oxygène dans la zone confinée qui conduit à une pile de type Evans, les produits de corrosion s'accablent dans la crevasse en donnant par hydrolyse des oxydes et hydroxydes non protecteurs et des ions  $H_3O^+$ . Le milieu a tendance donc à devenir plus acide et à s'enrichir en anions (tels les chlorures) du fait de la migration permettant de neutraliser les charges  $H_3O^+$ . On observe alors une corrosion rapide dans ce milieu confiné. Ce phénomène de corrosion dans les zones confinées est influencé par de nombreux facteurs liés à la géométrie de la crevasse, à l'environnement, aux caractéristiques du métal.

La lutte contre la corrosion par effet de crevasse passe par des précautions lors de la conception et de la construction (les structures soudées sont sur ce point nettement supérieures aux structures boulonnées ou rivetées). On ne peut cependant éviter toute crevasse : existence de dépôts (boues, débris), structures immergées, salissures marines,...



**Figure II. 4.** Corrosion par crevasse entre plaque tubulaire et tubes d'échangeur

### c. Corrosion galvanique

Le processus de corrosion galvanique s'initie lorsque deux matériaux ayant des potentiels électrochimiques différents sont mis en contact dans un électrolyte (Figure II. 5). Un équilibre s'établit et confère au plus noble des deux un rôle de cathode tandis que le second constitue l'anode.

Dans le cas général, le couplage galvanique conduit à accroître la vitesse de corrosion de l'un des matériaux (l'anode, qui a le potentiel le moins élevé) et diminuer celle de l'autre (cathode, potentiel plus noble). Cette situation est mise à profit en protection cathodique où l'on utilise des anodes sacrificielles (zinc, magnésium, aluminium) pour protéger des structures métalliques (acier en milieu marin par exemple).



**Figure II. 5.** Corrosion galvanique des chicanes en acier de l'échangeur  
(Tubes en alliage de titanium)

#### **d. Corrosion par érosion**

La corrosion par érosion affecte de nombreux matériaux (aluminium, acier, etc.) Ce phénomène correspond à une dégradation de la surface sous l'effet de l'impact de particules, de gouttelettes, d'un jet, ou sous l'action d'un écoulement turbulent au voisinage d'un défaut de surface, et conduit à un amincissement local qui revêt souvent l'aspect d'une piqûre allongée. La turbulence ainsi créée contribue à éroder le film protecteur jusqu'à le faire disparaître, créant ainsi une pile de corrosion (Figure II. 6).



**Figure II. 6.** Corrosion par érosion**e. Corrosion sous contrainte**

Comme son nom l'indique, la corrosion sous contrainte (CSC) résulte de l'action conjuguée d'une contrainte mécanique (résiduelle ou appliquée), et d'un milieu agressif vis-à-vis du matériau, chacun de ces facteurs pris séparément n'étant pas susceptible à lui seul d'endommager la structure. Ce type de corrosion, particulièrement sournois et dangereux pour les installations, se caractérise par l'apparition de fissures inter ou transgranulaires dont la direction générale de propagation est perpendiculaire à la plus grande contrainte (Figure II. 7).



**Figure II. 7.** Corrosion sous contrainte d'un tube en acier inoxydable [11]

**II. 5. Facteurs de la corrosion**

Les phénomènes de la corrosion dépendent d'un grand nombre de facteurs et peuvent être classés en quatre groupes principaux (Tableau II. 1). La corrosion mettant en présence deux partenaires, le métal ou l'alliage et le réactif, on conçoit qu'elle dépendra à la fois des caractéristiques du métal et de celles du réactif. Le premier groupe est relatif aux facteurs définissant le réactif.

En ce qui concerne le métal ou l'alliage, la connaissance de la composition chimique est nécessaire, mais tout à fait insuffisante. Il faut donc connaître en plus de sa composition chimique les traitements mécaniques et thermiques subis par le métal de façon à savoir quelle est sa structure. Tous ces facteurs métallurgiques sont réunis dans le second groupe.

Lorsque la structure d'un métal ou d'un alliage est connue, il faut encore définir quelles sont les conditions dans lesquelles il est utilisé dans un réactif donné. Car son comportement peut être très différent suivant les cas. Le troisième groupe réunit les facteurs qui définissent les conditions d'emploi. Enfin, il est indispensable de définir dans un quatrième groupe les facteurs qui dépendent du temps.

Bien entendu, ces différents facteurs ne sont pas tous indépendant les uns des autres et certains d'entre eux figurent dans plusieurs groupes.

**Tableau II. 1.** Facteurs de la corrosion [12]

<b>Facteurs du milieu corrosif</b>	<b>Facteurs métallurgiques</b>	<b>Facteurs définissant les conditions d'emploi</b>	<b>Facteurs dépendant du temps</b>
<ul style="list-style-type: none"> <li>▪ Concentration du réactif</li> <li>▪ Teneur en oxygène</li> <li>▪ pH du milieu</li> <li>▪ Température</li> <li>▪ Pression</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>▪ Composition de l'alliage</li> <li>▪ Procédés d'élaboration</li> <li>▪ Impuretés</li> <li>▪ Traitement thermique</li> <li>▪ Traitement mécanique</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>▪ Etat de la surface</li> <li>▪ Forme des pièces</li> <li>▪ Emploi d'inhibiteur</li> <li>▪ Procédés d'assemblage</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>▪ Vieillessement</li> <li>▪ Tensions mécaniques</li> <li>▪ Modification des revêtements protecteurs</li> </ul>

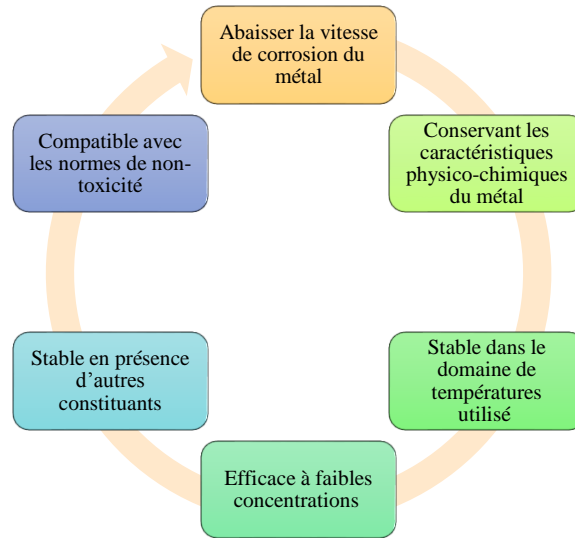
### III. Les inhibiteurs de corrosion

#### III. 1. Définitions et propriétés

Selon la NACE 'National Association of Corrosion Engineers' un inhibiteur est « *un composé chimique qui, ajouté en faible concentration au milieu corrosif, ralentit ou stoppe le processus de corrosion du métal en contact avec celui-ci* » [13].

Selon la norme ISO 8044, un inhibiteur de corrosion est une « *substance chimique ajoutée au système de corrosion à une concentration choisie pour son efficacité ; celle-ci entraîne une diminution de la vitesse de corrosion du métal sans modifier de manière significative la concentration d'aucun agent corrosif contenu dans le milieu agressif* » [14].

Selon ces définitions, un inhibiteur de corrosion doit donc satisfaire un certain nombre de propriétés fondamentales présentées sur la [Figure II.8.](#)



**Figure II. 8.** Propriétés des inhibiteurs.

### III. 2. Classement d'inhibiteurs

Il existe plusieurs possibilités de classer les inhibiteurs [5,14-16].

#### III. 2. 1. Nature des molécules de l'inhibiteur

##### a) Les inhibiteurs minéraux

Les inhibiteurs minéraux sont utilisés le plus souvent en milieu presque neutre, voire 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). Parmi les anions inhibiteurs, on trouve les chromates, les phosphates, les molybdates, les nitrates, les nitrites, les silicates, etc., et parmi les cations inhibiteurs on trouve essentiellement les ions  $\text{Ca}^{2+}$  et  $\text{Zn}^{2+}$ . Les inhibiteurs minéraux sont de moins en moins utilisés en raison de leur toxicité. Leur emploi limité à certains systèmes en circuit fermé [17-19].

##### b) Les inhibiteurs organiques

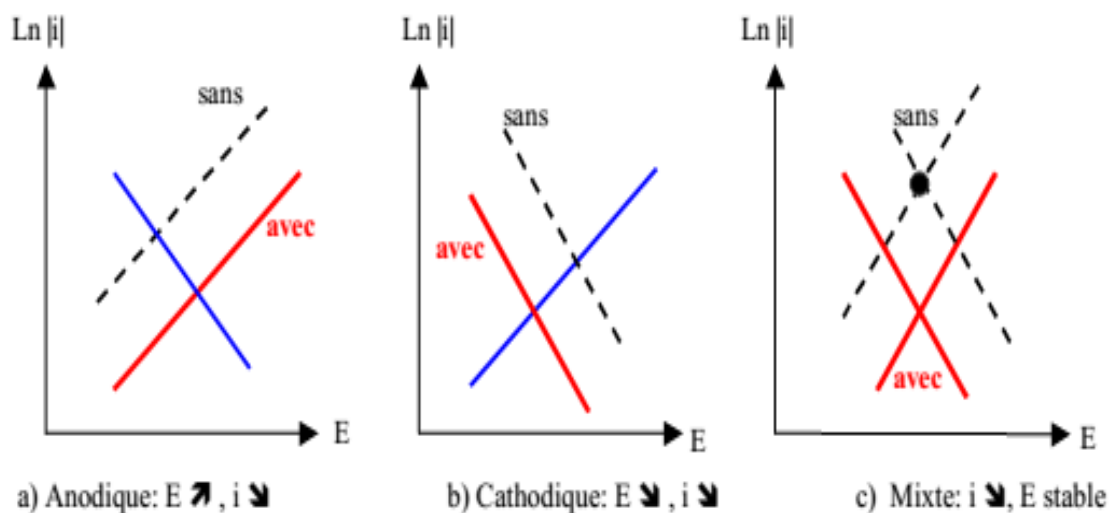
Les inhibiteurs organiques représentent un groupe très important d'inhibiteurs de corrosion et actuellement ils sont favorisés par rapport aux inhibiteurs inorganiques essentiellement pour des raisons d'écotoxicité. Ils sont généralement utilisés dans l'industrie pétrolière. La plupart de ces inhibiteurs ont principalement dans leur structure des atomes d'azote (N), de soufre (S) ou

d'oxygène (O) avec lesquels forment des liaisons avec le substrat métallique, ainsi que des cycles carboniques capables d'interagir avec la surface du substrat via les électrons  $\pi$  des doubles liaisons [20,21]. Cruz et coll. [22] ont montré que l'efficacité d'un inhibiteur organique est liée à ses propriétés d'adsorption, qui dépendent de la nature et de l'état de surface du métal, ainsi que du milieu corrosif.

### III. 2. 2. Mécanisme d'action électrochimique

Les inhibiteurs (anodiques, cathodiques et mixtes) en fonction de leur nature agissent par blocage soit des sites cathodiques (réduction des protons  $H^+$  et l'oxygène dissous), soit des sites anodiques (oxydation du métal). En effet, si le film protecteur est altéré par une rayure ou par une dissolution, ou si la quantité d'inhibiteur est insuffisante pour restaurer le film, la partie exposée se corrode en piqûres profondes.

- **les inhibiteurs anodiques**, généralement sous forme anionique, ralentissent la vitesse de la réaction d'oxydation par formation de composés insolubles avec des ions métalliques produits sur les sites anodiques. Ces inhibiteurs provoquent l'augmentation du potentiel de corrosion (Figure II. 9. a).
- **les inhibiteurs cathodiques** ralentissent la vitesse de la réaction cathodique de l'oxydant (oxygène, ou  $H^+$  de l'eau). Ces inhibiteurs causent la diminution du potentiel de corrosion (Figure II. 9. b).
- **les inhibiteurs mixtes** agissent à la fois sur la réaction anodique et cathodique. Ils modifient un peu le potentiel de corrosion [23] (Figure II. 9. c).



### Figure II. 9. Mode d'action électrochimique des inhibiteurs

#### III. 2. 3. Mode d'action interfaciale

Les inhibiteurs de corrosion n'ont pas un mode d'action propre, unique, car ils sont liés au système de corrosion.

L'adsorption des composés organiques peut être décrite par deux principaux types d'interaction à savoir l'adsorption physique et la chimisorption. Ces deux types d'adsorption sont influencés par la nature et la charge du métal, la structure chimique du produit organique et le type d'électrolyte [24].

##### III. 2. 3. 1. Adsorption des molécules inhibitrices sur la surface

L'adsorption physique conserve l'identité aux molécules adsorbées qui se caractérisent par de faibles énergies de liaisons, inférieures à  $-20 \text{ kJ.mol}^{-1}$  [25,26]. L'adsorption peut s'effectuer par mono ou multi couches ; trois types de forces sont à distinguer :

- Les forces de dispersion (*Vander Waals*,...) toujours présentes,
- Les forces polaires, résultantes de la présence de champ électrique,
- Les liaisons hydrogène dues aux groupements hydroxyle ou amine.

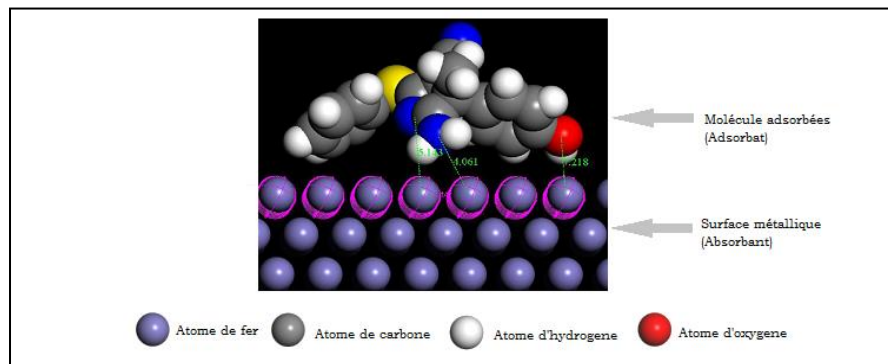


Figure II. 10. Schéma descriptif de l'adsorption physique [27].

La *chimisorption* ou l'adsorption chimique consiste en la mise en commun de paires d'électrons formant des liaisons chimiques stables entre l'inhibiteur et le métal à protéger [28]. La chimisorption est un phénomène irréversible.

Dans le cas des métaux de transition (Fer, cuivre,...), le transfert d'électrons se fait entre les orbitales de hautes énergies de l'inhibiteur et les orbitales « d » vacantes de faible énergie du métal. Ce dernier est considéré comme accepteur d'électrons.

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

Les électrons proviennent en grande majorité des doublets non appariés des molécules inhibitrices telles que O, N, S, P,....

La *chimisorption* est généralement irréversible. Les molécules adsorbées ne peuvent pas être accumulées sur plus d'une monocouche. L'enthalpie libre associée à ce phénomène est supérieure à  $-40 \text{ kJ.mol}^{-1}$  [29].

La distance entre la surface et la molécule adsorbée est plus courte que dans le cas de la physisorption ( $>3.5 \text{ \AA}$ ) [30].

Toutefois quand l'enthalpie libre est comprise entre  $-20$  et  $-40 \text{ kJ mol}^{-1}$ , l'adsorption est mixte et peut s'expliquer par une *physisorption* et une *chimisorption* [31].

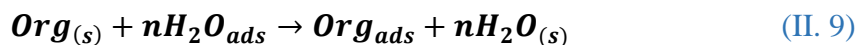
Néanmoins, cette classification n'est pas tout à fait adéquate car un même inhibiteur peut présenter à la fois des caractéristiques propres à chaque groupe de classement.

### III. 2. 3. 2. Formation d'un film intégrant les produits de dissolution du substrat

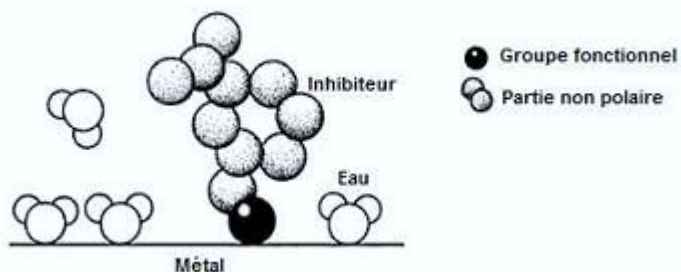
Cette forme d'inhibition, appelée également inhibition «d'interphases» traduit la formation d'un film tridimensionnel entre le substrat corrodé et les molécules d'inhibiteur. Les inhibiteurs d'interphases ne sont pas uniquement adsorbés aux interfaces (Métal / oxyde) et (oxyde / électrolyte), mais sont également incorporés dans les couches barrières (formation de complexes) [32,33].

### III. 3. Comportements des inhibiteurs organiques en milieu acide

En milieu acide, les inhibiteurs les plus fréquemment utilisés sont des molécules de type organique. Dans les solutions aqueuses, en raison de leur caractère polaire, les molécules d'eau s'adsorbent à la surface du métal et seront substituées par les molécules organiques (Figure II. 11). D'après *IB. Obot et al* [34], 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.



**Figure II. 11.** Adsorption d'un inhibiteur organique sur une surface métallique en milieu aqueux.

Les composés organiques insaturés (à double ou triple liaison) sont porteurs d'électrons capables de créer des liaisons avec les atomes métalliques. Ces liaisons se feront préférentiellement avec une surface métallique chargée positivement. La présence d'une liaison insaturée peut donc être très favorable à l'efficacité inhibitrice d'une molécule organique en milieu acide, puisque celle-ci peut alors s'adsorber indifféremment sur une surface chargée négativement (électrons  $\pi$ ) ou positivement (cation).

La tendance à une forte adsorption augmente quand les électrons sont moins liés à l'atome donneur ; en effet plus les atomes fonctionnels ont tendance à former des liaisons avec le métal en donnant facilement 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 augmente avec la diminution de l'électronégativité de ces atomes fonctionnels [35,36].

L'efficacité de l'inhibition augmente selon l'ordre suivant :



### III. 4. Isotherme d'adsorption

Il est essentiel de connaître le mode d'adsorption et l'isotherme d'adsorption qui peuvent donner des informations importantes sur le mécanisme de corrosion en montrant le type d'interaction entre l'inhibiteur et la surface métallique [37]. Il existe Plusieurs modèles d'isothermes d'adsorption [38], mais les plus importants qui sont rattachés à l'inhibition de la corrosion sont l'isotherme de Langmuir, Temkin, et Freundlich.

### ➤ Isotherme de Langmuir

Le modèle de Langmuir suppose qu'il existe sur 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 [39]. Ce modèle est donné par l'équation suivante :

$$C/\theta = 1/K_{ads} + C \quad (\text{II. 10})$$

Où :

$\theta$  : Le taux de recouvrement de la surface

$C$  : La concentration de l'inhibiteur

$K_{ads}$  : La constante d'équilibre du processus d'adsorption

### ➤ Isotherme de Temkin

Dans le modèle de Temkin, l'énergie libre d'adsorption de l'adsorbat est une fonction linéaire du taux de recouvrement  $\theta$  et les constantes de vitesse chimiques sont en fonction de  $\theta$ . Il y a une attraction ou une répulsion entre espèces adsorbées à la surface [40-42]. L'équation de l'isotherme de Temkin est :

$$\theta = \frac{1}{\alpha} \ln K_{ads} + \frac{1}{\alpha} \ln C \quad (\text{II. 11})$$

### ➤ Isotherme de Freundlich

Ce modèle est utilisé dans le cas de formation de multicouches sur la surface métallique où les sites sont hétérogènes ayant des énergies de fixation différentes. Généralement l'isotherme de Freundlich est donné par la relation suivante [43,44]:

$$\ln \theta = \ln K_{ads} + \alpha \ln C \quad (\text{II. 12})$$

$\alpha$  : est un paramètre qui tient compte de l'hétérogénéité de la surface et des interactions intermoléculaires dans la couche adsorbée.

Il est en général très délicat de définir à quel type d'isotherme obéit le comportement d'un inhibiteur dans un système donné. On peut simplement souligner que l'adsorption sur une surface hétérogène correspond plus souvent à une isotherme de type Langmuir [45].

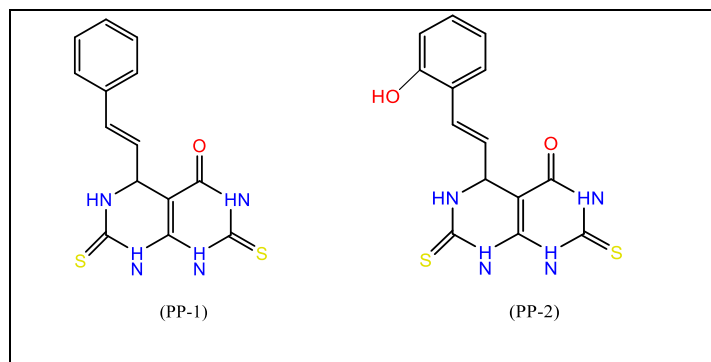
#### IV. Mise au point bibliographique sur des hétérocycles et composés azotés utilisés comme inhibiteurs de corrosion en milieu acide

Les hétérocycles azotés jouent un rôle très important comme inhibiteurs de corrosion de l'acier en milieu acide [46,47]. L'utilisation principale des inhibiteurs dans les solutions acides se situe dans les procédés industriels de nettoyage [48,49].

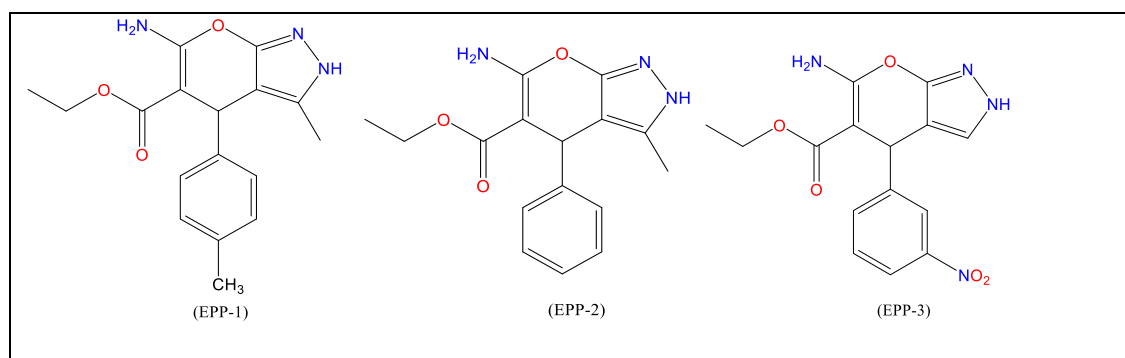
Différents travaux ont été rapportés dans la littérature sur l'inhibition de la corrosion d'acier par des hétérocycles azotés dans un milieu acide.

Dans ce contexte, nous allons décrire d'une façon succincte les travaux récents dans ce domaine.

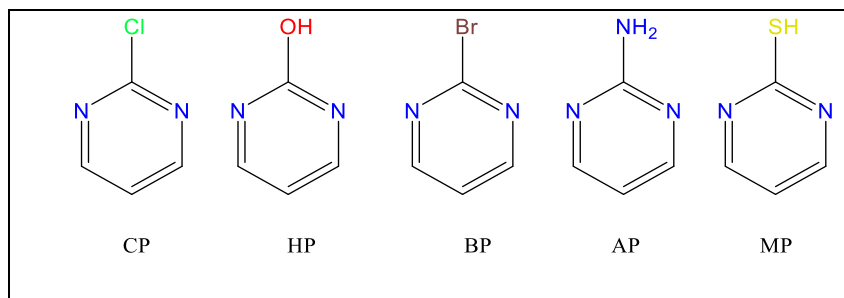
**J. Haque et al.** [50] ont étudié l'effet de deux dérivés de pyrimidine, le 5-styryl-2,7-dithio-2,3,5,6,7,8-hexahydropyrimido[4,5-d] pyrimidin-4(1H) one (PP-1) et le 5-(2-hydroxyphényl)-2,7-dithio-2,3,5,6,7,8-hexahydropyrimido[4,5-d]-pyrimidin-4(1H) one (PP-2) sur l'inhibition de l'acier N80 utilisé dans l'industrie pétrolière en milieu 15% HCl en effectuant les méthodes suivantes: la perte de poids, les courbes de polarisation, la spectroscopie d'impédance électrochimique, et complétées par une étude théorique. Les résultats obtenus ont montré que l'efficacité inhibitrice croit avec l'augmentation de la concentration et diminue avec la température et évolue selon l'ordre suivant : PP-1>PP-2. L'adsorption sur la surface métallique suit l'isotherme de Langmuir. Les calculs de simulation DFT et Monte Carlo s'accordaient avec les résultats expérimentaux.



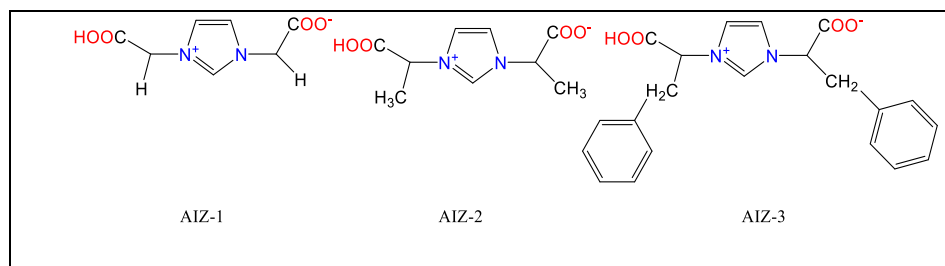
L'effet d'inhibition de trois nouveaux inhibiteurs de corrosion, dérivés de Pyranpyrazole : le 6-amino-3-méthyl-4-(*p*-tolyl)-2,4-dihydropyrano [2,3,C] pyrazole-5 carboxylate d'éthyle (EPP-1), éthyle 6-amino-3-méthyl-4(phényle) -2,4-dihydropyrano [2,3,C] pyrazole-5-carboxylate (EPP-2), éthyle 6-amino-3-méthyl-4-(3-nitrophényl)-2,4dihydro- pyrano [2,3, C] pyrazole-5-carboxylate (EPP-3) sur la corrosion de l'acier dans un milieu acide 1M HCl, en utilisant la perte de poids par gravimétrie, polarisation potentiodynamique et spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS) ont été étudiées par *P. Dohare et al.* [51]. Ils ont montré que l'efficacité maximale de (EPP-1) atteint le pourcentage de 98,8% à 100 mg / L. Les inhibiteurs ont suivi l'isotherme d'adsorption de Langmuir. La théorie fonctionnelle de la densité (DFT) a été utilisée pour comprendre la relation donneur-accepteur entre les inhibiteurs et le métal.



L'influence de la nature de la substitution des dérivés de pyrimidine (2 chloropyrimidine 'CP', 2-hydroxypyrimidine 'HP', 2-bromopyrimidine 'BP', 2 aminopyrimidine 'AP', 2-mercaptopyrimidine 'MP') sur la corrosion de l'acier laminé dans une solution 0,1 M de HNO<sub>3</sub> a été étudiée par *X. Li et al* [52]. Le 2-mercaptopyrimidine (MP) s'est avéré être un bon inhibiteur avec un taux d'efficacité d'inhibition atteignant 99,1% à une faible concentration de 0,50 mM. En revanche les quatre autres dérivés de pyrimidine présentaient une capacité inhibitrice faible.

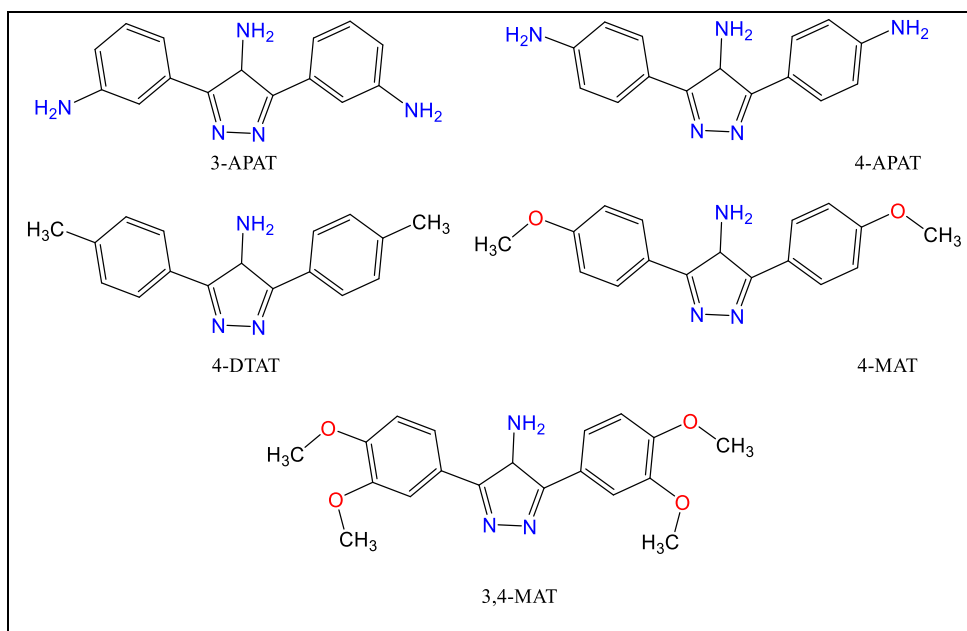


La performance d'inhibition de la corrosion de trois nouveaux inhibiteurs de corrosion à base d'acides aminés, à savoir le 2- (3- (carboxyméthyl) -1-imidazol-3-ium-1-yl) acétate (**AIZ-1**), le 2- (3- (1-carboxyéthyl) -1H-imidazole- 3-ium-1-yl) propanoate (**AIZ-2**) et 2- (3- (1-carboxy-2-phényléthyl) -1H-imidazol-3-ium-1-yl) -3-phénylpropanoate (**AIZ-3**) a été étudiée par *Srivastava et al.* (2017) [53] dont ils ont utilisé les méthodes d'impédance électrochimique et de polarisation potentiodynamique. Ils ont constaté d'après les résultats obtenus que parmi les inhibiteurs étudiés, **AIZ-3** a montré l'efficacité d'inhibition maximale. Les résultats de l'étude potentiodynamique révèlent que **AIZ-1** agit comme un inhibiteur cathodique tandis que **AIZ-2** et **AIZ-3** agissent comme des inhibiteurs de type mixte. Les résultats des études EIS ont montré qu'en présence d'inhibiteurs, la résistance à la polarisation augmentait et que le  $C_{dl}$  diminuait en raison de l'adsorption d'inhibiteurs à la surface du métal.

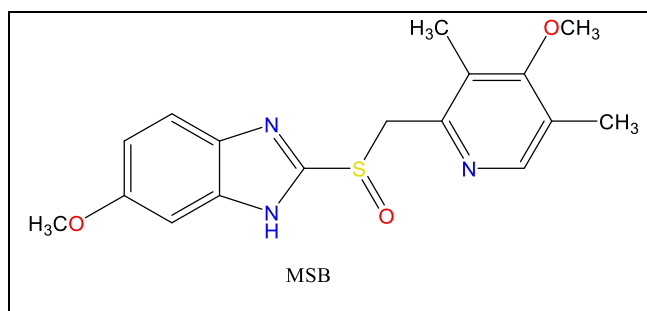


*M. Tourabi et al.* [54] ont synthétisé des nouveaux hétérocycles dérivés de 3,5-diaryl-4-amino-1,2,4-triazole. L'efficacité d'inhibition de la corrosion de ces dérivés a été étudiée dans un milieu HCl 1M pour un acier doux par la perte de poids. Les résultats ont montré que l'efficacité d'inhibition augmente avec la diminution de la température et l'augmentation de la concentration d'inhibiteurs. Les valeurs d'efficacité d'inhibition pour les triazoles suivent l'ordre **3-APAT** < **4-**

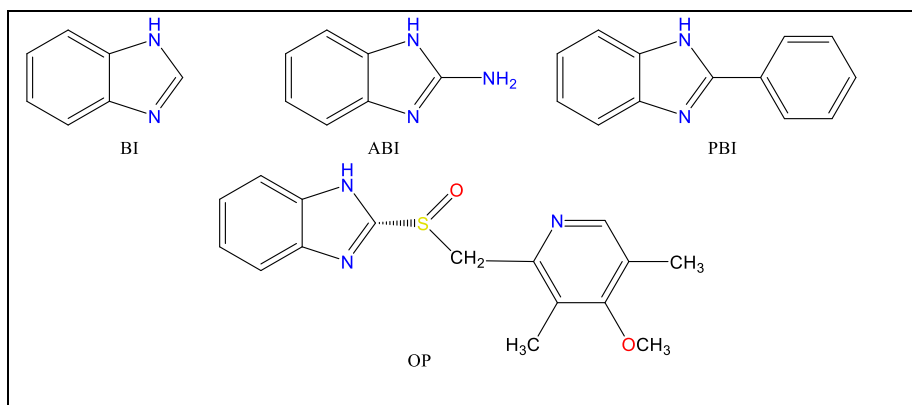
APAT <4-DTAT <4-MAT <3,4-MAT. Le triazole 3,4-méthoxyphényl substitué (3,4-MAT) présentait l'efficacité d'inhibition la plus élevée de 98,5% à une concentration de  $10^{-4}$  M.



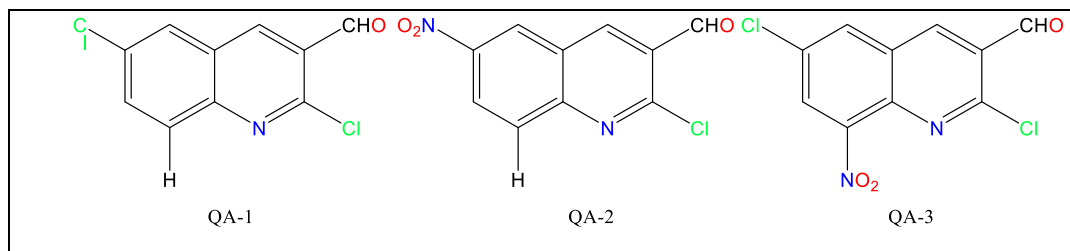
La performance d'inhibition du 5-méthoxy-2 - [(4-méthoxy-3,5-diméthyl-pyridin-2-yl) méthylsulfinyl] benzimidazole (**MSB**) sur la corrosion de l'acier au carbone dans 1M HCl a été étudiée par spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS) et des mesures potentiodynamiques à diverses concentrations [55]. Il a été trouvé que le composé testé a une efficacité inhibitrice élevée contre la corrosion de l'acier au carbone dans une solution de HCl. L'efficacité d'inhibition augmente avec la concentration et diminue un peu avec l'élévation de la température de 303 à 333 K. Ce composé est classé comme inhibiteur de corrosion de type mixte avec contrôle prédominant de la réaction cathodique.



**Y. Zhou et al.** [56] ont étudié l'effet d'inhibition de la corrosion de quatre inhibiteurs de corrosion à base d'imidazolium sur l'acier doux en milieu acide, à savoir benzimidazole (**BI**), 2-aminobenzimidazole (**ABI**), 2-phénylbenzimidazole (**PBI**) et oméprazole (**OP**). Les résultats expérimentaux confirmés par des mesures électrochimiques ont montré que l'**OP** présente parmi les quatre composés la meilleure performance inhibitrice.

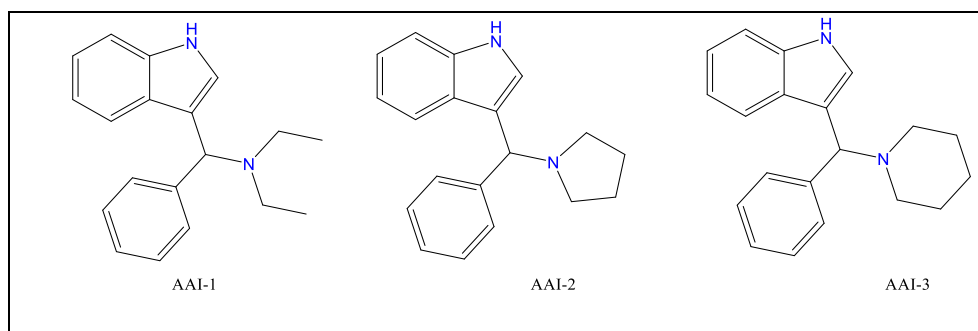


**H. Lgaz et al.** [57] ont étudié les propriétés d'inhibition de la corrosion de trois dérivés de la quinoléine, à savoir le : 2,6-dichloroquinoline-3-carbaldéhyde (**QA-1**), le 2-chloro-6-nitroquinoline-3-carbaldéhyde (**QA-2**) et le 2,6-dichloro-8-nitroquinoline-3-carbaldéhyde (**QA-3**) pour l'acier doux dans 1 M HCl à 303 K en utilisant des techniques électrochimiques. Les résultats expérimentaux ont montré que les dérivés de la quinoléine sont d'excellents inhibiteurs et que leur adsorption sur la surface métallique suivent l'ordre QA-3>QA-2>QA-1. Les résultats électrochimiques ont révélé que les dérivés de quinoléine se comportent comme des inhibiteurs de type mixte.

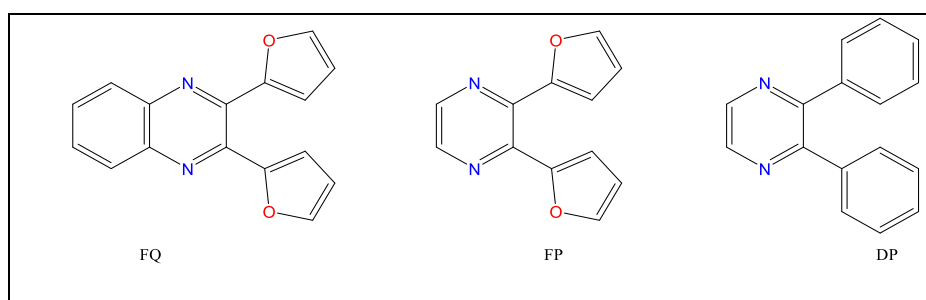


L'influence de la taille du cycle et du cycle de trois indoles 3-amino alkylés à savoir, N - ((1H-indol-3-yl) (phényl) méthyl) -N-éthyléthanamine (**AAI-1**) , 3- (phényl (pyrrolidin-1-yl) méthyl) -1H-indole (**AAI-2**) et 3- (phényl (pipéridin-1-yl) méthyl) -1H-indole (**AAI-3**) sur la

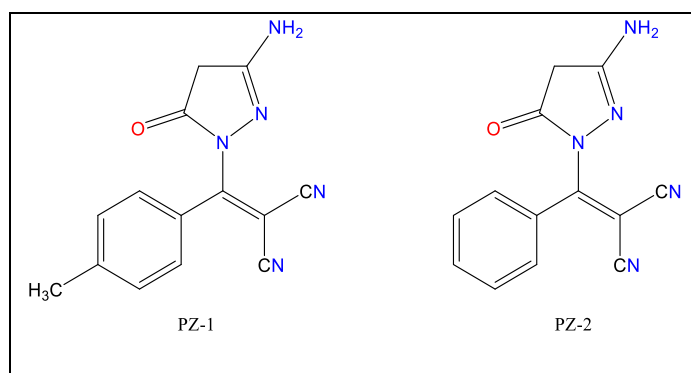
corrosion de l'acier doux dans une solution de HCl 1M en utilisant des méthodes gravimétriques, électrochimiques et des calculs chimiques quantiques, a été étudié par *C. Verma et al.* [58]. Les résultats expérimentaux et théoriques ont montré que les indoles 3-amino alkylés avec des groupes amino cycliques présentent une efficacité d'inhibition supérieure à celle avec un groupe amino à chaîne ouverte. Les résultats suggèrent en outre que l'efficacité d'inhibition augmente avec l'augmentation de la taille du cycle du groupe amino, de sorte que l'indole 3-aminoalkyle contenant 6 pipéradines (cycle à 6 chaînons) présente une performance d'inhibition plus élevée que le 3-amino contenant 5 pyrrolidine.



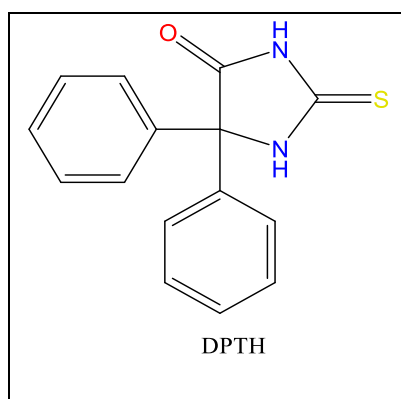
Le comportement à la corrosion de l'acier doux dans 1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> a été étudié en utilisant le 2,3-diphénylpyrazine (DP), le 2,3-di (furan-2-yl) pyrazine (FP) et le 2,3-di (furan-2-yl) quinoxaline (FQ) en tant qu'inhibiteurs utilisant des méthodes de perte de poids, de polarisation potentiodynamique et de spectroscopie d'impédance électrochimique [59]. Les résultats ont montré que les trois inhibiteurs possèdent un excellent effet d'inhibition de la corrosion de l'acier doux. Les molécules inhibitrices sont adsorbées sur la surface de l'acier, bloquant les sites réactifs disponibles pour l'attaque acide.



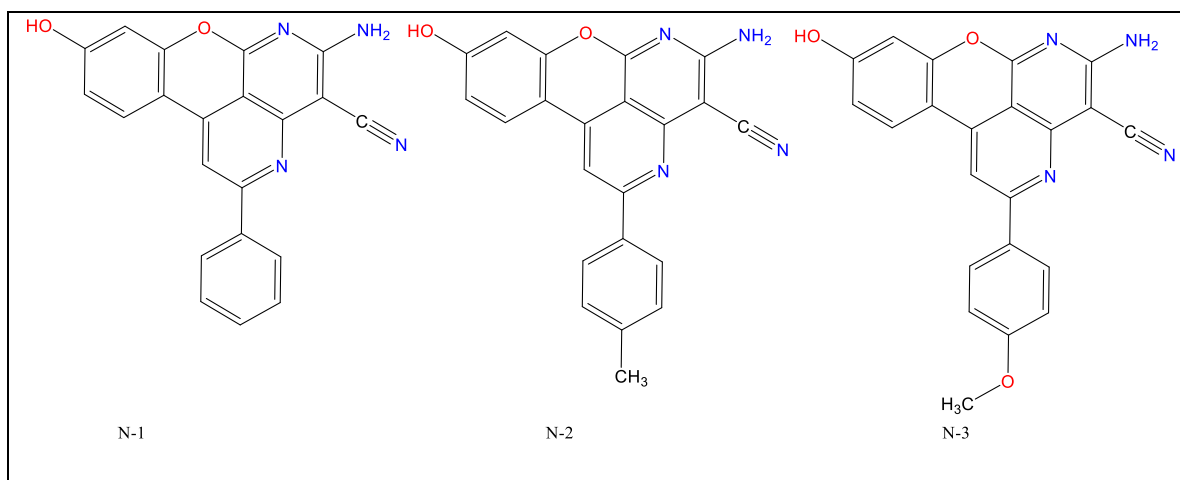
La protection contre la corrosion de l'acier N80 dans 15% de HCl par deux dérivés de pyrazolone : le 2- (3-amino-5-oxo-4,5-dihydro-1H-pyrazol-1-yl) (p-tolyl) méthyl malononitrile (**PZ-1**) et le 2 - ((3-amino-5-oxo-4,5-dihydro-1H-pyrazol-1-yl) (phényl) méthyl) malononitrile (**PZ-2**) a été étudiée à l'aide de méthodes gravimétriques et électrochimiques par **K. R. Ansari et al.** [60]. Les résultats observés révèlent que le **PZ-1** est un meilleur inhibiteur que le **PZ-2**. La polarisation du Tafel montre que les PZ sont des inhibiteurs de type mixte, mais qu'ils affectent principalement la réaction cathodique.



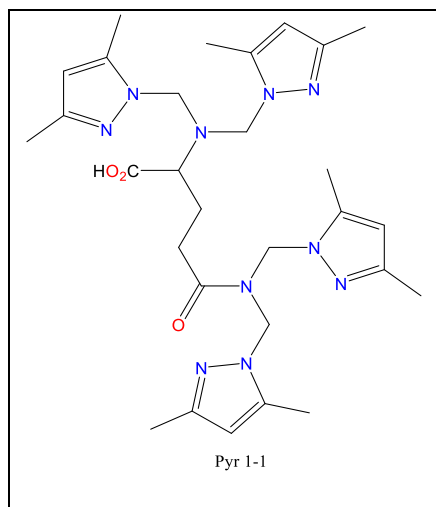
**A. O. Yüce et al.** [61] ont étudié par polarisation potentiodynamique et par les impédances électrochimiques l'effet inhibiteur de 5,5 diphényl 2-thiohydantoïne (**DPTH**) vis à vis de la corrosion de l'acier en milieu HCl 1M. Les mesures électrochimiques indiquent que les efficacités d'inhibition augmentent avec la concentration croissante de **DPTH**. De plus, les paramètres chimiques quantiques de **DPTH** ont été calculés pour expliquer le mécanisme d'inhibition de la corrosion.



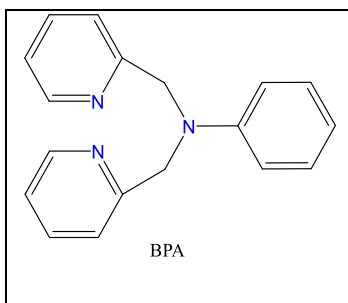
Les propriétés inhibitrices de corrosion de l'acier en milieu acide chlorhydrique 1M de trois nouvelles naphtyridines : le 5-amino-9-hydroxy-2-phénylchroméno [4,3,2 de] [1,6] naphtyridine-4-carbonitrile (**N-1**), 5-amino-9 - hydroxy-2- (p-tolyl) chroméno [4,3,2-d] [1,6] naphtyridine-4-carbonitrile (**N-2**), et 5-amino-9-hydroxy-2- (4- méthoxyphényl) chroméno [4,3,2-d] [1,6] naphtyridine-4 carbonitrile (**N-3**) ont été adoptées par **P. Singh et al.** [62] en utilisant des méthodes de perte de poids, de spectroscopie d'impédance électrochimique et de polarisation potentiodynamique. Tous les trois composés montrent des activités d'inhibition élevées ; **N-1** (94,28%), **N-2** (96,66%), **N-3** (98,09%) à  $6,54 \times 10^{-5}$  M. Les paramètres chimiques quantiques sont bien corrélés avec les résultats expérimentaux, qui supportent une efficacité d'inhibition plus élevée de **N-3**, **N-2** due à l'effet donneur d'électrons des substituants  $-OCH_3$  et  $-CH_3$  respectivement, que **N-1** qui est dépourvu de substituant. Les amplitudes des énergies d'adsorption obtenues à partir des simulations de Monte Carlo sont également en accord avec la tendance de l'efficacité d'inhibition expérimentale.



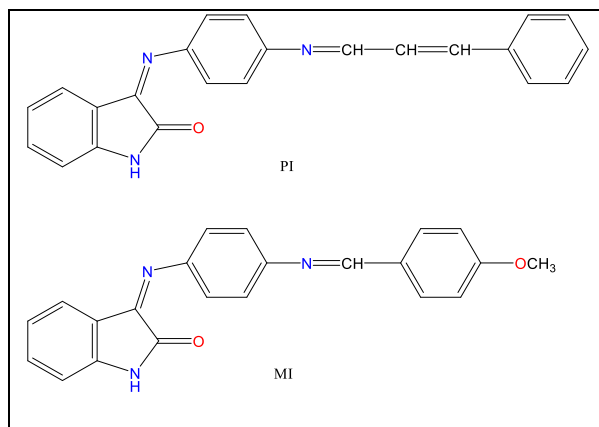
L'acide 2-[Bis-(3,5-diméthyl-pyrazol-1-ylméthyl)-amino]-4-[bis-(3,5-diméthylpyrazol 1-ylméthyl) carbamoyl]-butyrique (**Pyr1-1**) a été évalué comme un inhibiteur de corrosion pour l'acier au carbone en utilisant la perte de poids et la polarisation électrochimique (EIS) [63]. L'efficacité d'inhibition augmente avec l'augmentation de la concentration de **Pyr1-1**, montrant une efficacité inhibitrice maximale de 93,5% à 298 K et diminue avec l'augmentation de la température.



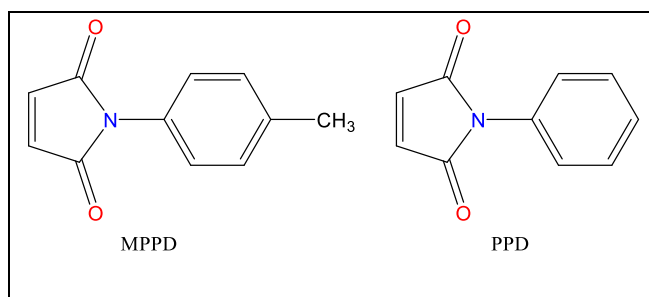
**B. Xu et al.** [64] ont étudié la performance d'inhibition d'un dérivé pyridine N, N-bis (2-pyridylméthyl) aniline (BPA), pour l'acier doux dans 1,0 M HCl dont elle a été évaluée par perte de poids, mesures électrochimiques et microscopie électronique à balayage. Il a été constaté que le BPA se comportait comme un inhibiteur de type mixte, retardant à la fois la dissolution du métal anodique et les réactions d'évolution de l'hydrogène cathodique. Le processus d'adsorption du BPA obéit à l'isotherme de Langmuir. L'étude au microscope électronique à balayage a prouvé que le BPA peut présenter une bonne capacité d'inhibition en formant un film protecteur sur la surface de l'acier doux.



L'effet d'inhibition de la corrosion des bases de Schiff de l'isatine, à savoir la 3- (4- (3-phénylallylidèneamino)-phénylimino)-indolin-2-one (PI) et la 3-(4-(4méthoxybenzylidèneamino)phénylimino) indolin-2-one (MI) a été étudié dans H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 20% pour l'acier doux en utilisant la gravimétrie, la spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS), la polarisation potentiodynamique (Tafel) [65]. L'adsorption des inhibiteurs a lieu en obéissant l'isotherme d'adsorption de Langmuir et agissaient comme un type mixte.

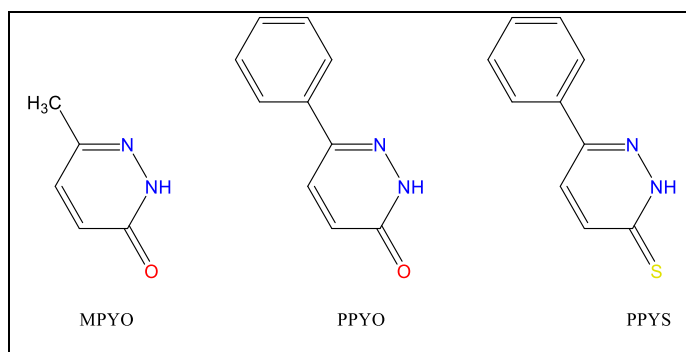


Nouveaux dérivés 1 H-pyrrole-2,5-dione, à savoir la 1-phényl-1 H-pyrrole-2,5-dione (PPD) et la 1- (4-méthylphényl) -1 H-pyrrole-2,5-dione (MPPD) ont été synthétisés et leur action inhibitrice contre la corrosion de l'acier au carbone dans une solution de HCl 1 M a été étudiée à 308 K par perte de poids, courbes de polarisation potentiodynamique et méthodes de spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS) [66]. Les résultats ont montré que les dérivés de 1H-pyrrole-2,5-dione étudiés sont de bons inhibiteurs de corrosion pour l'acier au carbone dans un milieu HCl 1M, leur efficacité d'inhibition augmente avec la concentration d'inhibiteur, et MPPD est légèrement plus efficace que PPD.

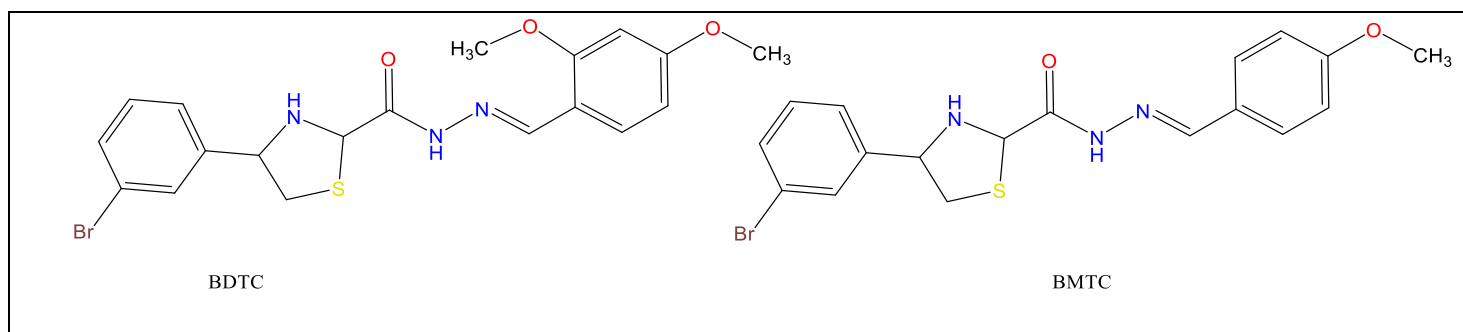


A. Khadiri *et al.* [67] ont testé les performances d'inhibition de la corrosion de trois dérivés de la pyridazine, la 6-méthyl-4,5-dihydro-2H-pyridazine-3-one (MPYO), la 6-phényl-2H-pyridazine-3-one (PPYO) et la 6-phényl-2H -pyridazine-3-thione (PPYS) pour l'acier doux dans une solution de HCl 1 M par gravimétrie, polarisation potentiodynamique et techniques de spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS). L'effet de la structure moléculaire sur l'efficacité de l'inhibition a été théoriquement étudié par la théorie fonctionnelle de la densité (DFT). Les études expérimentales et théoriques concordent bien et confirment que le PPYS est le meilleur

inhibiteur de corrosion parmi les composés organiques étudiés qui était lié à la présence d'un centre d'adsorption plus favorable de l'atome S dans sa structure moléculaire

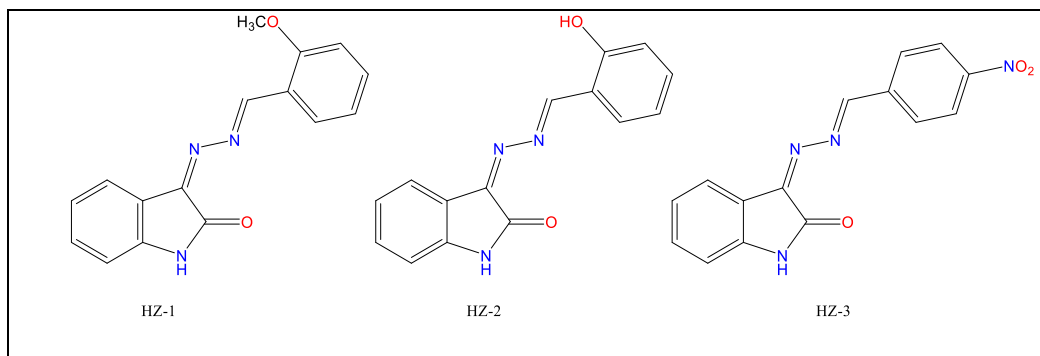


*C. Kumar et al.* [68] ont étudié l'effet des composés hétérocycliques à bases de Schiff à savoir le 4-(4-bromophényl)-N'-(2,4- diméthoxybenzylidène) thiazole-2-carbohydrazide (BDTC), 4-(4-bromophényl)-N'-(4-méthoxybenzylidène) thiazole-2 carbohydrazide (BMTC) et 4-(4-bromophényl)-N'-(4-hydroxybenzylidène) thiazole-2-carbohydrazide (BHTC) sur la corrosion de l'acier en milieu HCl 0.5M dans une intervalle de température de 25 à 55°C par la perte de poids, les courbes de polarisation et la spectroscopie d'impédance électrochimique. Les courbes de polarisation indiquent que ces composés agissent comme inhibiteurs mixtes et l'efficacité inhibitrice croit avec l'augmentation de la concentration et diminue avec la température. L'adsorption de ces trois inhibiteurs suit le modèle de l'isotherme de Langmuir.

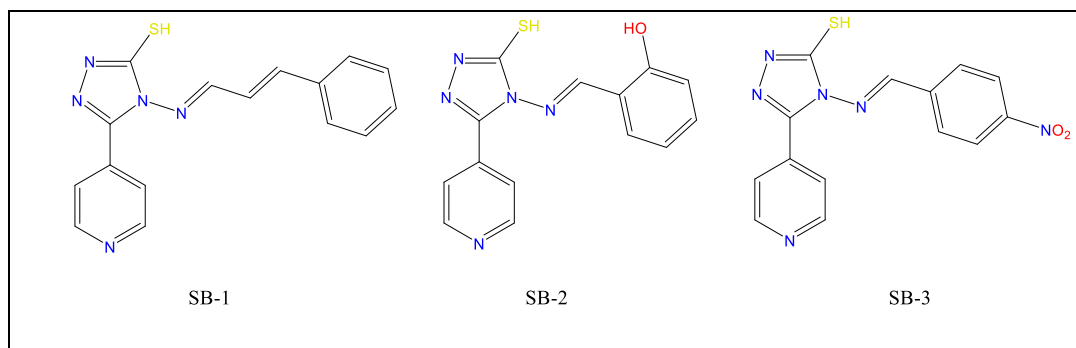


L'influence de trois bases de Schiff à savoir : (2-méthoxybenzylidène) hydrazono) indolin-2-one (HZ-1), (2-hydroxybenzylidène) hydrazono) indolin-2-one (HZ-2) et (4- nitrobenzylidène) hydrazono) indolin-2-one (HZ-3) sur la corrosion de l'acier en milieu HCl 1M dans l'intervalle de température de 35 à 60 °C a été étudiée par des méthodes électrochimiques [69] . L'efficacité

inhibitrice augmente avec l'augmentation de la concentration et diminue avec la température. L'adsorption de ces inhibiteurs suit l'isotherme d'adsorption de Langmuir et les courbes de polarisation indiquent que ces inhibiteurs sont de type mixte.

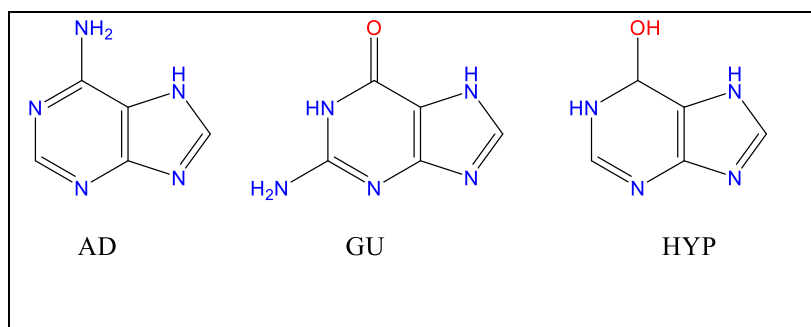


L'efficacité inhibitrice de quelques composés organiques hétérocycliques à savoir le (3-phénylallylidène) amino-5-(pyridine-4-yl)-4H-1,2,4-triazole-3-thiol (**SB-1**), 3-mercapto-5-(pyridine-4-yl)-4H-1,2,4-triazole-4-yl) imino) méthyl) phénol (**SB-2**) et (4-nitrobenzylidène) amino)-5-(pyridine-4-yl)-4H-1,2,4-triazole-3-thiol (**SB-3**) a été étudiée sur la corrosion de l'acier en milieu HCl 1M [70]. Le (3-phénylallylidène) amino-5-(pyridine-4-yl)-4H-1, 2,4- triazole-3-thiol présente une meilleure performance d'inhibition de 96,6 % à  $150 \text{ mg L}^{-1}$ . Le mode d'adsorption à la surface de l'acier suit l'isotherme de Langmuir. Les courbes de polarisation indiquent que les composés étudiés agissent comme inhibiteurs mixtes.

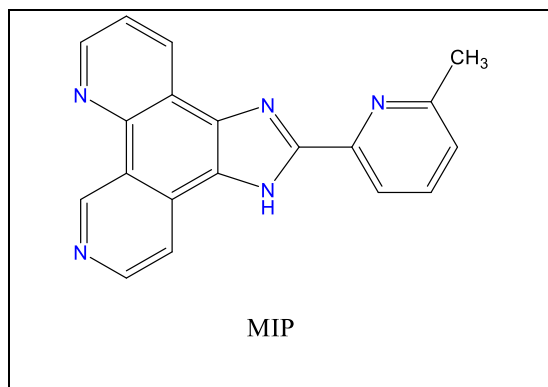


L'effet d'inhibition de l'adénine (**AD**), guanine (**GU**) éthypoxanthine (**HYP**) sur la corrosion de l'acier C38 en milieu corrosif d'acide chlorhydrique 1M a été étudié par *O. Nnabuk et al.* [71]. Ils ont montré que l'efficacité inhibitrice augmente avec la concentration d'AD, GU et HYP et leur

adsorption sur la surface de l'acier X38 suit l'isotherme de Langmuir. Cette efficacité diminue avec l'augmentation de la température.



L'effet du 2-(6-méthylpyridin-2-yl)- 1H-imidazo[4,5-f][1, 10] phénanthroline (**MIP**) sur l'inhibition de la corrosion de l'acier en milieu H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0.5 M dans une intervalle de température variant de 30 à 60 °C a été étudié par *N. Obi-Egbedi et al.* [72]. Ils ont constaté que l'efficacité inhibitrice croît avec l'augmentation de la concentration et diminue avec la température.



## V. Références

1. Sridhar, N., Brossia, C., Dunn, D., and Anderko, A. *Corrosion*, 2004, vol. 60, no. 10, pp. 915-936.
2. Fontana, M. *Corrosion Engineering*, McGraw-Hill, Boston, 1986, pp. 12-38.
3. Berer, J., Michel, A., Philibert, J., And Talbot, J. *Métallurgie générale*, 2ème édition, Ed. MASSON, 1984, Paris. PP. 389, 1984 pp.
4. Landolt, D. *Presses polytechniques et universitaires romandes*, Lausanne, 1993, vol. 12, pp. 553.
5. Fiaud, C., Lemaitre, C., and Pébère, N. *Lavoisier*, Paris, 2002.
6. Hammer, N. E. *Mat. Pro*, 1965, vol. 4-1, pp. 79.
7. Pierre, R. R. *Editorial McGraw-Hill*, 2008.
8. Talbot, D. E. J., and Talbot, J. D. R. *Corrosion science and technology*. CRC press, 2007
9. Whitcraft, P. K. *Corrosion technology-New York and Basel*, 1996, vol. 11, pp. 1-22.
10. Dabosi, F., Beranger, G., and Baroux, B. *Corrosion localisée*. EDP Sciences, 2012
11. Groysman, A. *Corrosion in systems for storage and transportation of petroleum products and biofuels: identification, monitoring and solutions*. Springer Science & Business Media, 2014
12. Bénard, J., Michel, A., and Philibert, J. *Métallurgie générale*. Masson, 1984
13. Hammer, N. E. *Mat. Pro*, 1965, vol. 4, no. 1, pp. 79.
14. ISO8044, "Corrosion des métaux et alliages in Termes principaux et définitions, Suisse, Norme internationale,, 1999 pp.
15. Landolt, D. *Corrosion et chimie de surfaces des métaux*. PPUR presses polytechniques, 1997
16. Fontana, M. G., and Stactile, W. *Plenum Press*, London, 1970, vol. 1, pp. 149.
17. Fiaud, C., Lemaitre, C., and Pebere, N. *Techniques de l'ingénieur*, 2002, pp. 1-14.

18. Rozenfeld, I. *Inc., New York.*, 1981.
19. Nathan, C. C. C. C. *Nathan, Editor, published 1973 by NACE, 260*, 1973.
20. Hosseini, M., Mertens, S. F., Ghorbani, M., and Arshadi, M. R. *Materials Chemistry and Physics*, 2003, vol. 78, no. 3, pp. 800-808.
21. Shokry, H., Yuasa, M., Sekine, I., Issa, R., El-Baradie, H., and Gomma, G. *Corrosion science*, 1998, vol. 40, no. 12, pp. 2173-2186.
22. Cruz, J., Martinez, R., Genesca, J., and Garcia-Ochoa, E. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2004, vol. 566, no. 1, pp. 111-121.
23. Benard, J., And Michel, A. *Talbot. Métallurgie générale, édition MASSON*, 1969.
24. Thomas, J. *Ann. Univer. Ferrara., Italy*, 1980, vol. 1981, pp. 453.
25. Ferro-Garcia, M., Rivera-Utrilla, J., Bautista-Toledo, I., and Moreno-Castilla, C. *Langmuir*, 1998, vol. 14, no. 7, pp. 1880-1886.
26. Khaled, K. *Electrochimica Acta*, 2009, vol. 54, no. 18, pp. 4345-4352.
27. Verma, C., Ebenso, E., Bahadur, I., Obot, I., and Quraishi, M. *Journal of Molecular Liquids*, 2015, vol. 212, pp. 209-218.
28. Hackerman, N., and Makrides, A. *Industrial & Engineering Chemistry*, 1954, vol. 46, no. 3, pp. 523-527.
29. Yurt, A., Ulutas, S., and Dal, H. *Applied Surface Science*, 2006, vol. 253, no. 2, pp. 919-925.
30. Zeng, J., Zhang, J., and Gong, X. *Computational and Theoretical Chemistry*, 2011, vol. 963, no. 1, pp. 110-114.
31. Ahamad, I., Prasad, R., and Quraishi, M. *Corrosion Science*, 2010, vol. 52, no. 4, pp. 1472-1481.
32. Lorbeer, P., and Lorenz, W. *Electrochimica Acta*, 1980, vol. 25, no. 4, pp. 375-381.
33. Bommersbach, P. *Evolution des propriétés d'un film inhibiteur de corrosion sous l'influence de la température et des conditions hydrodynamiques*, INSA Lyon, 2005.
34. Obot, I., and Obi-Egbedi, N. *Current applied physics*, 2011, vol. 11, no. 3, pp. 382-392.
35. Leidheiser, H. *Corrosion Control by Coatings: Papers Presented at a Meeting on Corrosion Control by Coatings Held November 13-15, 1978 at Lehigh University, Bethlehem, Pennsylvania. Science Press*, 1979
36. TrabANELLI, G. *Corrosion mechanisms*, 1987, pp. 119-164.
37. Tawfik, S. M. *Journal of Molecular Liquids*, 2015, vol. 207, pp. 185-194.
38. Donahue, F. M., and Nobe, K. *Journal of the Electrochemical Society*, 1965, vol. 112, no. 9, pp. 886-891.
39. Landolt, D. *Corrosion et chimie de surface des métaux, Alden. Oxford*, 1993 pp.
40. Weber Jr, W. J., McGinley, P. M., and Katz, L. E. *Water Research*, 1991, vol. 25, no. 5, pp. 499-528.
41. Keller, J. U., and Staudt, R. *Gas adsorption equilibria: experimental methods and adsorptive isotherms. Springer Science & Business Media*, 2005
42. Toth, J. *Adsorption. CRC Press*, 2002

43. Chattoraj, D., and Birdi, K. *Adsorption and the Gibbs Surface Excess*, 1984. Plenum, New Yorkpp.
44. Karge, H. G., and Weitkamp, J. *Adsorption and diffusion*. Springer Science & Business Media, 2008
45. Bilgiç, S., and Caliskan, N. *Applied surface science*, 1999, vol. 152, no. 1-2, pp. 107-114.
46. Schmitt, G., and Olbertz, B. *Materials and Corrosion*, 1978, vol. 29, no. 7, pp. 451-456.
47. Rawat, N., Udayabhanu, G., and Arora, R. *Trans. SAEEST*, 1985, vol. 20, no. 2, pp. 63-66.
48. Kozłowska, A., Kryszczyńska, H., Radomska, E., Szeptycka, B., and Włodarczyk, S. *Powłoki Ochr.*, 1986, vol. 14, no. 5, pp. 8-10.
49. Das, T. *Metalloberfläche*, 1987, vol. 41, no. 10, pp. 465-467.
50. Haque, J., Ansari, K., Srivastava, V., Quraishi, M., and Obot, I. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2017, vol. 49, pp. 176-188.
51. Dohare, P., Ansari, K., Quraishi, M., and Obot, I. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2017, vol. 52, pp. 197-210.
52. Li, X., Deng, S., Lin, T., Xie, X., and Du, G. *Corrosion Science*, 2017, vol. 118, pp. 202-216.
53. Srivastava, V., Haque, J., Verma, C., Singh, P., Lgaz, H., Salghi, R., and Quraishi, M. *Journal of Molecular Liquids*, 2017, vol. 244, pp. 340-352.
54. Tourabi, M., Sahibed-Dine, A., Zarrouk, A., Obot, I., Hammouti, B., Bentiss, F., and Nahlé, A. *Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces*, 2017, vol. 53, no. 3, pp. 548-559.
55. El Aoufir, Y., El Bakri, Y., Lgaz, H., Zarrouk, A., Salghi, R., Warad, I., Ramli, Y., Guenbour, A., Essassi, E., and Oudda, H. *J Mater Environ Sci*, 2017, vol. 8, pp. 3290-3302.
56. Zhou, Y., Guo, L., Zhang, S., Kaya, S., Luo, X., and Xiang, B. *RSC Advances*, 2017, vol. 7, no. 39, pp. 23961-23969.
57. Lgaz, H., Salghi, R., Bhat, K. S., Chaouiki, A., and Jodeh, S. *Journal of Molecular Liquids*, 2017, vol. 244, pp. 154-168.
58. Verma, C., Quraishi, M., Ebenso, E., Obot, I., and El Assyry, A. *Journal of Molecular Liquids*, 2016, vol. 219, pp. 647-660.
59. Saranya, J., Sowmiya, M., Sounthari, P., Parameswari, K., Chitra, S., and Senthilkumar, K. *Journal of Molecular Liquids*, 2016, vol. 216, pp. 42-52.
60. Ansari, K., Quraishi, M., Singh, A., Ramkumar, S., and Obote, I. B. *RSC Advances*, 2016, vol. 6, no. 29, pp. 24130-24141.
61. Yüce, A. O., Telli, E., Mert, B. D., Kardaş, G., and Yazıcı, B. *Journal of Molecular Liquids*, 2016, vol. 218, pp. 384-392.
62. Singh, P., Ebenso, E. E., Olasunkanmi, L. O., Obot, I., and Quraishi, M. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2016, vol. 120, no. 6, pp. 3408-3419.
63. Hmamou, D. B., Salghi, R., Zarrouk, A., Zarrok, H., Touzani, R., Hammouti, B., and El Assyry, A.
64. Xu, B., Ji, Y., Zhang, X., Jin, X., Yang, W., and Chen, Y. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 2016, vol. 59, pp. 526-535.

65. Ansari, K., and Quraishi, M. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 2015, vol. 54, pp. 145-154.
66. Zarrouk, A., Hammouti, B., Lakhlifi, T., Traisnel, M., Vezin, H., and Bentiss, F. *Corrosion Science*, 2015, vol. 90, pp. 572-584.
67. Khadiri, A., Saddik, R., Bekkouche, K., Aouniti, A., Hammouti, B., Benchat, N., Bouachrine, M., and Solmaz, R. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 2016, vol. 58, pp. 552-564.
68. Kumar, C. P., and Mohana, K. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 2014, vol. 45, no. 3, pp. 1031-1042.
69. Ansari, K., and Quraishi, M. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2014, vol. 20, no. 5, pp. 2819-2829.
70. Ansari, K., Quraishi, M., and Singh, A. *Corrosion Science*, 2014, vol. 79, pp. 5-15.
71. Eddy, N. O., Momoh-Yahaya, H., and Oguzie, E. E. *Journal of advanced research*, 2015, vol. 6, no. 2, pp. 203-217.
72. Obi-Egbedi, N., Obot, I., and Eseola, A. *Arabian Journal of Chemistry*, 2014, vol. 7, no. 2, pp. 197-207.



*Partie II*  
*Travail personnel*

*Ce travail est subdivisé en trois chapitres :*

- *Le premier chapitre consiste en la synthèse de quelques chalcones et quelques hétérocycles azotés de type pyrazoline et a été réalisé au sein du laboratoire de chimie appliquée et technologie des matériaux (LCATM), Département de chimie, Faculté des Sciences, Université Larbi Ben M'Hidi –OUM EL BOUAGHI.*
- *Le deuxième chapitre concerne l'évaluation biologique de quelques composés synthétisés et a été réalisé au sein du laboratoire de biochimie, division Biotechnologie et Santé, Centre de recherche en biotechnologie CRBT –CONSTANTINE.*
- *Le troisième chapitre est consacré à l'étude de l'effet d'inhibition de quelques composés synthétisés contre la corrosion de l'acier au carbone et a été réalisé au sein du laboratoire pédagogique de chimie, Département de chimie, Faculté des Sciences, Université de TEBESSA, et L'analyse MEB a été accomplie au niveau de Centre de recherche CDTA –Alger.*

## Produits utilisés

### ➤ Solvants :

- Acétate d'éthyle
- Acétone
- Chloroforme
- Dichlorométhane
- Diméthylformamide
- Diméthylsulfoxyde
- Ethanol
- Méthanol
- Toluène
- Ether diéthylique

### ➤ Réactifs :

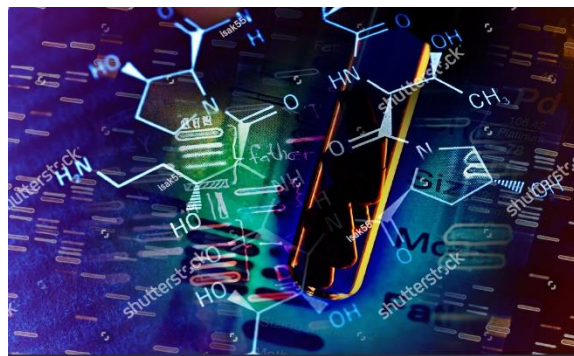
- Acide chlorhydrique
- Hydroxyde de sodium
- Aldéhyde phtalique
- Acide formique
- Acide acétique
- Dérivés du benzaldéhyde
- Dérivés d'acétophénone
- 2 -Acétonaphtone
- Hydrazine monohydrate
- Hydroxyde de sodium

## Appareillages d'analyse

- ✓ Les spectres IR des produits synthétisés sont établis dans l'intervalle (400-4000  $\text{cm}^{-1}$ ) avec l'utilisation de spectromètre **VERTEX 70** sous forme de poudre nette.
- ✓ Les spectres Ultraviolets Visibles de ces produits sont réalisés avec l'emploi d'un spectrophotomètre type **SHIMADZU UV 16A**.
- ✓ Les spectres RMN sont accomplis en utilisant un spectrophotomètre type **BRUKER (300, 400 MHz)** pour le proton et de type **BRUKER (100 MHz)** pour le carbone 13. Les déplacements chimiques  $\delta$  sont exprimés en partie par million (ppm) par rapport au tétraméthylsilane (TMS) pris comme référence interne. Les constantes de couplage J sont exprimées en Hertz (Hz). Les notations suivantes expriment les différents types de couplage :  
s : singulet ; d : doublet ; dd : doublet de doublet ; ddd : doublet de doublet de doublet ; m : multiplet
- ✓ La mesure de point de fusion des solides a nécessité l'utilisation d'un appareil type **BÜCHI 510, T (0-300°C)** et un appareil type **BRONSTED ELECTROTHERMAL**.
- ✓ L'Agitation mécanique est accomplie grâce à un appareil type **HEIDOLPH stirer (RZR O/RZR 1)**.
- ✓ Les chromatographies analytiques (CCM) ont été effectuées sur plaques en aluminium recouvertes de gel de silice (**Merck 60 F254, épaisseur : 0.2 mm**) et ont été révélées par une lampe UV réglée à 254 et 365 nm.
- ✓ Les mesures électrochimiques sont réalisées avec un montage comprenant un potentiostat, type **PZG301 (Voltalab)**, piloté par le logiciel **Voltmaster4**.
- ✓ Les observations au MEB ont été effectuées à l'aide d'un appareil de type **SEM (JEOL-JSM-6360LV)**.
- ✓ La lecture de l'absorbance pour l'activité antioxydante a été effectuée grâce à un lecteur de microplaque **Perkin Elmer (EnSpire Alpha Plate Reader)** multimode.

# Chapitre I

## *Synthèse de quelques dérivés pyrazoliniques*



La chance ne sourit qu'aux esprits bien préparés

Louis Pasteur

## I. Synthèse des dérivés pyrazoliniques

## I. 1. Synthèse de 1-formyl- 3-phényl-5-aryl-2-pyrazolines (39a et 39b)

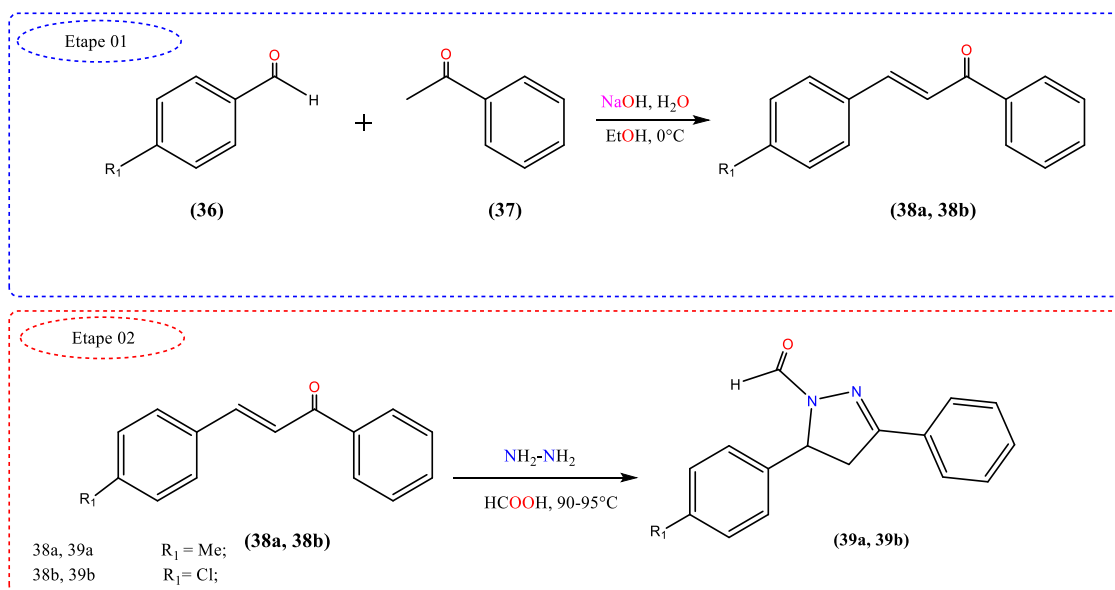


Schéma. 1

## ✚ Etape 01 : Synthèse des chalcones (38a et 38b)

La condensation aldolique en quantité équimolaire de dérivé de benzaldéhyde (36) avec l'acétophénone (37) en présence d'hydroxyde de sodium 10 %, durant quatre heures d'agitation a donné les chalcones 38a et 38b sous forme des cristaux jaunes. Les rendements des composés obtenus sont respectivement 91 et 86% (Schéma. 1).

## ✚ Etape 02 : Synthèse des pyrazolines (39a et 39b)

La cycloaddition des deux chalcones (38a et 38b) avec l'hydrazine monohydrate en présence d'acide formique a donné après 24 heures de réaction les deux dérivés pyrazoliniques (39a et 39b) sous forme de cristaux jaunes pâles avec des rendements respectivement (80, 87%) (Schéma. 1).

## I. 2. Synthèse de 5- aryl -3-(2- naphtalényl) -2-pyrazoline (42g-42j)

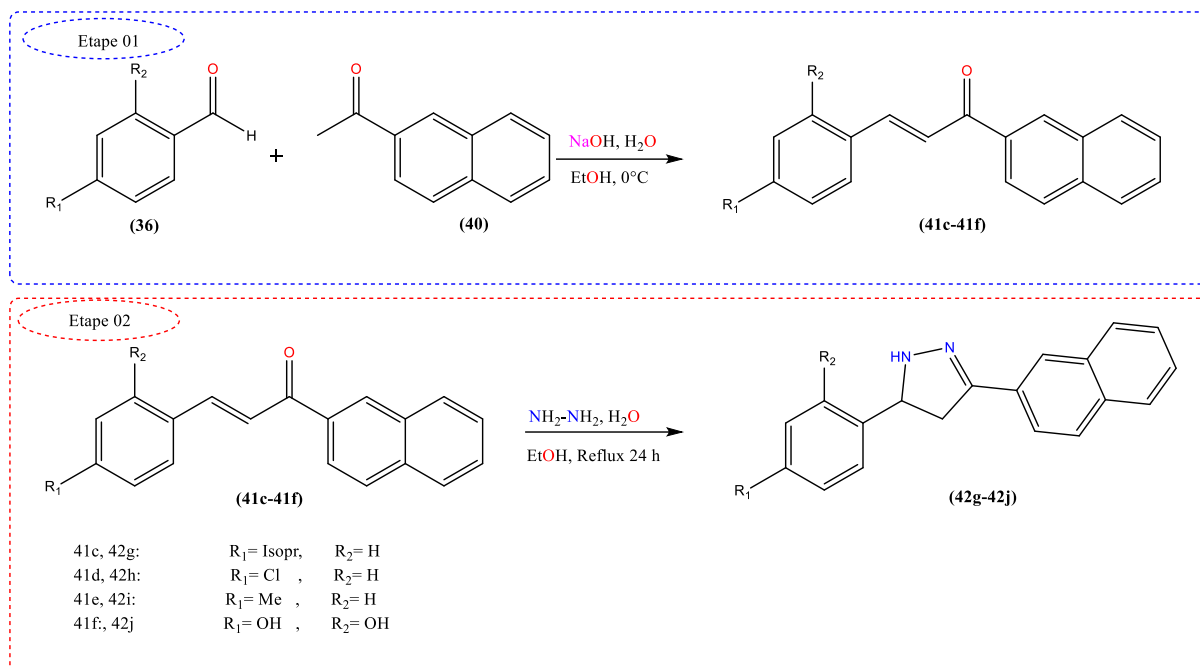


Schéma. 2

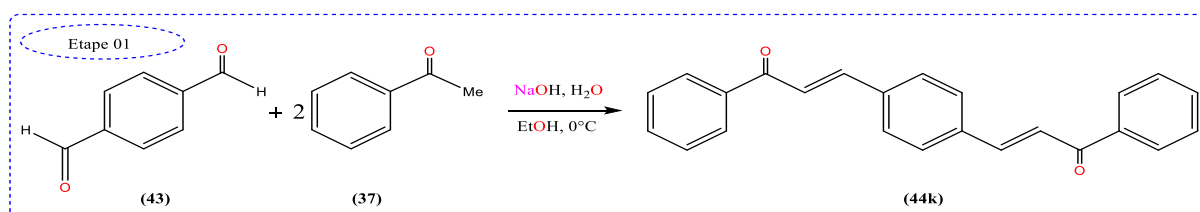
✚ **Etape 01 : Synthèse des chalcones (41c-41f)**

La condensation aldolique en quantité équimolaire du dérivé de benzaldéhyde (36) avec 2-acétonaphtone (40) en présence d'hydroxyde de sodium 10 %, durant six heures d'agitation a donné les chalcones (41c-41e) sous forme de cristaux jaunes et (41f) sous forme de cristaux marrons. Les rendements des composés obtenus sont évalués entre 29 et 36% (Schéma. 2).

✚ **Etape 02 : Synthèse des pyrazolines (42g-42j)**

La cycloaddition des chalcones (41c-41f) avec l'hydrazine monohydrate en présence d'éthanol a donné après 24 heures de réaction les dérivés pyrazoliniques (42g-42i) sous forme de cristaux blancs et (42j) sous forme de cristaux marron avec des rendements variés entre (57-82%) (Schéma. 2).

## I. 3. Synthèse de 5,5'-(1,4-phénylène) bis (3-phényl-4,5-dihydro-1H-pyrazole-1-carbaldéhyde) (45l)



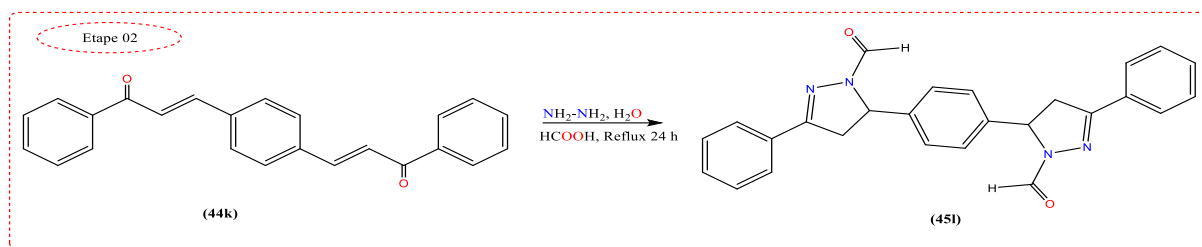


Schéma. 3

### ✚ Etape 01 : Synthèse de la chalcone (44k)

La condensation du téréphtaldéhyde (43) avec l'acétophénone (37) dans un rapport molaire respectivement 1÷2 en milieu basique (NaOH, 40%) a donné après 6 heures d'agitation la bis-chalcone attendue (44k) sous forme de cristaux jaunes pâles de rendement égale à 80 %. (Schéma. 3).

### ✚ Etape 02 : Synthèse de la bis-pyrazoline (45I)

Après 24 heures d'agitation à reflux, la réaction de la bis-chalcone (44k) avec l'hydrazine mono hydrate dans un rapport molaire respectivement 1÷2 en présence d'acide formique a donné la bis-pyrazoline (45I) qui a été obtenue avec un rendement égale à 70% sous forme de cristaux blancs. (Schéma. 3)

## II. Caractéristiques

### II. 1. Caractéristiques des chalcones 'Etape 01'

Les chalcones synthétisées ont été obtenues sous forme solide avec de rendements entre (29-91%). Elles ont des points de fusion compris entre (55-166) °C.

Ces composés sont solubles à froid dans le chloroforme et le dichlorométhane.

Ces chalcones ont été recristallisées dans l'éthanol et / ou l'acétate d'éthyle, éther de pétrole afin de les purifier et les obtenir sous forme des cristaux.

Le mécanisme de la réaction de formation des composés (38a), (38b), (41c-41f) fait intervenir une aldolisation mixte qui passe d'abord par une formation de l'énolate de la cétone ; on donne l'exemple de l'acétophénone. (Schéma. 4).

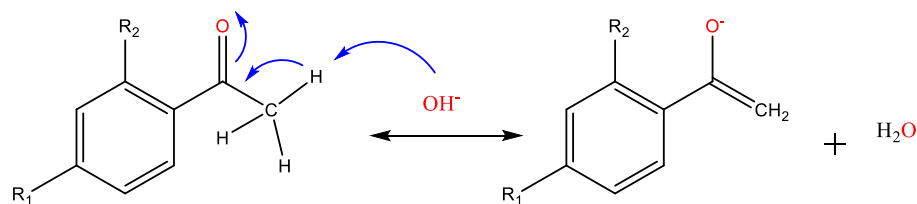


Schéma. 4

Puis l'addition de l'énolate sur le groupement carbonyle du dérivé du benzaldéhyde donne l'alcool correspondant. (Schéma. 5)

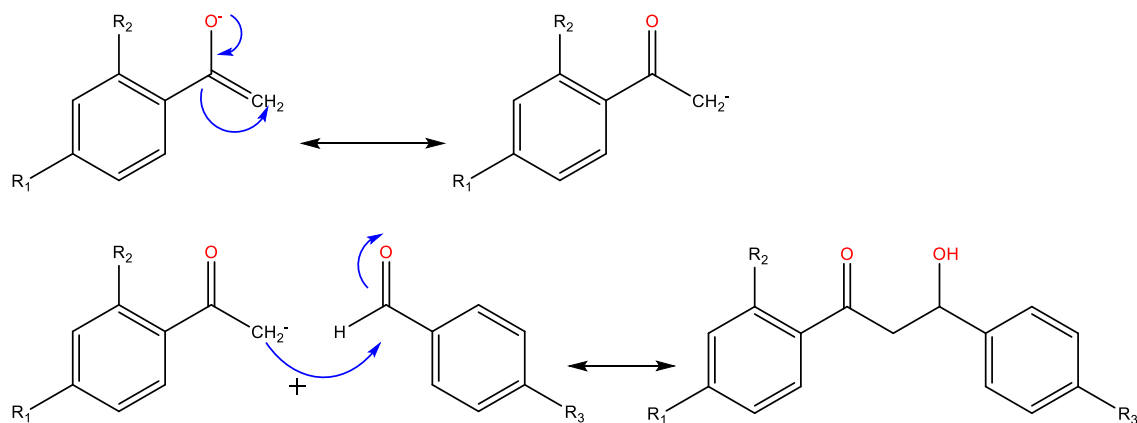


Schéma. 5

Enfin la déshydratation produite par l'élimination d'une molécule d'eau favorisé par le milieu protique, conduit à la formation d'un seul composé estimé de configuration *trans* stabilisé par conjugaison. (Schéma. 6)

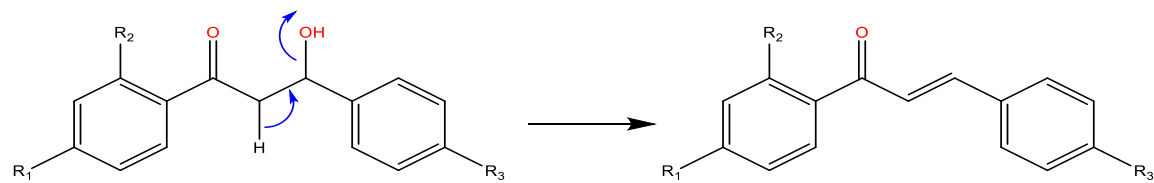


Schéma. 6

La formation des chalcones suit le mécanisme de la réaction de condensation aldolique croisée au niveau des groupes méthyles et / ou méthylène des cétones car :

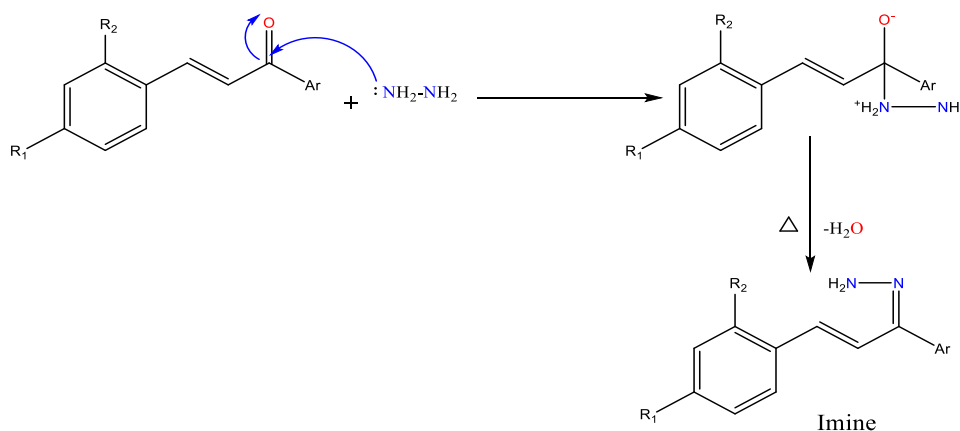
- ✓ L'utilisation de l'hydroxyde de sodium en faible concentration favorise l'attaque de cette base sur les groupes méthyles et méthylène de la cétone.
- ✓ L'utilisation de l'éthanol a pour but l'homogénéisation du mélange réactionnel.

## II. 2. Caractéristiques des pyrazolines 'Etape02'

Les composés synthétisés sont stables à cause de la bonne répartition de la conjugaison, ils renferment un carbone asymétrique en position 5. Ils se présentent sous forme des cristaux et aiguilles ayant de point de fusion compris entre (39-160°C) récupérés avec de bons rendements (62-87%). La recrystallisation de ces dérivés pyrazoliniques a été réalisée en utilisant l'éthanol afin de les purifier.

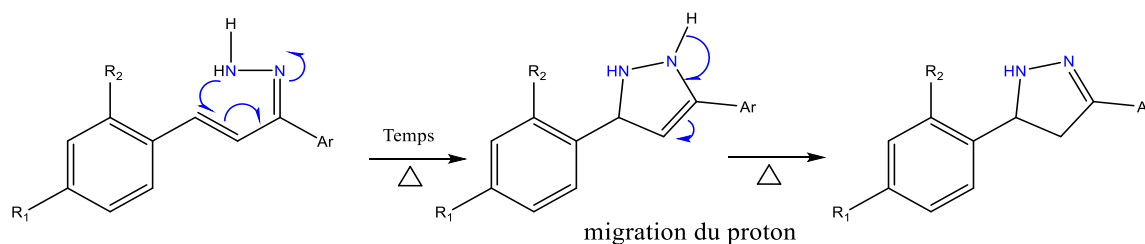
Le mécanisme de la formation du cycle pyrazoline en milieu éthanol des composés (**42g-42j**) doit passer par deux étapes comme suit :

### ❖ Formation de l'imine ou hydrazone



*Schéma. 7*

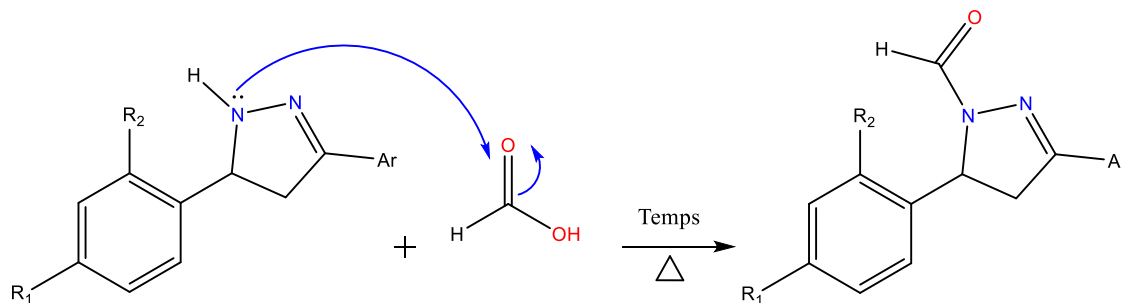
### La cyclisation



*Schéma. 8*

Le mécanisme de la formation du cycle pyrazolinique *N*-formylé **39a**, **39b** et **45l** doit passer par trois étapes :

- ❖ Formation de l'imine ou hydrazone (comme précédemment).
- ❖ La cyclisation (comme précédemment).
- ❖ la formylation (**Schéma. 9**).



**Schéma. 9**

### II. 3. Caractéristiques physico-chimiques des composés synthétisés

Les caractéristiques physico-chimiques des composés préparés sont rassemblées dans le tableau suivant :

**Tableau I. 1.** *Caractéristiques physico-chimiques des composés synthétisés*

<i>Comp</i>	<i>Formule brute</i>	<i>Masse (g/mole)</i>	<i>Rdt (%)</i>	<i>F (°C)</i>	<i>R<sub>f</sub> (éluant)</i>	<i>Forme et couleur</i>
<b>38a</b>	C <sub>16</sub> H <sub>14</sub> O	222	91	101-102	0.85 (CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ÷Hexane) 8 ÷ 2	Cristaux jaunes pâles
<b>38b</b>	C <sub>15</sub> H <sub>11</sub> OCl	242	86	110-111	0.89 (CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ÷Toluène) 7 ÷ 3	Cristaux jaunes pâles
<b>41c</b>	C <sub>22</sub> H <sub>20</sub> O	300	36.66	102-103	0.63 (CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> )	Cristaux jaunes
<b>41d</b>	C <sub>19</sub> H <sub>13</sub> OCl	292.5	34.24	165-166	0.63 (CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> )	Cristaux jaunes
<b>41e</b>	C <sub>20</sub> H <sub>16</sub> O	272	41.29	151-152	0.63 (CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> )	Cristaux jaunes
<b>41f</b>	C <sub>19</sub> H <sub>14</sub> O <sub>3</sub>	290	29.05	55-56	0.53 (CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> )	Cristaux marron foncés
<b>44k</b>	C <sub>24</sub> H <sub>18</sub> O <sub>2</sub>	338	80	157-158	0.70 (CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> )	Cristaux jaunes pâles

<b>39a</b>	C <sub>17</sub> H <sub>16</sub> ON <sub>2</sub>	264	80	148-149	0.53 (CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ÷Toluène) 1 ÷ 1	Cristaux jaunes
<b>39b</b>	C <sub>16</sub> H <sub>13</sub> ON <sub>2</sub> Cl	284	87	140-141	0.53 (CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ÷Toluène) 1 ÷ 1	Cristaux jaunes
<b>42g</b>	C <sub>22</sub> H <sub>22</sub> N <sub>2</sub>	314	70	95-96	0.54 (CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> )	Cristaux blancs
<b>42h</b>	C <sub>19</sub> H <sub>15</sub> N <sub>2</sub> Cl	306	82	156-157	0.58 (CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> )	Cristaux blancs
<b>42i</b>	C <sub>20</sub> H <sub>18</sub> N <sub>2</sub>	286	57	101-102	0.61 (CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> )	Cristaux blancs
<b>42j</b>	C <sub>19</sub> H <sub>16</sub> O <sub>2</sub> N <sub>2</sub>	304	62	39-40	0.53 (CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> )	Cristaux marron
<b>45i</b>	C <sub>26</sub> H <sub>22</sub> O <sub>2</sub> N <sub>4</sub>	422	70	159-160	0.68 (CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> )	Cristaux blancs

### III. Caractéristiques spectroscopiques

#### III. 1. Caractéristiques spectroscopiques des chalcones

Les structures (**38a**, **38b**) ont été élucidées par les méthodes spectroscopiques usuelles : infrarouge, résonance magnétique nucléaire du proton. La structure de (**44k**) est élucidée en plus par résonance magnétique nucléaire du carbone et RMN bidimensionnelle (COSY et HSQC), par contre les structures (**41c-41f**) ont été élucidées seulement par l'infrarouge.

➤ Résonance magnétique nucléaire <sup>1</sup>H (**38a**, **38b**, **44k**)

Ces composés sont caractérisés par deux doublets correspondants aux deux protons éthyléniques vers (6.03-6.92 ppm). Les protons aromatiques résonnent sous forme d'un multiplet entre (7.10-7.50 ppm).

➤ Spectroscopie Infrarouge :

Le motif commun est identifié par les bandes de vibration d'élongation de : (C=O) vers (1650-1680  $\text{cm}^{-1}$ ), celles de (C=C) oléfiniques vers (1603-1609  $\text{cm}^{-1}$ ), celles de (C=C) aromatiques vers (1450-1570  $\text{cm}^{-1}$ ) et celles de (C-H) aliphatiques vers (2750-2920  $\text{cm}^{-1}$ ).

➤ Absorption en Ultra-violet

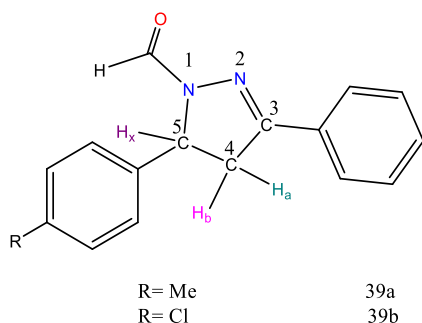
Les spectres UV-visible des produits (**41c-41e**) dans l'éthanol montrent la présence de deux bandes d'absorption ayant des longueurs d'ondes (260-263 nm) et (220-222 nm), correspondantes respectivement aux transitions  $n-\pi^*$  et  $\pi-\pi^*$ . Tandis que le spectre du Le produit (**41f**) dans l'éthanol révèle deux bandes d'absorption ayant des longueurs d'ondes : 226 nm et 218 nm correspondantes respectivement aux transitions  $n-\pi^*$ ,  $\pi-\pi^*$ , ces longueurs sont dues peut être à l'effet mésomère donneur des groupements OH.

### III. 2. Caractéristiques spectroscopiques des pyrazolines

Les structures des composés N-formylés (**39a**, **39b** et **45l**) ont été élucidées par : infrarouge et résonance magnétique nucléaire du proton et du carbone 13, RMN bidimensionnelle (COSY et HSQC). Les structures des composés (**42g-42j**) ont été confirmées par la résonance magnétique nucléaire du proton et du carbone 13.

➤ Résonance magnétique nucléaire du proton

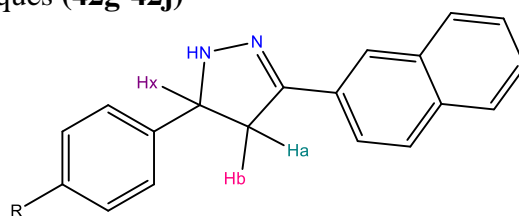
Pour les dérivés pyrazoliniques (**39a** et **39b**)



Les protons aromatiques de composé (**39b**) résonnent sous forme multiplet vers (7.00-7.67 ppm) et pour le produit (**39a**), où les quatre protons du cycle aromatique di-substitué ( $\text{CH}_3-\text{C}_6\text{H}_4$ )

résonnent sous forme singulet, confirmant le système (AA'BB'). Les protons  $H_a$  et  $H_b$  résonnent sous forme doublet de doublet (dd) respectivement entre (3.00-3.40 ppm) et (3.72-3.82 ppm). Le proton  $H_x$  est couplé avec  $H_a$ ,  $H_b$  et aussi avec HCO- du groupe formyle (constantes de couplage respectivement égales à  $J = 11.7, 17.8$  et  $1$  Hz) donnant un signal sous forme doublet de doublet de doublet (ddd) entre (5.20-5.52 ppm). Le proton du groupement N-formyle (HCO-) résonne sous forme doublet entre (8.90- 8.96 ppm).

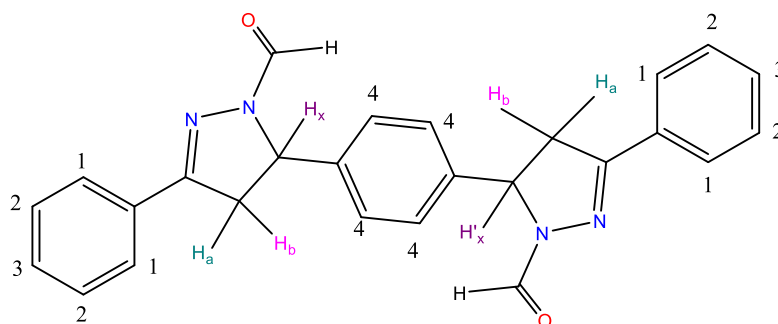
Pour les dérivés pyrazoliniques (**42g-42j**)



R= Isopr	42g
R= Cl	42h
R= Me	42i
R= OH	42j

Les protons liés à l'azote du cycle pyrazolinique résonnent sous forme doublet (d) vers (9.20-9.30 ppm), tandis que les protons aromatiques des composés résonnent sous forme multiplet entre (7.27-7.88 ppm). Les protons  $H_a$  et  $H_b$  résonnent sous forme doublet de doublet (dd) respectivement entre (3.23-3.32 ppm) et (3.70-3.81 ppm). Le proton  $H_x$  est couplé avec  $H_a$ ,  $H_b$  donnant un signal sous forme doublet de doublet (dd) entre (4.96-5.53 ppm).

➤ Pour le dérivé bis-pyrazolinique (**45l**)



Les protons aromatiques  $H_4$  du composé (**45l**) résonnent sous forme doublet entre (7.24 ppm), les dix protons des cycles aromatiques monosubstitués ( $-C_6H_5-$ ) résonnent sous forme

multiplet (m) entre 7.39-7.74 ppm. Les protons ( $H_a$ ) et ( $H_b$ ) résonnent sous forme doublet de doublet (dd) respectivement entre 3.78 ppm et 3.21 ppm. Le proton  $H_x$  est couplé avec  $H_a$ ,  $H_b$  et aussi avec HCO- du groupe formyle donnant un signal sous forme doublet de doublet de doublet (ddd) entre 5.52 ppm. Le proton du groupement N-formyle (HCO-) résonne sous forme doublet vers 8.93 ppm.

➤ Résonance magnétique nucléaire du carbone 13

En résonance magnétique nucléaire du carbone 13, les valeurs des déplacements chimiques des carbones sont :

$2\text{CH}_{A,B}$  à 42.50 ppm,  $2\text{CH}_X$  à 58.72 ppm et les deux carbones des deux carbonyles à 160.09 ppm, ces données spectrales confirment la structure de la *bis*-pyrazoline synthétisée.

➤ COSY et HSQC

Le couplage proton-proton et le couplage hétérolytique entre proton-carbone confirment bien les structures des nouveaux produits synthétisés d'après les corrélations présentées dans les spectres et détaillées dans le protocole expérimental.

➤ Spectroscopie infrarouge

Les spectres d'infrarouge des produits synthétisés ont montré comme motif commun les bandes de vibration caractéristiques suivantes ; une bande intense correspond au groupement du carbonyle vers ( $1680\text{-}1658\text{ cm}^{-1}$ ) pour les dérivés pyrazoliniques N-formylés et une bande correspond à la vibration d'élongation de la liaison ( $\text{C}=\text{N}$ ) vers ( $1590\text{-}1650\text{ cm}^{-1}$ ) et celle qui apparaît à ( $1210\text{-}1220\text{ cm}^{-1}$ ) correspond à la vibration de la liaison ( $\text{C-N}$ ).

➤ Absorption en Ultra-violet

Les spectres UV-visible des produits (**39a et 39b**) dans l'éthanol montrent la présence de trois bandes d'absorption ayant des longueurs d'ondes ( $400\text{-}412\text{nm}$ ), ( $325\text{-}330\text{ nm}$ ) et ( $325\text{-}321\text{ nm}$ ) correspondantes respectivement aux transitions,  $n\text{-}\sigma^*$ ,  $\pi\text{-}\pi^*$  et  $n\text{-}\pi^*$ . Pour les produits (**42g-42j**) dans l'éthanol montrent la présence d'une seule bande d'adsorption ( $218\text{-}283\text{ nm}$ ) correspondante à la transition  $n\text{-}\pi^*$ .

#### IV. Conclusion

Dans ce chapitre, on a décrit et discuté les résultats de la synthèse de quelques dérivés pyrazoliniques dans deux milieux via la cycloaddition de l'hydrazine avec des cétones  $\alpha,\beta$ -insaturées. Ces dernières ont été préparées selon les conditions de la réaction de *Claisen Shmidt* par la condensation aldolique des dérivés du benzaldéhyde avec différentes cétones ayant des hydrogènes  $\alpha$  labiles (énolisables). Ces composés ont été obtenus avec de bons rendements et leurs structures ont été élucidées par les méthodes spectroscopiques usuelles Infrarouge , RMN du proton et du carbone 13 (pour la majorité des composés).

## V. Protocoles expérimentaux

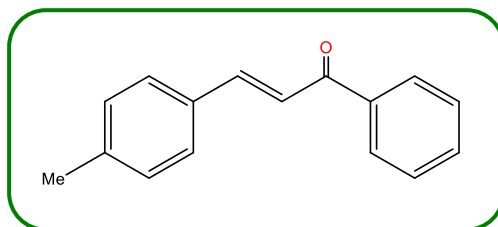
Les manipulations qui ont été réalisées au sein du notre laboratoire présentent deux familles de composés, chacune englobe un ensemble de réactions. Ces dernières peuvent être décrites par les méthodes suivantes.

### V. 1. Préparation des cétones $\alpha,\beta$ –insaturées

#### V. 1. 1. Préparation des dérivés chalconiques 38a et 38b

Dans un bécher de 250 ml équipé d'un agitateur mécanique, on introduit en quantités équimolaires un mélange composé d'un dérivé de benzaldéhyde et d'un dérivé d'acétophénone dilués dans 50 ml d'éthanol. Le mélange est refroidi à 0°C en utilisant un bain de glace, ensuite on ajoute goutte à goutte un équivalent d'une solution d'hydroxyde de sodium 10%. Après 4 heures d'agitation, on obtient une poudre jaune pâle (**38a**, **38b**), qui est ensuite lavée par HCl (0.1 N) jusqu'à la neutralisation (testée à l'aide du papier tournesol) puis filtrée sous vide après lavage par l'eau distillée froide. La recristallisation de cette poudre dans l'acétate d'éthyle a donné des cristaux jaunes à jaunes pâles.

#### 4-Méthylbenzylidèneacétophénone

**38a**

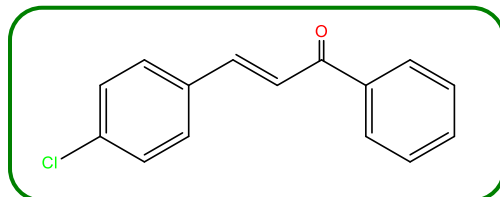
**Rdt** = 91 % ; **T. fusion** = 101-102 °C

**IR** ( $\nu$  en  $\text{cm}^{-1}$ , **KBr**) : 3045.45-3022.73 (CH aromatiques), 2900 (CH aliphatiques), 1659 (C=O), 1602.27 (C=C), 1454.54-1409.92 (présence d'un cycle aromatique).

**RMN-<sup>1</sup>H** ( $\delta$  en ppm, **400 Hz**, **CDCl<sub>3</sub>**) : 7.82-7.77 (m, 2H, Ar-H), 7.72 (d, 1H, J = 15.2 Hz, CO-CH), 7.50-7.40 (m, 3H, Ar-H), 7.24-7.16 (m, 4H, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>), 6.11 (d, 1H, J = 15.2 Hz, C =CH), 1.21 (s, 3H, CH<sub>3</sub>).

## 4-Chlorobenzylidèneacétophénone

38b



**Rdt** = 86 % ; **T. fusion** = 110-111 °C

**IR** ( $\nu$  en  $\text{cm}^{-1}$ , KBr) : 3079.54-3068.82 (CH aromatiques), 1650.53(C=O), 1602.27 (C=C oléfinique), 1477.27-1431.82 (présence d'un cycle aromatique), 772.73 (C-Cl).

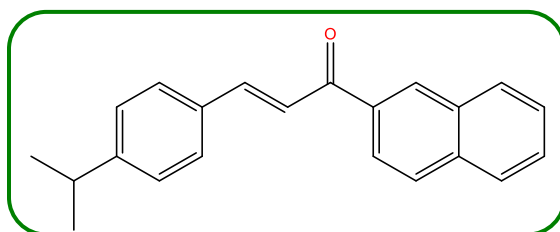
**RMN-<sup>1</sup>H** ( $\delta$  en ppm, 400 Hz,  $\text{CDCl}_3$ ) : 7.78-7.76 (m, 2H, Ar-H), 7.68 (d, 1H, J = 14.8 Hz, CO-CH), 7.46-7.36 (m, 3H, Ar-H), 7.20-7.24 (m, 4H,  $\text{C}_6\text{H}_4$ ), 6.7 (d, 1H, J = 14.8 Hz, C =CH).

### V. 1. 2. Préparation des dérivés chalconiques (41c-41f)

Dans un bécher de 250 ml équipé d'un agitateur mécanique, on introduit en quantités équimolaires un mélange composé d'un dérivé de benzaldéhyde et  $\beta$  ou 2-acétonaphtone dilués dans 50 ml d'éthanol. Le mélange est refroidi à 0°C en utilisant un bain de glace, ensuite et à l'aide d'une ampoule à décanter on ajoute goutte à goutte un équivalent d'une solution d'hydroxyde de sodium 40%. Puis le mélange est muni à température ambiante. Après 6 heures d'agitation, on obtient une poudre jaune pâle (41c-41f), qui est ensuite lavée par HCl (0.1 N) jusqu'à la neutralisation (testée à l'aide du papier tournesol) puis filtrée sous vide après lavage par l'eau distillée froide. La recristallisation de cette poudre dans l'acétate d'éthyle a donné des cristaux jaunes et marron.

## 3- (4-isopropyl phényl)-1-(2-naphtalényl)-prop-2-ène-1-one

41c



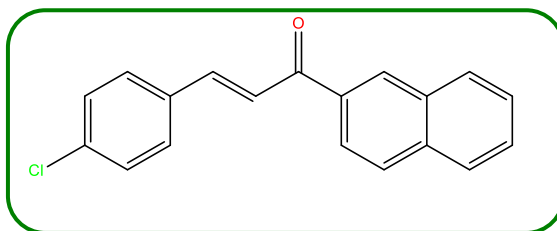
**Rdt** =36.66 % ; **T. fusion**= 102-103 °C

**IR ( $\nu$  en  $\text{cm}^{-1}$ , KBr) :** 3052.76-3000 (CH aromatiques), 2971.77-2927.41 (CH aliphatiques), 1598.7 (C=C aliphatiques), 1658.48 (C=O), 1562.06 (C=C aromatiques).

**UV/ VIS ( $\lambda$  max en nm) :** 220 ( $\epsilon$ : 2.830) et 260 ( $\epsilon$ : 1.075), correspondent respectivement aux transitions :  $\pi$ - $\pi^*$  et n- $\pi^*$ .

### 3- (4-chloro phényl)-1-(2-naphtalényl)-prop-2-ène-1-one

41d



**Rdt** = 34.24 % ; **T. fusion** = 165-166°C

**IR ( $\nu$  en  $\text{cm}^{-1}$ , KBr) :** 3054.69-3000 (CH aromatiques), 2921,63 (CH aliphatique), 1604.48 (C=C aliphatiques), 1660.41 (C=O), 1589.06 (C=C aromatiques).

**UV/ VIS ( $\lambda$  max en nm) :** 222 ( $\epsilon$ : 2.834) et 263 ( $\epsilon$ : 1.078) correspondent respectivement aux transitions :  $\pi$ - $\pi^*$  et n- $\pi^*$ .

### 3- (4-méthyl phényl)-1-(2-naphtalényl)-prop-2-ène-1-one

41e

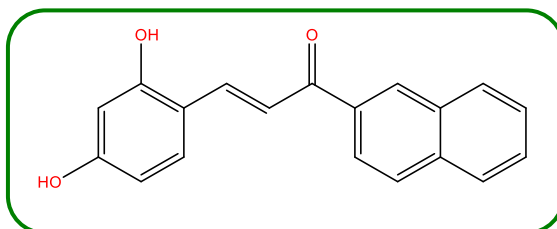
**Rdt** = 41.29 % ; **T. fusion** = 151- 152°C

**IR ( $\nu$  en  $\text{cm}^{-1}$ , KBr) :** 3050-3000 (CH aromatiques), 2923,56 (CH aliphatiques), 1662.34 (C=O), 1627.63 (C=C aliphatiques), 1565.92 (C=C aromatiques).

**UV/ VIS ( $\lambda$  max en nm) :** 221 ( $\epsilon$ : 2.914) et 263 ( $\epsilon$ : 1.107) correspondent respectivement aux transitions :  $\pi$ - $\pi^*$  et n- $\pi^*$ .

## 3- (2,4-dihydroxy phényl)-1-(2-naphtalényl)-prop-2-ène-1-one

41f



**Rdt** = 29.05 % ; **T. fusion** = 55-56°C

**IR** ( $\nu$  en  $\text{cm}^{-1}$ , **KBr**) : 3200-3500 (OH), 3058-3000 (CH aromatiques), 2921,63 (CH aliphatiques), 1625.7 (C=C aliphatiques) 1673.91 (C=O), 1575.56 (C=C aromatiques).

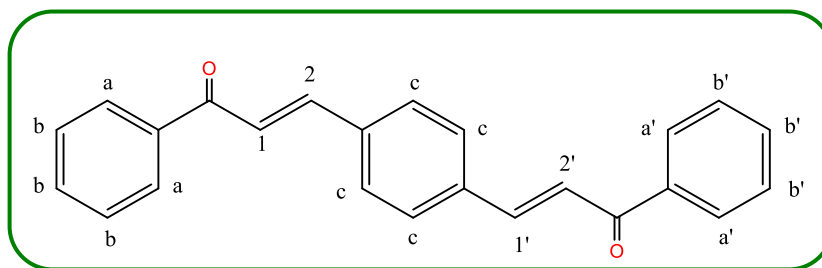
**UV/ VIS** ( $\lambda$  max en nm) : 218 ( $\epsilon$  : 3.913), 226 ( $\epsilon$  : 4.000), correspondent respectivement aux transitions :  $\pi$ - $\pi^*$  et  $n$ - $\pi^*$ .

### V. 1. 3. Préparation de la bis-chalcone (44k)

Dans un ballon de 250 ml équipé d'un agitateur mécanique, on introduit 1 équivalent d'hydroxyde de sodium 40 % dilué dans 100 ml d'éthanol. On a immergé le bécber dans un bain d'eau froide. Après avoir actionné l'agitateur mécanique, on a additionné deux équivalents de l'acétophénone, ensuite, on a ajouté le téréphtaldéhyde et maintenir la température du mélange réactionnel entre 15 et 25 °C. La réaction a duré 7 heures, le mélange réactionnel est rendu neutre par l'ajout de HCl (0.1 N) et puis le précipité obtenu est lavé par l'eau distillée et laissé sécher à l'air. Ensuite, on utilise l'acétate d'éthyle pour le recristalliser.

## 1,4-Bis-(benzoyléthényl) benzène

44k



**Rdt** = 80% ; **T. fusion** = 157-158 °C

**IR** ( $\nu$  en  $\text{cm}^{-1}$ , **KBr**) : 3060 (Ar-H), 2924 (C-H aliphatiques), 1653 (C=O), 1610 (C=C oléfiniques), 1541 (C=C aromatiques).

**RMN-<sup>1</sup>H (δ en ppm, 400 Hz, CDCl<sub>3</sub>) :** 8.42-8.20 (m, 4H, **Ha** et **Ha'**) ; 7.84 (d, 1H, CO-CH, J= 15 Hz) ; 7.80 (d, 1H, CO-CH, J= 15 Hz) ; 7.7 (d, 4H, **Hc**) ; 7.62 (d, 1H, C=CH, J= 15 Hz) ; 7.58 (d, 1H, C=CH, J= 15 Hz) ; 7.63-7.58 (m, 3H, **Hb'**) ; 7.54-7.50 (m, 3H, **Hb**).

**RMN-<sup>13</sup>C (δ en ppm, CDCl<sub>3</sub>) :** 190.2 (C=O), 144 (C=C), 123.0 (C=C), 138.0, 136.8, 132.9, 128.9, 128.6, 128.5 (Ar-C).

**COSY :**

Les corrélations superposées à la diagonale se sont celles qui correspondent les protons avec eux-mêmes et hors la diagonale se sont :

- Les 6 protons **Hb** et **Hb'** sont couplés avec les 4 protons **Ha** et **Ha'** ;
- Les 2 protons (CO-CH) sont couplés avec les 2 protons (C=CH) ;

**HSQC :**

- Les 3 protons **Hb'** sont corrélés avec les carbones à 134 ppm ;
- Les 4 protons **Hc** sont corrélés avec les carbones à 129 ppm ;
- Les 3 protons **Hb** sont corrélés avec les carbones à 128.5 ppm ;
- Les 4 protons **Ha** et **Ha'** sont corrélés avec les carbones à 128.2 ppm ;
- Les 2 protons C=CH sont corrélés avec les carbones à 123 ppm et avec les carbones à 144 ppm.

Ces données spectrales confirment bien la structure de la bis-chalcone (**44k**).

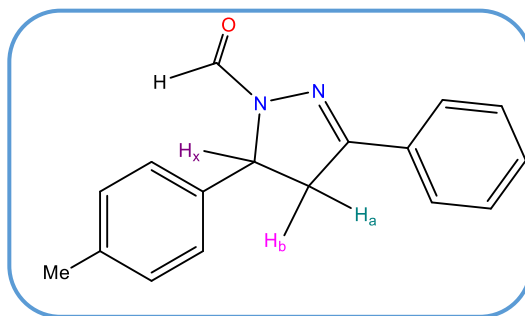
## V. 2. Préparation des dérivés pyrazoliniques

### V. 2. 1. Préparation de 1-formyl- 3-phényl-5-aryl-2-pyrazolines **39a** et **39b**

On introduit dans un ballon de 100 ml muni d'un réfrigérant, 10 mmoles de la chalcone convenable (**38a** et **38b**) diluées dans 40 ml d'acide formique. Ensuite, 50 mmoles d'hydrazine monohydrate sont ajoutées goutte à goutte. Le mélange réactionnel est agité magnétiquement pendant 24 heures à une température comprise entre 90 et 100°C, ensuite il est versé sur l'eau glacée. Le précipité formé est séparé par filtration, lavé par l'eau froide puis recristallisé dans le mélange (éthanol/ toluène 1/1). Les nouveaux dérivés pyrazoliniques (N-formylés) obtenus sont sous forme de cristaux de couleur jaune à jaune pâle.

## 1-Formyl-3-phényl-5-(4'-méthylphényl)-2-pyrazoline

39a



**Rdt** = 80 % ; **T. fusion** = 148-149 °C

**UV/VIS** ( $\lambda$  max en nm): 409, 335, 322 correspondent respectivement aux transitions:  $n-\pi^*$ ,  $\pi-\pi^*$  et  $n-\sigma^*$ .

**IR** ( $\nu$  en  $\text{cm}^{-1}$ , **KBr**) : 1658 (C=O), 1630 (C=N), 1225 (C-N).

**RMN- $^1\text{H}$**  ( $\delta$  en ppm, 400 Hz,  $\text{CDCl}_3$ ) : 8.95 (d, 1H, CHO,  $J = 1.0$  Hz) ; 7.77-7.68 (m, 2H, Ar-H) ; 7.47-7.37 (m, 3H, Ar-H) ; 7.20-7.12 (s, 4H, Me- $\text{C}_6\text{H}_4$ ) ; 5.50 (ddd, 1H,  $\text{H}_x$ ,  $J = 11.7, 4.8, 1.0$  Hz) ; 3.75 (dd, 1H,  $\text{H}_a$ ,  $J = 17.7, 11.7$  Hz) ; 3.20 (dd, 1H,  $\text{H}_b$ ,  $J = 17.7, 4.8$  Hz) ; 1.20 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ).

**RMN- $^{13}\text{C}$**  ( $\delta$  en ppm, 400 Hz,  $\text{CDCl}_3$ ): 160.30 (C=O), 155.55 (C=N), 148.32 (C), 137.35 (C), 130.85 (C), 130.60 (CH para du Ph), 128.73 (2 CH du Ph), 126.90 (2 CH du p-Me- $\text{C}_6\text{H}_4$ ), 126.69 (2 CH du Ph), 125.62 (CH du p-Me- $\text{C}_6\text{H}_4$ ), 58.79 (CH), 42.58 ( $\text{CH}_2$ ), 23.86 ( $\text{CH}_3$ ).

**COSY:**

Les corrélations qui apparaissent sur la diagonale présentent le couplage des protons avec eux-mêmes :

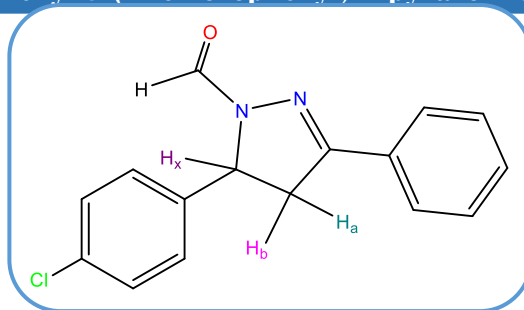
- Le proton  $\text{H}_x$  est couplé avec les deux protons  $\text{H}_b$  et  $\text{H}_a$  et aussi avec H-C=O ;
- Les deux protons  $\text{H}_b$  et  $\text{H}_a$  sont couplés l'un avec l'autre et aussi avec  $\text{H}_x$  ;
- Les protons aromatiques sont couplés avec eux-mêmes.

**HSQC :**

- Les 3 protons de  $\text{CH}_3$  sont corrélés avec le carbone à 23.86 ppm ;
- Les deux protons  $\text{H}_b$  et  $\text{H}_a$  sont corrélés avec le carbone à 42.58 ppm ;
- Le proton  $\text{H}_x$  est corrélé avec le carbone à 58.79 ppm ; Les protons aromatiques sont corrélés avec les carbones des cycles aromatiques qui résonnent dans l'intervalle (130.60-125.62 ppm).

## 1-Formyl-3-phényl-5-(4'-chlorophényl)-2-pyrazoline

39b



**Rdt** = 87 %, **T. fusion** = 140-141 °C

**UV/VIS** ( $\lambda$  max en nm): 405, 334, 322 correspondent respectivement aux transitions:  $n-\pi^*$ ,  $\pi-\pi^*$  et  $n-\sigma^*$ .

**IR** ( $\nu$  en  $\text{cm}^{-1}$ , **KBr**) : 1660 (C=O), 1632 (C=N), 1135 (C-N), 754 (C-Cl).

**RMN- $^1\text{H}$**  ( $\delta$  en ppm, 400 Hz,  $\text{CDCl}_3$ ) : 8.94 (d, 1H,  $J=1.0$  Hz, CHO) ; 7.45-7.42 (m, 2H, Ar-H) ; 7.28-7.30 (m, 3H, Ar-H) ; 7.18-7.20 (m, 4H,  $\text{C}_6\text{H}_4\text{-Cl}$ ) ; 5.53 (ddd, 1H,  $\text{H}_x$ ,  $J=11.8, 4.8, 1.0$  Hz,) ; 3.82 (dd, 1H,  $\text{H}_a$ ,  $J=18.3, 11.8$  Hz) ; 3.21 (dd, 1H,  $\text{H}_b$ ,  $J=18.3, 4.8$  Hz) .

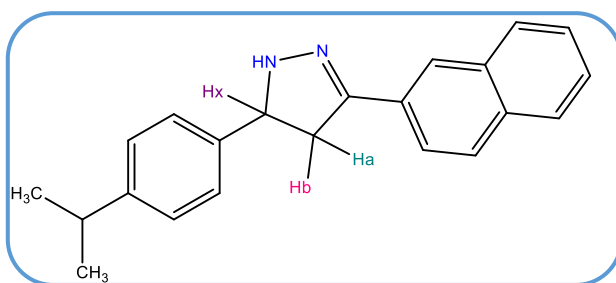
**RMN- $^{13}\text{C}$**  ( $\delta$  en ppm, 400 Hz,  $\text{CDCl}_3$ ) : 160.15 (CH), 155.83 (C), 148.48 (C), 137.86 (C), 130.95 (C), 130.59 (CH para du Ph), 128.80 (2 CH du Ph), 127.02 (2 CH du p- Cl- $\text{C}_6\text{H}_4$ ), 126.59 (2 CH du ph), 125.60 (2 CH du p- Cl- $\text{C}_6\text{H}_4$ ), 57.70 (CH), 42.40 ( $\text{CH}_2$ ).

### V. 2. 2. Préparation de 5- aryl -3-(2- naphthalényl) -2-pyrazoline (42g-42j)

Dans un ballon tricol de 250 ml, on introduit la cétone insaturée convenable (**41c-41f**), et l'hydrazine monohydrate ( $\text{NH}_2\text{NH}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ) diluées dans 20 ml d'éthanol. Le mélange réactionnel a été maintenu à reflux pendant 12 heures, et sa progression a été suivie par la chromatographie (CCM), puis, ce mélange a été ramené à la température ambiante, pendant (2 à 3 jours) d'où l'obtention des cristaux qui ont été lavés par la suite par l'eau distillée froide puis recristallisés dans l'éthanol.

## 5-(4-isopropyl phényl)-3-(2-naphthalényl)-2-pyrazoline

42g



**Rdt** = 70% ; **T. fusion** = 95-96°C

**IR** ( $\nu$  en  $\text{cm}^{-1}$ , **KBr**) : 3187.06 (N-H), 2928.60 (CH aliphatiques), 1633.04 (C=N), 1280.24-1079.58 (C-N).

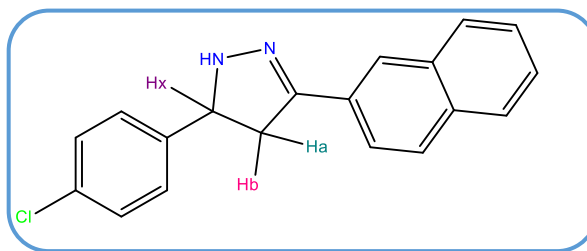
**UV/ VIS** ( $\lambda$  max en nm) : 223 ( $\epsilon$  : 3.858) correspondent la transitions : n-  $\pi^*$

**RMN- $^1\text{H}$**  ( $\delta$  en ppm, 400 Hz,  $\text{CDCl}_3$ ) : 1.23 (d,  $J$  = 6.9 Hz, 6H) ; 2.90 (sept,  $J$  = 6.9 Hz, 1H) ; 3.32 (dd,  $J$  = 4.6, 17.7 Hz, 1H) ; 3.82 (dd,  $J$  = 11.8, 17.7 Hz, 1H) ; 5.52 (dd,  $J$  = 4.6, 17.7 Hz, 1H), 7.32-7.42 (m, 5H Ar) ; 7.54-7.79 (m, 4H Ar) ; 7.85-7.88 (m, 2H Ar) ; 9.24 (d, N-H).

**RMN- $^{13}\text{C}$**  ( $\delta$  en ppm,  $\text{CDCl}_3$ ) : 23.90, 23.92, 33.77, 42.60, 58.80, 125.62, 126.69, 127.08, 128.81, 130.62, 130.97, 137.94, 148.59, 155.55.

### 5-(4-chloro phényl)-3-(2-naphtalényl)-2-pyrazoline

42h



**Rdt** = 82% ; **T. fusion** = 156-157°C

**IR** ( $\nu$  en  $\text{cm}^{-1}$ , **KBr**) : 3288.04 (N-H), 2925.48 (CH aliphatiques), 1635 (C=N), 1290.14- 1089.58 (C-N), 777.172 (C-Cl).

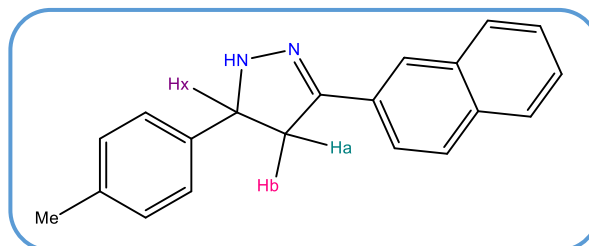
**UV/ VIS** ( $\lambda$  max en nm) : 227 ( $\epsilon$  : 3.957) correspondent la transitions : n-  $\pi^*$

**RMN- $^1\text{H}$**  ( $\delta$  en ppm,  $\text{CDCl}_3$ ) : 3.23 (dd,  $J$  = 18.4, 4.8 Hz, 1H) ; 3.70 (dd,  $J$  = 18.4, 11.9 Hz, 1H) ; 4.96 (dd,  $J$  = 11.9, 4.8, 1.0 Hz, 1H) ; 7.33-7.44 (m, 5H Ar) ; 7.52-7.82 (m, 4H Ar) ; 7.84-7.87 (m, 2H Ar) ; 9.26 (d, N-H).

**RMN- $^{13}\text{C}$**  ( $\delta$  en ppm,  $\text{CDCl}_3$ ) : 41.98, 58.89, 125.71, 126.75, 127.25, 128.91, 131.42, 131.72, 139.14, 148.09, 155.25.

### 5-(4-méthyl phényl)-3-(2-naphtalényl)-2-pyrazoline

42i



**Rdt** = 57% ; **T. fusion** = 101-102°C

**IR** ( $\nu$  en  $\text{cm}^{-1}$ , **KBr**) : 3345.89 (N-H), 2921.63 (CH aliphatiques), 1637.27 (C=N), 1384.64 (C-N).

**UV/ VIS** ( $\lambda$  max en nm) : 238 ( $\epsilon$ : 3.135), correspondent la transition : n-  $\pi^*$ .

**RMN-<sup>1</sup>H** ( $\delta$  en ppm, **CDCl<sub>3</sub>**) : 1.20 (s, 3H) ; 3.27 (dd, J = 18.3, 4.8 Hz, 1H) ; 3.82 (dd, J = 18.3, 11.8 Hz, 1H) ; 5.53 (dd, J = 11.8, 4.8, 1.0 Hz, 1H) ; 7.30-7.45 (m, 5H Ar) ; 7.46-7.50 (m, 4H Ar) ; 7.68-7.72 (m, 2H Ar) ; 9.30 (d, N-H).

**RMN-<sup>13</sup>C** ( $\delta$  en ppm, **CDCl<sub>3</sub>**) : 23.85, 42.40, 57.70, 125.60, 126.59, 127.02, 128.80, 130.59, 130.95, 137.86, 148.48, 155.83.

### 5-(2,4 dihydroxy phényl)-3-(2-naphtalènyl)-2-pyrazoline

**42j**

**Rdt** = 62% ; **T. fusion** = 39-40°C

**R** ( $\nu$  en  $\text{cm}^{-1}$ , **KBr**) : 3178 (N-H), 2930.45 (CH aliphatiques), 1630.04 (C=N), 1275.24-1076.56 (C-N).

**UV/ VIS** ( $\lambda$  max en nm) : 218( $\epsilon$ : 2.848) correspondent la transitions : n-  $\pi^*$ .

**RMN-<sup>1</sup>H** ( $\delta$  en ppm, **CDCl<sub>3</sub>**) : 3.29 ( dd, J = 18.4, 4.8 Hz, 1H) ; 3.81 (dd, J = 18.4, 11.9 Hz, 1H) ; 5.51(dd, J = 11.9, 4.8, 1.0 Hz, 1H) ; 7.27-7.47 (m, 5H Ar) ; 7.48-7.51 (m, 3H Ar) ; 7.58-7.62 (m, 2H Ar) ; 9.28 (d, N-H) ; 10.08 (2H, s, OH).

**RMN-<sup>13</sup>C** ( $\delta$  en ppm, **CDCl<sub>3</sub>**) : 41.95, 58.79, 125.61, 126.65, 127.05, 128.81, 130.62, 130.97, 138.94, 147.69, 154.75.

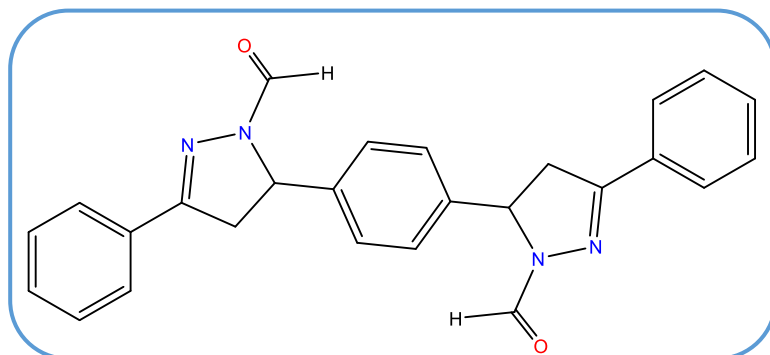
#### V. 2. 3. Préparation de bis-pyrazoline (45l)

Dans un ballon tricol de 250 ml, on introduit 1 équivalent de bis- chalcone (**44k**), et 2 équivalents de l'hydrazine monohydrate ( $\text{NH}_2\text{NH}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ) diluées dans 40 ml de l'acide formique. Le mélange réactionnel a été maintenu à reflux pendant 24 heures, ensuite il est versé sur l'eau glacée. Le précipité formé est séparé par filtration, lavé par l'eau froide puis recristallisé dans

l'éthanol pour obtenir un nouveau dérivé bis- pyrazolinique (N-formylé) sous forme de cristaux de couleur blanche.

5,5'-(1,4 phénylene) bis (3-phényl-4,5-dihydro-1H-pyrazole-1-carbaldehyde

451



**Rdt** = 70% ; **T. fusion** = 159-160°C

**R** ( $\nu$  en  $\text{cm}^{-1}$ , KBr) : 1662 (2C=O), 1619 (2C=N), 1226 (2C-N).

**RMN- $^1\text{H}$**  ( $\delta$  en ppm,  $\text{CDCl}_3$ ) : 8.93 (d,  $J = 1.0$  Hz, 2H, CHO), 7.74-7.69 (m, 4H), 7.47-7.39 (m, 6H), 7.23 (s, 4H), 5.52 (ddd,  $J = 11.8, 4.9, 1.0$  Hz, 2H), 3.78 (dd,  $J = 17.7, 11.8$  Hz, 2H), 3.21 (dd,  $J = 17.7, 4.9$  Hz, 2H).

**RMN- $^{13}\text{C}$**  ( $\delta$  en ppm,  $\text{CDCl}_3$ ): 160.09 (2CHO), 155.88 (2C<sub>quat</sub>), 140.32 (2C<sub>quat</sub>), 130.79 (2C<sub>quat</sub>), 130.72 (2CH), 128.84 (4CH), 126.72 (4CH), 126.44 (4CH), 58.72 (2CH), 42.50 (2CH<sub>2</sub>).

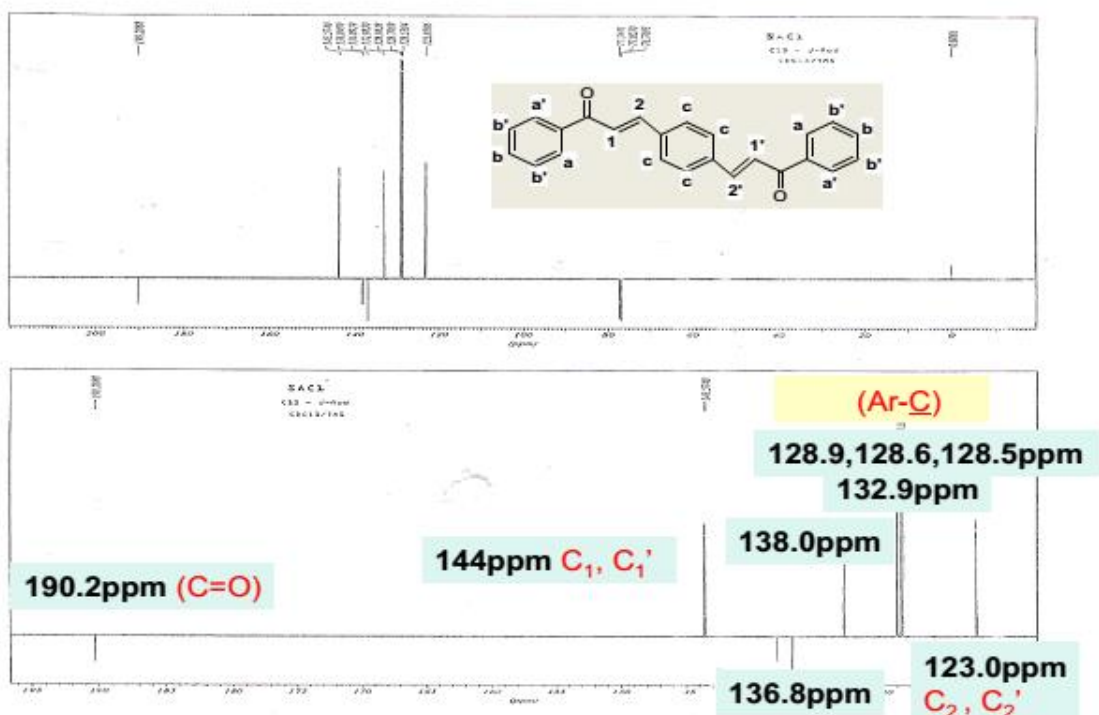
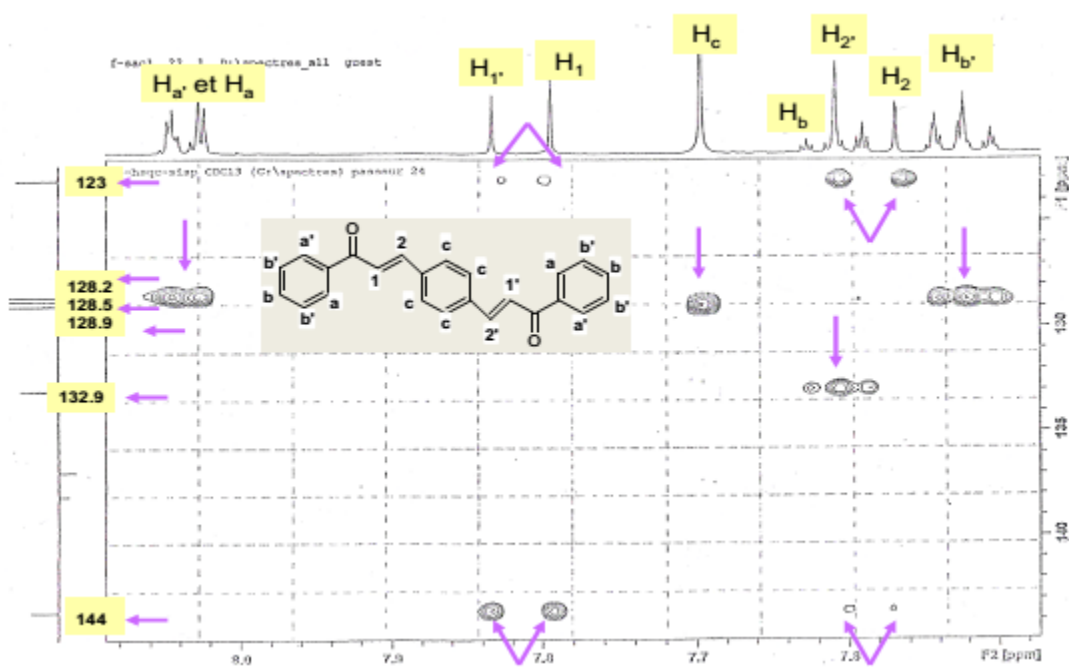
**COSY**: 7.72  $\leftrightarrow$  7.43; 5.52  $\leftrightarrow$  3.78 et 3.21; 3.78  $\leftrightarrow$  3.21.

**HSQC**: 8.93  $\leftrightarrow$  160.09; 7.715  $\leftrightarrow$  126.72 ; 7.44  $\leftrightarrow$  130.72 ; 7.44  $\leftrightarrow$  128.84 ; 7.23  $\leftrightarrow$  126.44 ; 5.52  $\leftrightarrow$  58.72; 3.21 et 3.78  $\leftrightarrow$  42.50

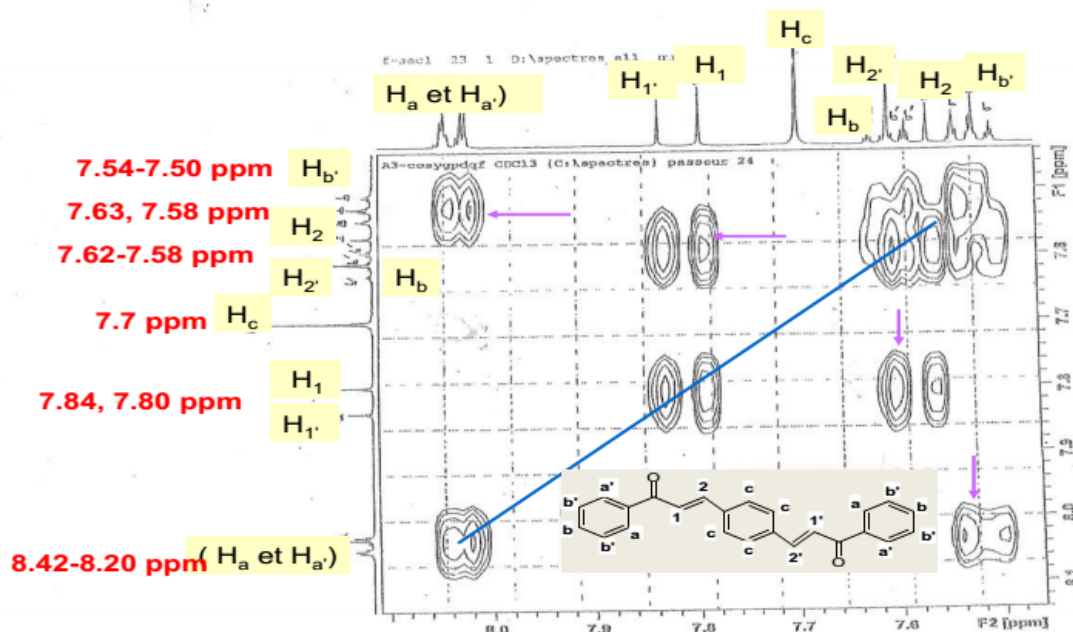
**HMBC**: 7.71  $\leftrightarrow$  155.88 et 130.79; 7.42  $\leftrightarrow$  128.84; 7.23  $\leftrightarrow$  140.32, 126.44 et 58.72; 5.52  $\leftrightarrow$  155.88, 140.32, 126.44 et 42.50; 3.78  $\leftrightarrow$  155.88, 140.32 et 58.72; 3.21  $\leftrightarrow$  155.88, 140.32 et 58.72.

**NOESY**: 8.93  $\leftrightarrow$  7.23; 8.93  $\leftrightarrow$  5.52; 7.71  $\leftrightarrow$  7.43; 7.71  $\leftrightarrow$  3.78 et 3.21; 7.23  $\leftrightarrow$  5.52; 7.23  $\leftrightarrow$  5.52; 3.78  $\leftrightarrow$  3.21.

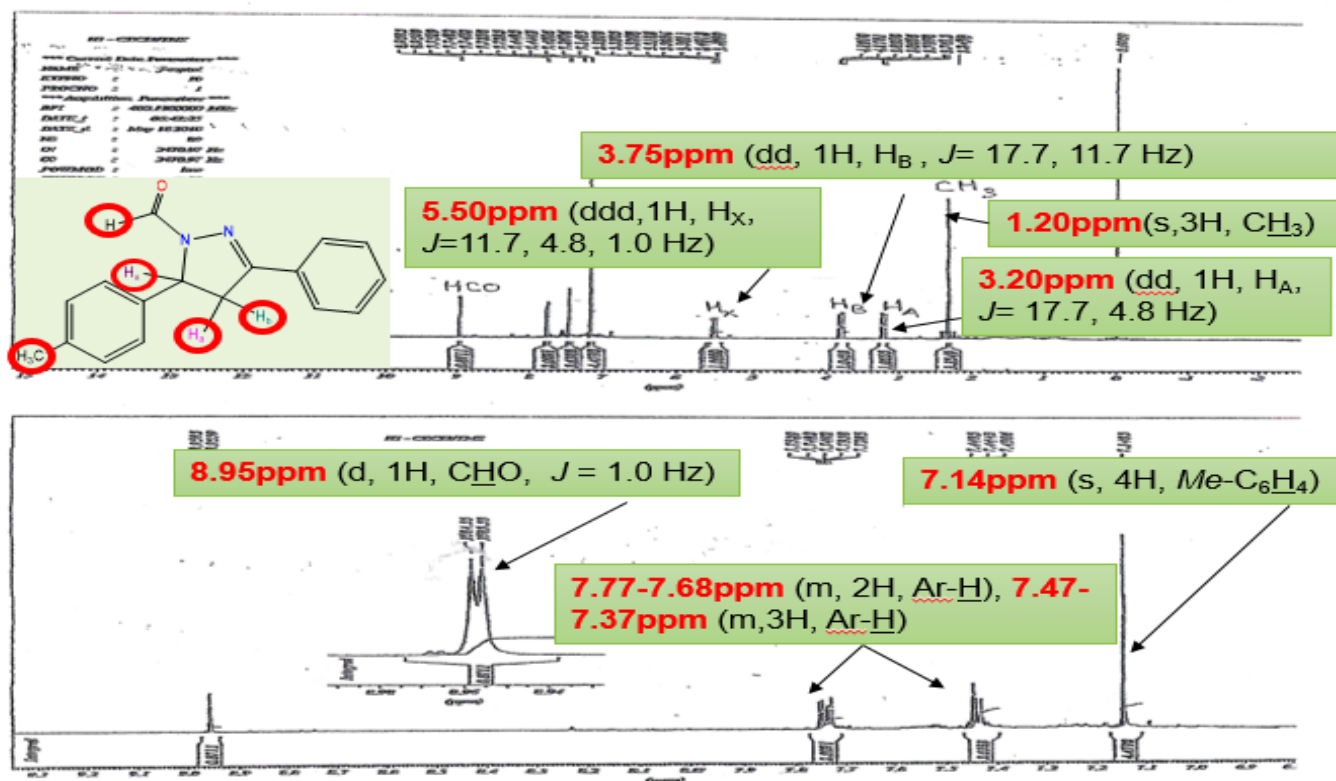
## V. 3. Présentation de quelques spectres

Spectre RMN- $^{13}C$ -J Mod de : 1,4-Bis-(benzoyléthényl) benzène (44k)

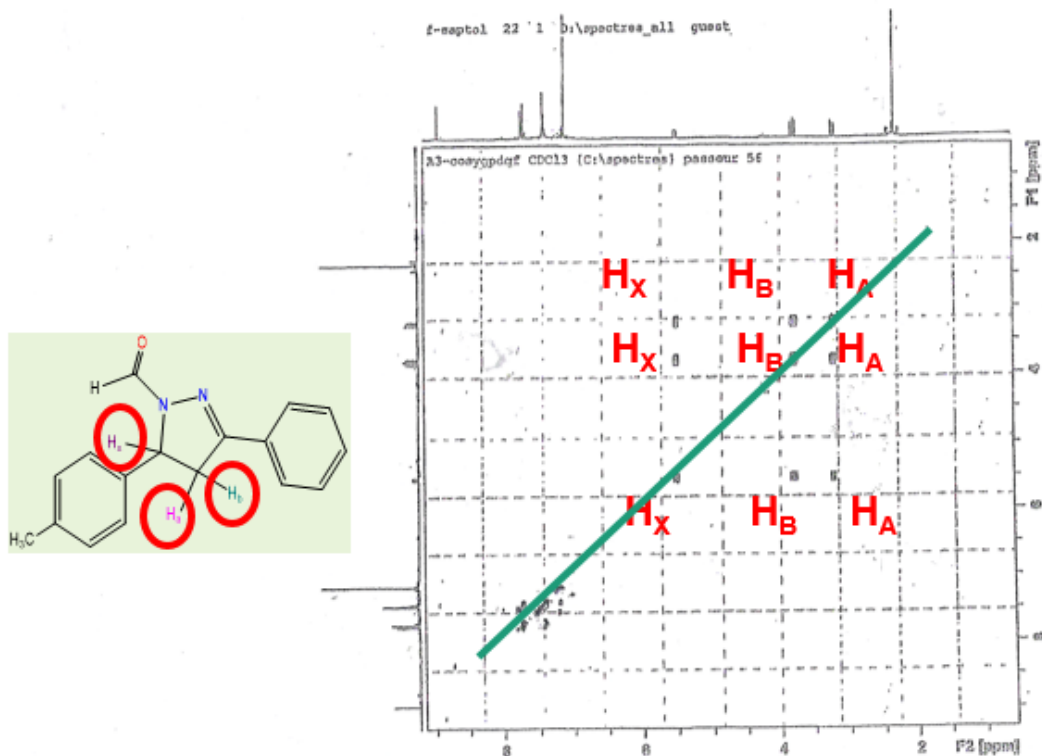
Spectre HSQC de : 1,4-Bis-(benzoyléthényl) benzène (44k).



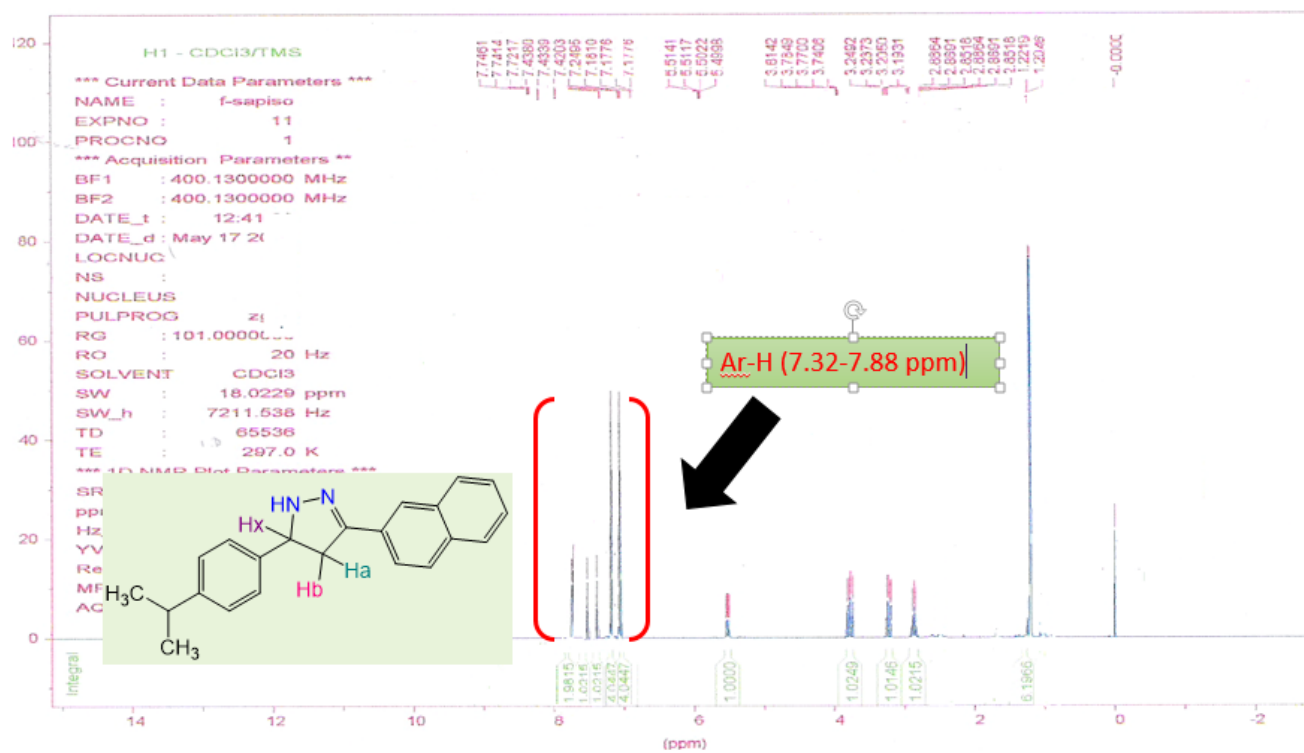
Spectre Cosy de : 1,4-Bis-(benzyléthényl) benzène (44k).



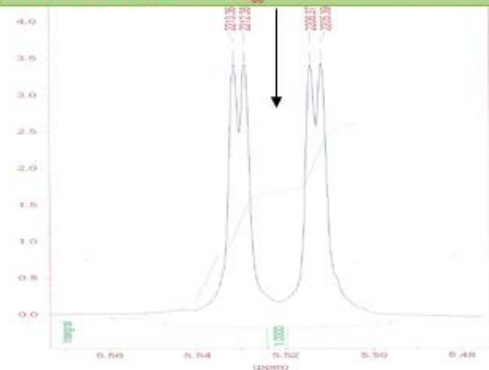
Spectre RMN-<sup>1</sup>H de: 1-Formyl-3-phényl-5-(4'-méthylphényl)-2-pyrazoline (39a)



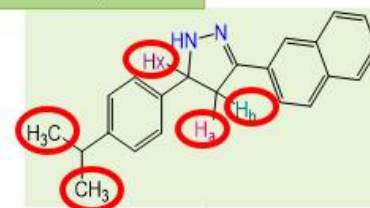
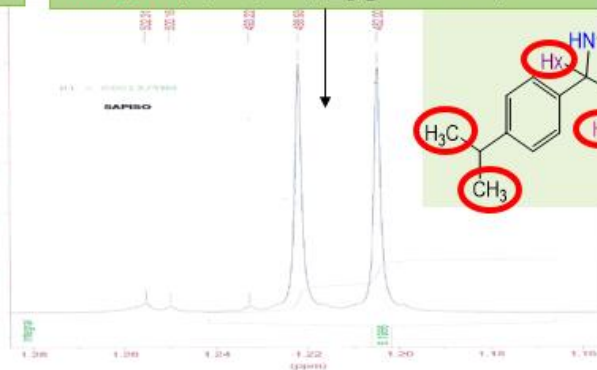
Spectre Cosy de:1-Formyl-3-phényl-5-(4'-méthylphényl)-2-pyrazoline (39a)



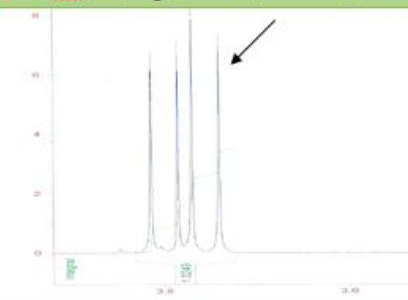
5,52ppm (dd, 1H, H<sub>X</sub>, J=11.7,4.8 Hz).



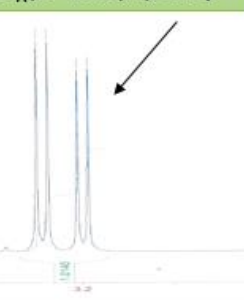
1.23ppm (d, 6H, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, J= 6.9 Hz).



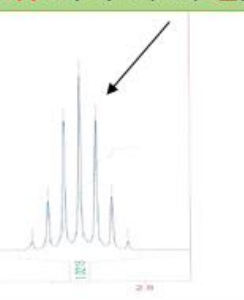
3.82ppm (dd, 1H, H<sub>B</sub>, J= 17.7, 11.7 Hz)



3.32ppm (dd, 1H, H<sub>A</sub>, J= 17.7, 4,8 Hz )

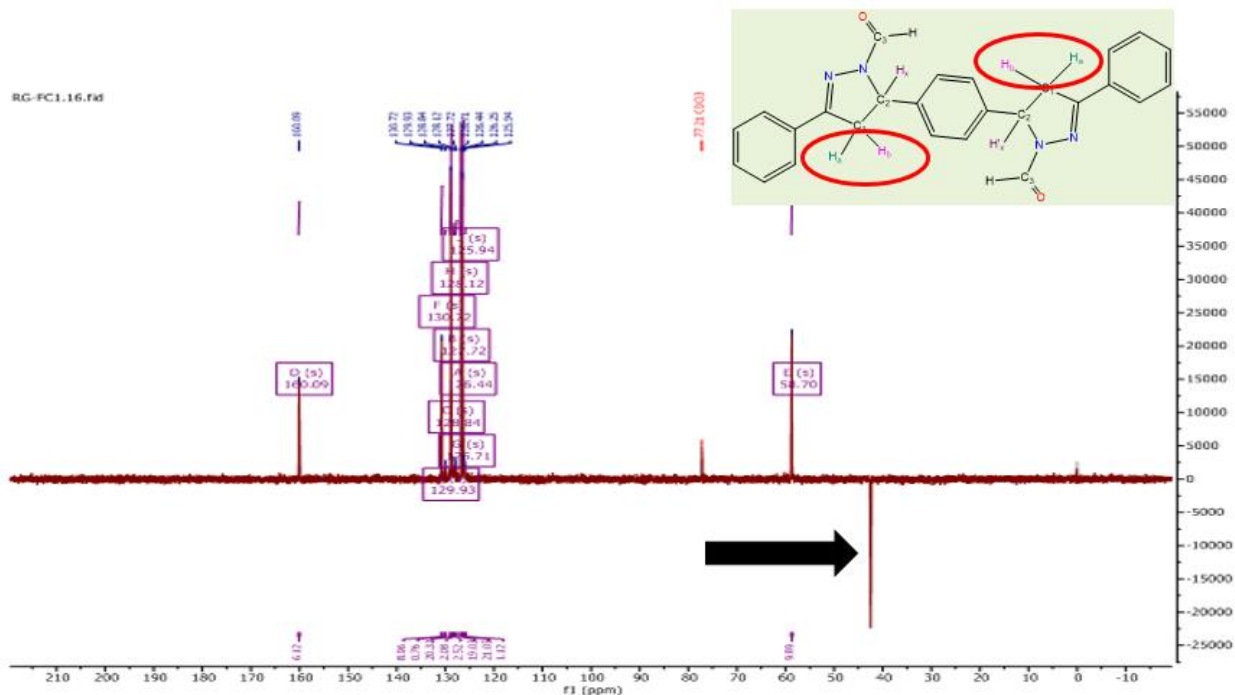


2.90ppm (Septet, 1H, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)

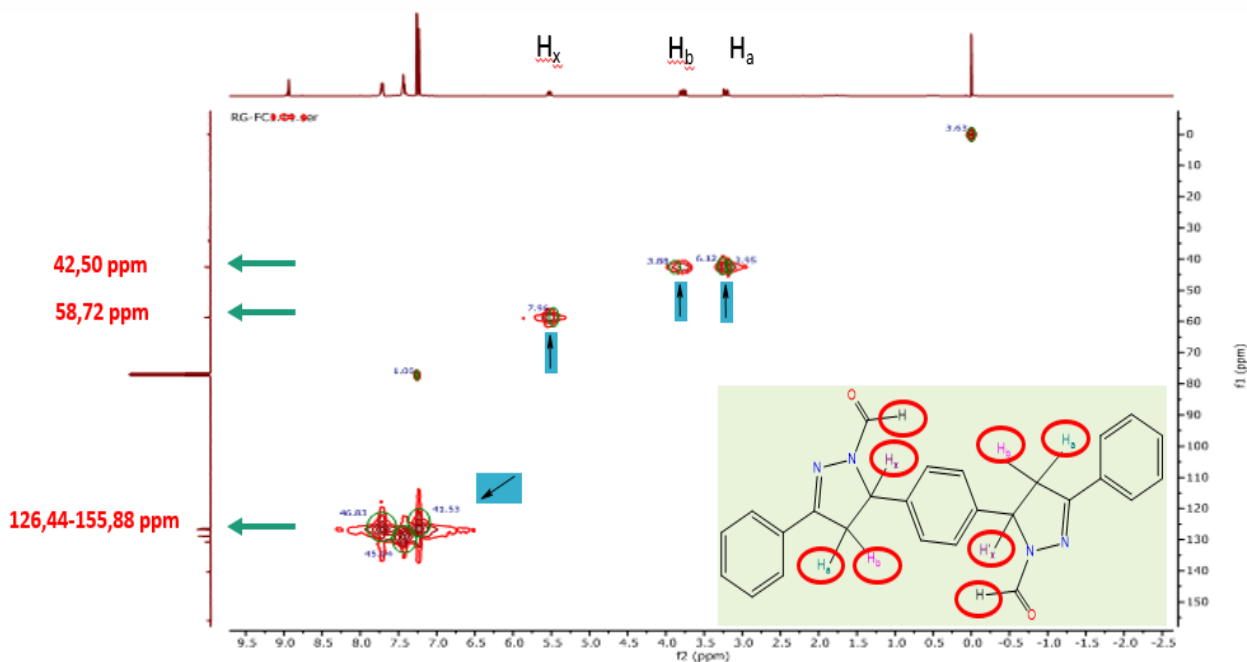


*Spectre <sup>1</sup>H-RMN de:3-(2-naphtyl)-5-(4'-isopropylphényl) -2-pyrazoline (42g)*

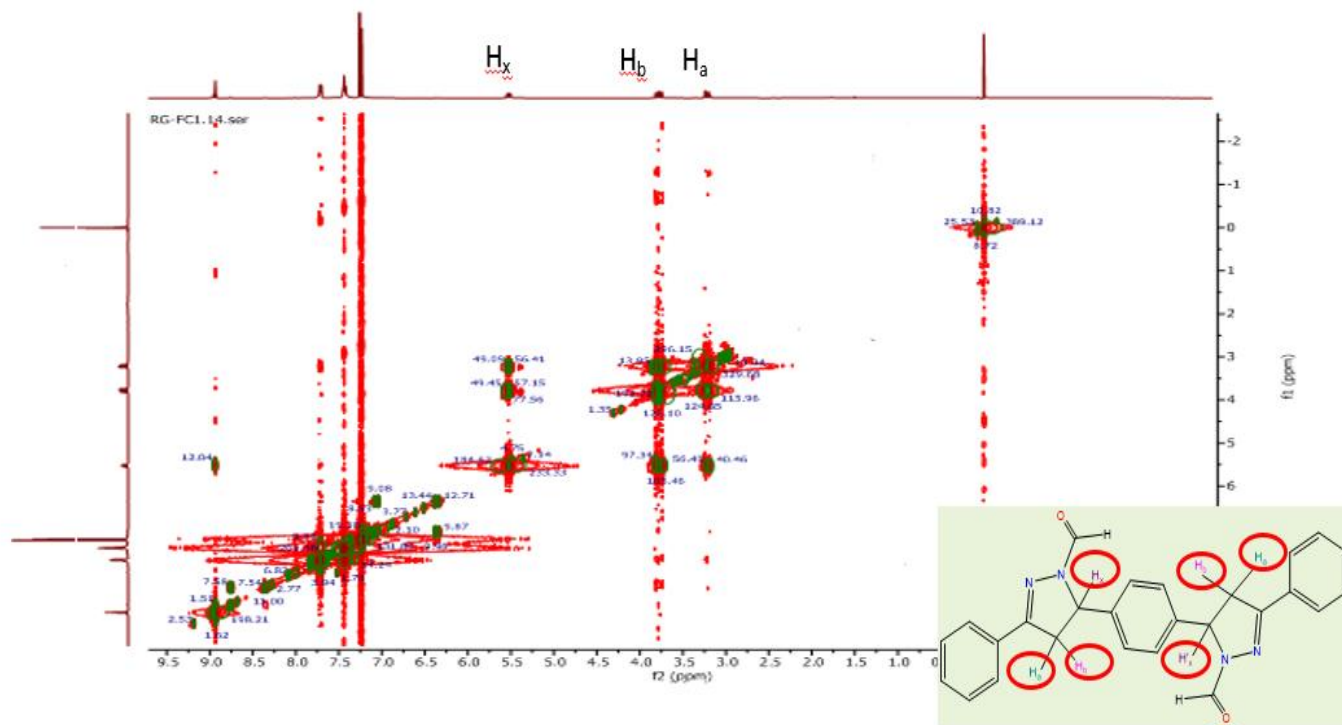




*Spectre DEPT 135 de: 5,5'-(1,4-phénylène) bis (3-phényl-4,5-dihydro-1H-pyrazole-1-carbaldéhyde) (45I)*



*Spectre HSQC de: 5,5'-(1,4-phénylène) bis (3-phényl-4,5-dihydro-1H-pyrazole-1-carbaldéhyde) (45I)*



*Spectre Noesy de: 5,5'-(1,4-phénylène) bis (3-phényl-4,5-dihydro-1H-pyrazole-1-carbaldéhyde) (45l)*

# *Chapitre II*

## *Evaluation biologique*



*Quand les mystères sont très malins,  
ils se cachent dans la lumière.*

**Jean Giono**

## **I. Introduction**

L'évaluation de l'activité biologique des produits synthétisés est une bonne méthode pour découvrir de nouvelles substances bioactives et la recherche de nouveaux composés biologiquement actifs suscite un intérêt de plus en plus croissant.

## **II. Evaluation de l'activité antibactérienne**

En raison de problèmes de résistances aux antibiotiques, l'activité antimicrobienne des produits synthétiques, connaît un très grand regain d'intérêt. Dans ce cadre, ce travail a pour but la conception et la synthèse de molécules à visées thérapeutiques. Pour cela, nous avons eu recours à une certaine méthodologie pour déterminer leur activité.

### **II. 1. Les bactéries**

Les bactéries sont des organismes vivants qui ne sont constitués que d'une seule cellule : on dit qu'ils sont unicellulaires. Dotés d'une membrane cellulaire et d'un matériel génétique (ADN), les bactéries sont capables d'assumer les fonctions élémentaires propres au vivant : se reproduire, transmettre l'information génétique, mais aussi tirer matière et énergie de l'environnement. Elles possèdent une certaine autonomie et un métabolisme propre [1].

Il existe cependant des espèces pathogènes à l'origine de nombreuses maladies infectieuses comme la peste\*, la tuberculose, le choléra, la syphilis\*\*, etc... Les plus dangereuses sont celles qui causent des infections respiratoires : la tuberculose tue par exemple plus de 2 millions de personnes par an. Les bactéries nocives peuvent être combattues par les antibiotiques. Ce sont souvent des molécules synthétiques qui vont détruire ou bloquer la croissance des bactéries. Ils agissent de manière spécifique sur celles-ci, en bloquant la synthèse de la paroi de la cellule ou en inhibant leur métabolisme. L'avantage de ce traitement est qu'il est suffisamment sélectif pour ne viser que les bactéries.

---

\*La peste est une maladie infectieuse due à une bactérie appelée *Yersinia pestis*. Il s'agit d'une zoonose touchant avant tout les rongeurs et les puces, et de façon occasionnelle l'homme.

\*\* La syphilis est une maladie sexuellement transmissible, très contagieuse, due à la bactérie *Treponema pallidum*. La maladie se manifeste d'abord par un chancre au niveau des organes génitaux, puis par des atteintes des nerfs et des viscères.

## II. 2. Les différentes méthodes d'évaluation de l'activité antibactérienne

### II. 2. 1. Méthode de dilution en milieu liquide

En milieu liquide, la croissance bactérienne se visualise par un trouble ou un culot bactérien. On réalise une gamme d'antibiotiques de concentrations décroissantes par dilutions successives.

### II. 2. 2. Méthode de dilution en milieu gélosé

Les dilutions d'antibiotique sont incorporées dans une gélose de Müller-Hinton coulée en boîte de Pétri. Chaque boîte contient une concentration d'antibiotique différente. La surface de la gélose estensemencée par des stries de suspension de bactéries. Une dizaine de souches peuvent être testées sur une boîte. La concentration minimale inhibitrice (CMI) correspond à la plus petite concentration en antibiotique qui inhibe la croissance bactérienne (aucune colonie sur la strie) [2].

### II. 2. 3. Méthode E-test

Une bandelette est imprégnée de quantités croissantes d'antibiotique. Elle est placée sur une gélose pour antibiogrammeensemencée classiquement. L'antibiotique diffuse en formant un gradient de concentration : la zone d'inhibition a la forme d'une ellipse et la lecture est alors directe sur la bandelette là où celle-ci rencontre la zone d'inhibition. Au point d'intersection entre la zone d'inhibition et la bandelette, la concentration en antibiotique correspond à la CMI de la souche étudiée.

### II. 2. 4. Méthode d'évaluer l'effet bactéricide

L'effet bactéricide consiste en la destruction d'une partie de la population d'une souche bactérienne. Pour tester le pouvoir bactéricide d'un antibiotique sur la souche isolée, il faut déterminer la concentration minimale bactéricide (CMB) (cette concentration est toujours supérieure à la CMI).

### II. 2. 5. Méthode d'évaluer la CMI

La CMI permet d'apprécier *in vitro* la sensibilité d'une souche vis-à-vis d'un antibiotique mais elle ne reflète pas la réalité thérapeutique. Déterminer la CMI, consiste à déterminer la concentration en antibiotique inhibant la croissance bactérienne. La CMI d'un germe donné peut être mesurée par différents procédés de laboratoire [3].

### III. Evaluation de l'activité antioxydante

Il est bien connu que les radicaux libres sont produits dans le cadre de processus métaboliques normaux. Sous les conditions physiologiques, la production de ces radicaux au niveau cellulaire est étroitement contrôlée par un énorme système de défense dit système antioxydant [4]. Parmi les radicaux libres auxquels notre organisme est exposé, on retrouve les espèces réactives de l'oxygène tels que les radicaux superoxydes ( $O_2^{\cdot-}$ ), hydroxyle ( $OH^{\cdot}$ ) et peroxydes ( $RO^{\cdot}$ ), et le peroxyde d'hydrogène ( $H_2O_2$ ). La production permanente de ces molécules réactives dans notre corps est généralement contrôlée par l'action de systèmes enzymatiques (superoxyde dismutase, glutathion peroxydase, catalase,...) ou d'antioxydants (vitamine E,  $\beta$ -carotène, ...). Cependant, une surproduction de radicaux libres d'un côté et (ou) une déficience du système antioxydant de l'autre côté, conduira à une augmentation significative de la production de ces radicaux, qui submergent la défense antioxydante et imposent un stress oxydatif pour le système physiologique [5].

Le stress oxydatif peut causer des dommages aux lipides, protéines ou l'ADN cellulaires, inhibant leurs fonctions normales. Le stress oxydatif est donc impliqué dans de nombreuses maladies dégénératives telles que l'athérosclérose, les maladies coronariennes, le vieillissement et le cancer [6].

Notre organisme possède des systèmes endogènes de défense contre ces radicaux libres mais ils se trouvent parfois incapables de réduire toutes les espèces réactives. Pour diminuer ces dommages oxydatifs, notre organisme a alors besoin d'une alimentation riche en antioxydants exogènes. Les antioxydants sont classés soit en composés exogènes (naturels ou synthétiques) ou endogènes ce sont des composés qui neutralisent chimiquement les produits actifs du métabolisme, tels que les radicaux libres qui peuvent endommager le corps [7].

Les molécules antioxydantes constituent la base de nombreuses applications de l'industrie pharmaceutique, et la thérapie naturelle [8,9]. En effet, les antioxydants sont considérés comme des nutraceutiques\* importantes pour la santé humaine [10].

Les antioxydants les plus connus sont le  $\beta$ -carotène (provitamine A), l'acide ascorbique (vitamine C), l'alpha tocophérol (vitamine E) ainsi que les composés phénoliques [Figure II.1](#).

---

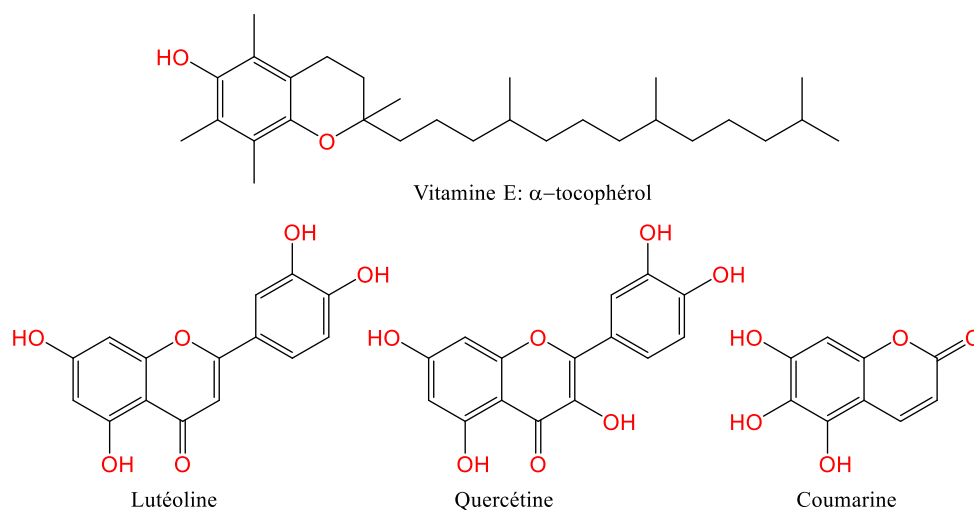
\* Un produit **nutraceutique** est fabriqué à partir d'aliments, mais vendu sous forme de pilules ou de poudres ou sous d'autres formes médicinales qui ne sont pas généralement associées à des aliments et ayant un effet physiologique bénéfique ou une protection contre les maladies chroniques.

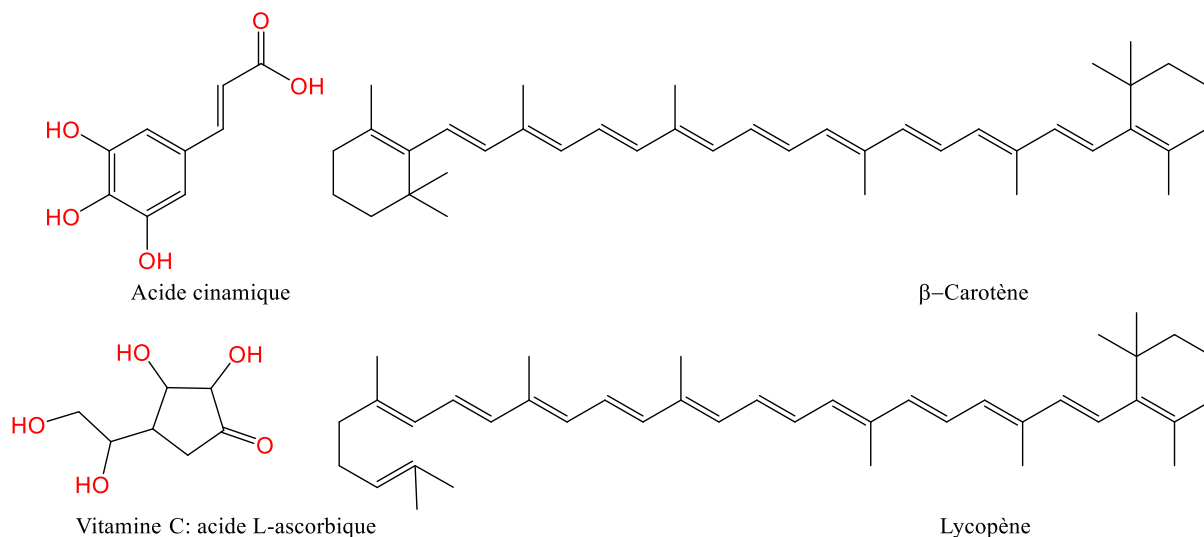
De nombreuses méthodes ont été mises au point pour déterminer l'activité antioxydante d'aliments, d'extraits ou de composés individuels, *in vitro* et *in vivo*. L'activité antioxydante par piégeage de différents radicaux, comme le radical ABTS<sup>+</sup>• (sel d'ammonium de l'acide 2,2'-azino bis-3-éthylbenzothiazoline-6-sulfonique), ainsi que la méthode utilisant le radical libre DPPH• (diphényl-picrylhydrazyle). Compte tenu de la complexité des processus d'oxydation et la nature diversifiée des antioxydants, avec des composants à la fois hydrophiles et hydrophobes, il n'y a pas une méthode universelle par laquelle l'activité antioxydante peut être mesurée quantitativement d'une façon bien précise [11]. Le plus souvent il faut combiner les réponses de tests différents et complémentaires pour avoir une indication sur la capacité antioxydante de l'échantillon à tester [12-14]. Parmi les activités les plus utilisées

s, nous citerons :

- Test du 2,2-di-Phényl-1-Picryl-Hydrazyl (DPPH) [15] ;
- Test de l'activité antiradicalaire pour le radical ABTS<sup>+</sup>• [16,17] ;
- Test de la capacité antioxydante par réduction de cuivre (CUPRAC) [18] ;
- Test de blanchissement du  $\beta$ -carotène [19] ;
- Test de la capacité réductrice ferrique d'antioxydants FRAP [20] ;
- Test de la capacité antioxydante de piéger l'anion superoxyde ( $O_2^{\bullet-}$ ) [21].

Plusieurs composés organiques ont prouvé une activité antioxydante intéressante 'Figure II.1'





**Figure II .1.** Principaux composés naturels (ou synthétisés) possédant des propriétés antioxydantes.

## IV. Evaluation de l'activité anti-acétylcholinestérase

### IV. 1. Introduction

Au début du 20<sup>ème</sup> siècle, la maladie l'Alzheimer a été découverte par le neuropsychiatre Allemand Aloïs Alzheimer (1864-1915). Il a étudié le cas d'une femme d'une cinquantaine d'années qui présentait des troubles de la mémoire et du comportement, des problèmes d'orientation, des hallucinations et des signes de paranoïa\*. En général, un patient atteint de cette maladie présente des difficultés à se souvenir des noms, des faits récents, à trouver ses mots et à mettre en place ses idées. De plus, il rencontre des problèmes de motricité et d'orientation dans l'espace et dans le temps. A des stades avancés, le sujet finit par avoir des difficultés à accomplir les simples tâches de la vie quotidienne. Il présente aussi des troubles psycho-comportementaux tels que l'agressivité, l'anxiété, la dépression [22]. A ces jours, cette maladie reste incurable. Cependant, l'une des approches les plus prometteuses pour le traitement de cette maladie consiste à améliorer le niveau d'acétylcholine dans le cerveau en utilisant des inhibiteurs de l'acétylcholinestérase [23]. En effet, la plupart des médicaments anti-Alzheimer qui sont disponibles sur le marché agissent sur cette activité cholinergique en inhibant la dégradation de l'acétylcholine telles que la donepezil, la rivastigmine et la galantamine [23].

\* Trouble mentale manifesté par des difficultés relationnelles et surtout un délire de la persécution.

## IV. 2. Evaluation de l'activité anti-acholinestérase

L'acétylcholinestérase (AChE) est l'enzyme responsable de la métabolisation de l'acétylcholine, neurotransmetteur du système cholinergique qui est impliqué notamment dans les fonctions cognitives. L'inhibition de cette enzyme va engendrer une diminution du turn over de l'acétylcholine et donc augmenter les effets cholinergiques. Les inhibiteurs de l'acétylcholinestérase sont utilisés pour diminuer les symptômes de la maladie d'Alzheimer. Dans la Maladie d'Alzheimer (MA), les cellules nerveuses se détériorent progressivement, surtout celles produisant de l'acétylcholine, substance importante pour la mémoire. On a montré qu'il existe une baisse de la concentration d'acétylcholine dans le cerveau de patients atteints de MA. Les anticholinestérasiques diminuent l'activité de l'acétylcholinestérase, enzyme détruisant l'acétylcholine. Leur action favorise donc l'élévation de la concentration d'acétylcholine dans le cerveau. L'activité Acétylcholinestérase et butyrylcholinestérase est déterminée par la méthode d'Ellman [24].

## V. Evaluation de l'activité anti- Tyrosinase

### V. 1. La maladie d'hyperpigmentation

Les hyperpigmentations sont des taches brunes cutanées résultent d'une activation mélanocytaire caractérisée par une prolifération anarchique des mélanocytes, ou par une augmentation de la synthèse de mélanine, ou enfin par l'augmentation des capacités de transférer des mélanosomes des mélanocytes aux kératinocytes [25].

### IV. 2. La mélanine

Chez l'homme la couleur de la peau résulte de l'association de divers pigments tels que l'hémoglobine du sang, le caroténoïde, la bilirubine, et les pigments mélaniques qui sont de loin les plus importants sur un plan biochimique. Les mélanines sont un groupe hétérogène de pigments jouant un rôle protecteur primordial contre les effets néfastes des rayonnements UV. Ces pigments sont produits par les mélanocytes, grosses cellules dendritiques ; la synthèse des mélanines n'a lieu qu'à l'intérieur d'un organite spécialisé, la mélanosome [26-29].

### V. 3. La biosynthèse de mélanine

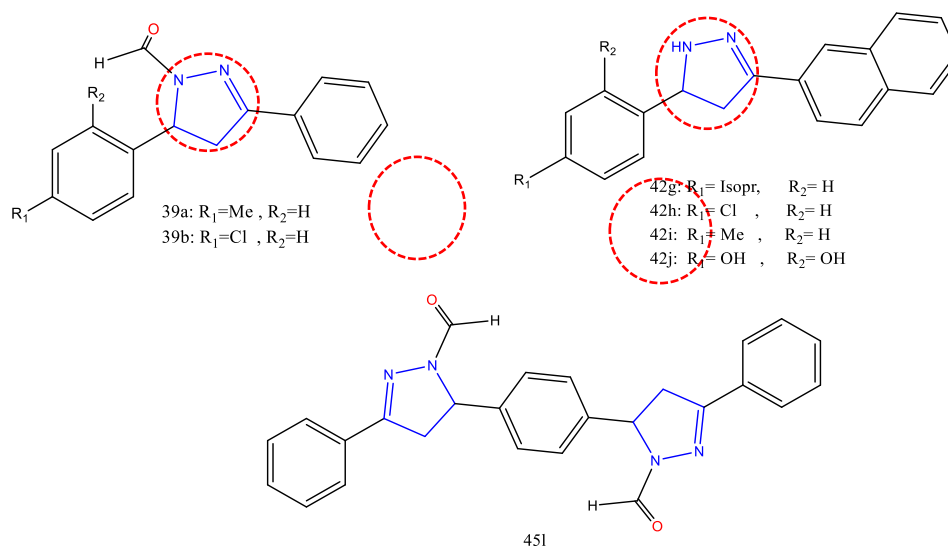
La synthèse des pigments mélaniques est une succession de processus enzymatiques complexe, l'ensemble de ces réactions permet l'oxydation de la tyrosine, un acide aminé issu du sang en pigment mélaniques en passant par une série de plusieurs intermédiaires [30].

La synthèse des mélanines débute par l'oxydation de la L-tyrosine en L-DOPA (L- 3,4-Dihydroxyphénylalanine), qui a son tour sera oxydée en Dopa quinone. Ces deux transformations peuvent être catalysées par une seule et même métalloenzyme, la tyrosinase [31,32].

#### IV. 4. La tyrosinase

La tyrosinase est une métalloprotéine qui catalyse les deux premières étapes communes de la mélanogénèse et s'avère être ainsi l'enzyme limitant [33]. Cependant sa production anormale est liée à une augmentation dans le nombre des mélanocytes, cela peut entraîner des problèmes esthétiques dû à l'hyperpigmentation, à savoir des taches de rousseurs, melasma, des taches de foie, des rides de vieillissements et autre [34]. Afin de traiter les problèmes liés à l'hyperpigmentation il y'a eu une tendance mondiale qui agisse par l'inhibition de la biosynthèse de la mélanine, ceci peut être atteint en inhibant l'activité de tyrosinase [35,36].

Afin de valoriser les dérivés pyrazoliniques synthétisés que nous avons décrits dans la partie précédente (Figure II. 2), nous avons évalué leurs propriétés biologiques.

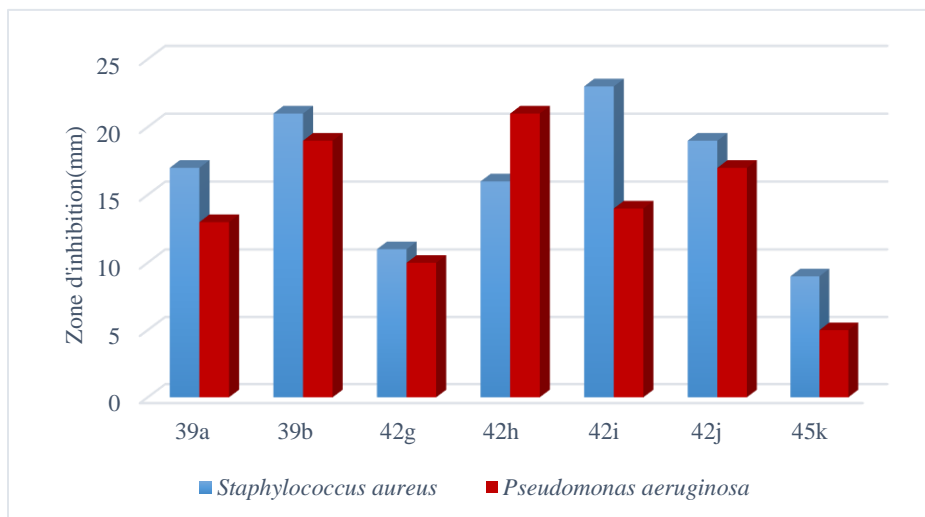


**Figure II. 2.** Molécules sélectionnées pour l'évaluation biologique.

## VI. Résultats et discussions

### VI. 1. L'évaluation de l'activité antibactérienne

La Figure II.3 montre l'activité antibactérienne (zones d'inhibition) de sept dérivés pyrazoliniques à la concentration 128 µg/ml, contre deux bactéries de microbe pathogène : *Pseudomonas aeruginosa* « gram (-) », et *Staphylococcus aureus* « gram (+) ».



**Figure II. 3.** Résultats de l'activité antibactérienne

L'analyse des résultats montre que :

- Toutes les molécules testées montrent une activité antibactérienne vis-à-vis les deux souches hospitalières avec des diamètres de zones d'inhibition compris entre 5 et 23 mm.
- Les molécules (**39a et 42i**) montrent une très forte activité vis-à-vis la souche *S. Aureus* avec un diamètre de zone d'inhibition de 21 et 23 mm, respectivement et une bonne activité vis-à-vis de *P.aeruginosa* avec un diamètre de 19 et 14 mm respectivement, et la molécule (**45i**) montre une faible activité vis-à-vis les deux souches.
- La molécule (**42g**) a inhibé modérément la croissance de deux souches bactériennes avec des diamètres de zone d'inhibition de 11 et 10 mm.
- La molécule (**42h**) montre une très forte activité vis-à-vis la souche *P.aeruginosa* avec un diamètre de zone d'inhibition de 21 et une bonne activité vis-à-vis *S. Aureus* avec un diamètre de 16 mm.

## VI. 2. Evaluation de l'activité antioxydante

### VI. 2. 1. Activité anti-radicalaire au DPPH

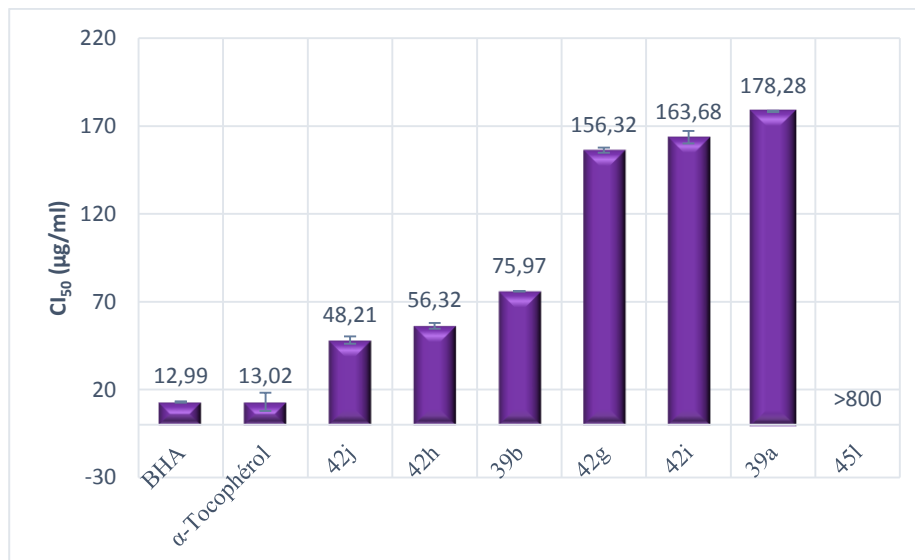
Les résultats de l'activité anti-radicalaire au DPPH sont représentés par les pourcentages d'inhibition pour chaque concentration (Tableau II. 1).

Les résultats obtenus ont permis également de déterminer la valeur de  $CI_{50}$  (la valeur qui correspond à 50% d'inhibition) afin de pouvoir évaluer l'activité des extraits vis-à-vis du standard. Les valeurs de  $CI_{50}$  de chaque composé ainsi que celle de l' $\alpha$  tocophérol et le BHA sont classés par ordre croissant sous forme d'histogramme (Figure II. 4). Une valeur plus faible de  $CI_{50}$  (la concentration du substrat qui cause une inhibition de 50 % de l'activité de DPPH) indique une activité antioxydante plus élevée.

**Tableau II. 1.** Inhibition du radical DPPH par quelques dérivés pyrazoliniques.

Concentration $\mu\text{g/ml}$	Inhibition %							$CI_{50}$ $\mu\text{g/ml}$
	12.5	25	50	100	200	400	800	
39a	14.16±0.18	17.95±0.18	22.71±0.12	35.62±0.12	61.83±0.12	84.91±0.88	92.55±0.93	178.28±0.35
39b	9.11±0.48	30.59±0.60	32.45±0.54	59.68±0.30	87.95±0.96	95.65±0.13	96.42±0.47	<b>75.97±0.24</b>
42g	15.79±1.55	24.90±1.01	39.11±0.12	45.49±1.47	52.43±2.05	60.14±1.51	67.19±2.65	156.32±1.42
42h	23.29±1.93	35.83±0.84	47.93±1.68	59.37±1.30	68.14±0.35	74.47±0.35	98.30±1.34	<b>56.32±1.62</b>
42i	6.97±1.44	10.24±0.48	11.71±0.66	18.17±0.78	34.79±2.57	61.71±1.86	83.04±0.48	163.68±3.56
42j	32.18±2.36	36.76±2.36	50.49±2.36	58.68±2.36	79.54±2.36	86.13±2.36	97.60±2.36	<b>48.21±2.03</b>
45l	-	-	-	29.78±1.37	35.95±1.93	37.75±0.76	44.27±0.96	>800
<b>BHA</b>	49,09± 0,76	72,63±2,06	88.73±0,89	94.00±0,31	94.97±0,08	95.38±0,41	95.02±0,23	12.99±0.41
<b><math>\alpha</math>-Tocophérol</b>	37,21±1,82	81,53±1,51	89,23±0,12	89,38±0,19	89,45±0,22	89,99±0,23	89,52±0,33	13.02±5,17

Les valeurs représentent la moyenne de trois essais  $\pm$  écart type.



**Figure II. 4.** Valeurs des CI<sub>50</sub> pour l'activité anti-radicalaire DPPH des échantillons étudié exprimés en µg / ml classés en ordre croissant.

L'analyse des résultats montre que :

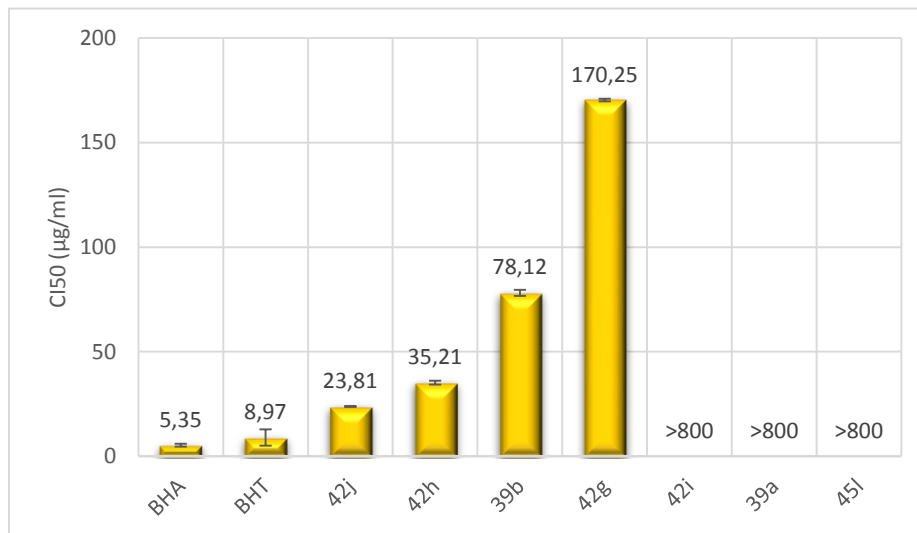
- Tous les composés testés possèdent une activité anti-radicalaire à des concentrations significatives (100-800 µg/ml).
- A 800 µg/ml, les composés (**39b**, **42h** et **42j**) montrent un meilleur pourcentage d'inhibition par rapport les deux standards BHA et α-Tocophérol.
- Parmi les composés testés, le composé (**42j**) représente le composé le plus actif avec une CI<sub>50</sub> de l'ordre de 48.21 µg/ml suivi par les composés (**39b** et **42h**) avec une CI<sub>50</sub> de 56.32 µg/ml et 75.97 µg/ml, respectivement. Cependant le reste des composés ont présenté des CI<sub>50</sub> plus faible de l'ordre de (156,28-178,28 >800 µg/ml).
- En comparaison avec le standard, tous les composés testés s'avèrent moins actifs, par exemple l'activité anti-radicalaire de composé (**42j**) est 4 fois moins importante de celle de l'alpha tocophérol et BHA qui présente une CI<sub>50</sub> égale à 13.02 µg/ml et 12.99 µg/ml respectivement.

## VI. 2. 2. Test de la capacité antioxydante par réduction du cuivre (CUPRAC)

**Tableau II. 2.** Inhibition du CUPRAC par quelques dérivés pyrazoliniques.

Concentration µg/ml	Absorbance							CI <sub>50</sub> µg/ml
	12.5	25	50	100	200	400	800	
39a	-	-	-	0.15±0.01	0.21±0.04	0.28±0.03	0.35±0.06	>800
39b	0.27±0.04	0.35±0.01	0.42±0.03	0.58±0.04	0.70±0.02	1.19±0.06	1.78±0.06	<b>78.12±1.39</b>
42g	0.13±0.01	0.18±0.01	0.25±0.01	0.38±0.01	0.57±0.01	0.78±0.05	1.14±0.02	170.25±0.63
42h	0.24±0.02	0.30±0.02	0.42±0.01	0.62±0.04	0.94±0.04	1.28±0.06	1.56±0.18	<b>35.21±0.91</b>
42i	-	-	-	-	-	0.10±0.01	0.21±0.07	>800
42j	0.42±0.02	0.63±0.04	0.96±0.01	1.04±0.00	1.81±0.03	2.52±0.03	3.03±0.05	<b>23.81±0.25</b>
45l	-	-	-	-	0.11±0.01	0.16±0.06	0.22±0.04	>800
<b>BHA</b>	1,12±0,05	1,95±0,31	3,14±0,46	3,58±0,42	3,35±0,20	3,77±0,19	3,92±0,13	5,35±0,71
<b>BHT</b>	1.41±0.03	2.22±0.05	2.42±0.02	2.50±0.01	2.56±0.05	2.86±0.07	3.38±0.13	8.97±3.94

Les valeurs représentent la moyenne de trois essais ± écart type



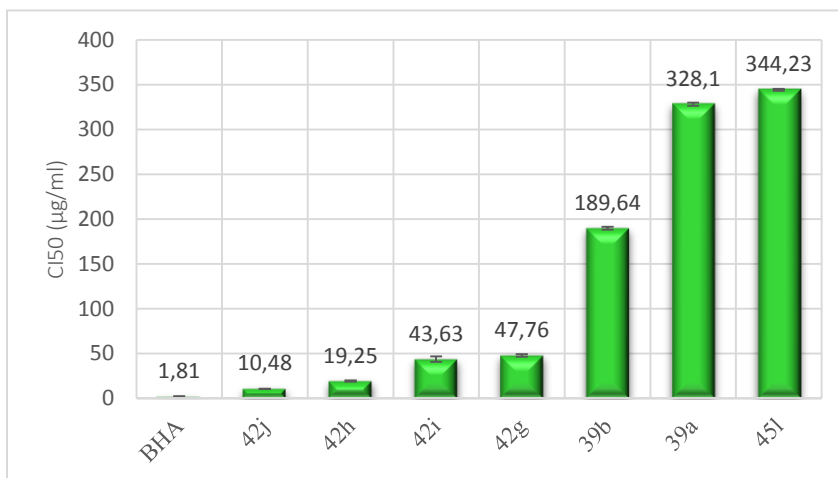
**Figure II. 5.** Valeurs des CI<sub>50</sub> pour l'activité CUPRAC des échantillons étudiés exprimés en µg / ml classées en ordre croissant.

- Les composés (**39b**, **42g**, **42h** et **42j**) sont tous révélés capables de réduire le cuivre.
- A partir du Tableau II. 2 on peut déduire que le composé **42j** montre un pouvoir réducteur de cuivre plus important avec une A<sub>0,5</sub>= 23.81 µg/ml suivi par les composés (**42h** et **39b**) avec une CI<sub>50</sub> égale à 35.21 µg/ml et 78.12 µg/ml, respectivement.

VI. 2. 3. Activité anti-radicalaire pour le radical ABTS<sup>•+</sup>**Tableau II. 3.** Inhibition du radical ABTS<sup>•+</sup> par quelques dérivés pyrazoliniques.

Concentration µg/ml	Inhibition %							CI <sub>50</sub> µg/ml
	12.5	25	50	100	200	400	800	
39a	25.37±1.40	27.61±0.54	32.21±0.36	37.81±1.86	45.95±1.38	52.65±2.03	65.16±0.99	328.10±1.81
39b	21.14±1.09	26.64±1.33	30.18±0.45	45.62±1.20	54.62±2.14	64.77±0.86	68.80±0.26	189.64±1.65
42g	34.81±0.86	41.74±0.54	50.56±0.10	53.33±1.08	69.40±0.84	79.02±0.43	81.16±0.74	<b>47.76±1.45</b>
42h	43.56±1.27	56.42±2.67	74.72±0.38	86.58±0.84	90.92±0.54	92.48±0.15	92.66±0.48	<b>19.25±0.72</b>
42i	19.16±0.61	29.68±0.66	52.38±3.71	62.46±1.05	67.70±0.50	81.18±0.59	84.77±0.72	<b>43.63±3.20</b>
42j	53.13±0.80	83.55±1.87	84.52±1.08	85.92±1.13	87.11±0.49	91.59±0.71	92.02±0.57	<b>10.48±0.14</b>
45l	24.61±0.41	24.92±0.54	27.79±0.00	32.62±0.62	41.70±0.54	55.62±0.21	68.32±0.40	344.23±1.13
<b>BHA</b>	92.83±1,42	94.68±0,42	94.95±0,90	95.32±0,25	95.59±0,47	95.83±0,15	95,86±0,10	1.81±0.10

Les valeurs représentent la moyenne de trois essais ± écart type.



**Figure II. 6.** Valeurs des CI<sub>50</sub> pour l'activité ABTS<sup>•+</sup> des échantillons étudiés exprimés en µg / ml classées en ordre croissant.

L'analyse des résultats montre que :

- Le pourcentage d'inhibition de l'ABTS<sup>•+</sup> est proportionnel à la concentration des composés testés.

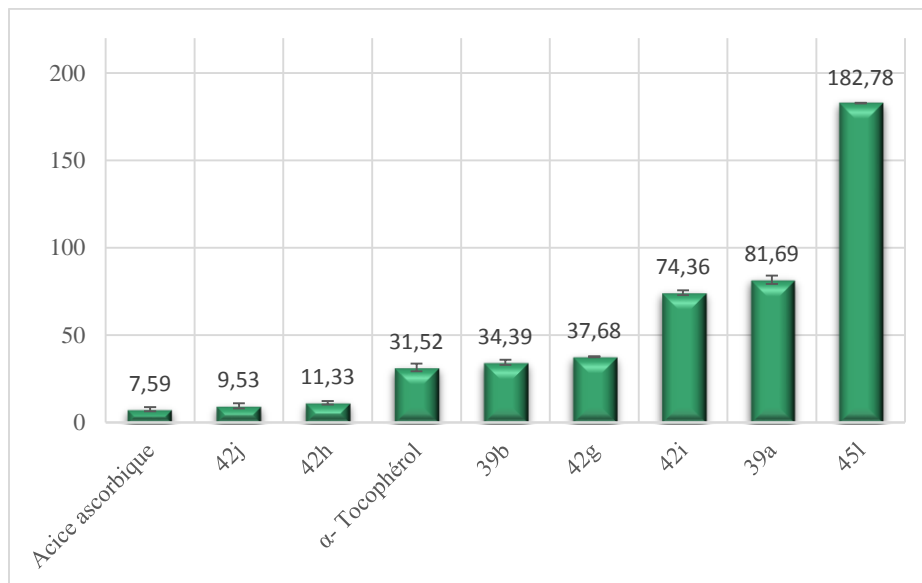
- Ils montrent clairement que tous les échantillons testés possèdent bien une propriété antioxydante intéressante avec un pourcentage dépasse 50% à 400µg/ml.
- Le BHA utilisé comme standard présente les pourcentages d'inhibition les plus importants de l'ordre de 90% pour les 7 premières concentrations (de 800 jusqu'à 12.5µg/ml) et un  $CI_{50}$  égale à 1.81 µg/ml, possédant l'activité la plus importante entre les échantillons testés. Toutefois, le composé (**42j**) est 5 fois moins actif que le BHA et sa valeur est deux fois supérieure à celle de composé (**42h**).
- Les composés (**42g** et **42i**) possédant des  $CI_{50}$  presque proches : 47.76 et 43.63 µg/ml respectivement.

#### VI. 2. 4. Piégeage du radical superoxyde par la méthode DMSO-alcalin

Tableau II. 4. Piégeage du radical superoxyde par quelques dérivés pyrazoliniques.

Concentration µg/ml	Inhibition %							$CI_{50}$ µg/ml
	12.5	25	50	100	200	400	800	
39a	20.97±1.95	24.07±1.83	29.66±1.48	60.27±1.19	77.26±0.90	87.90±1.09	91.18±1.00	81.69±2.35
39b	39.60±2.63	44.94±2.26	59.19±1.87	70.83±0.42	78.28±3.01	81.16 ±1.71	85.46 ±2.96	34.39±1.45
42g	35.13±0.95	37.66±1.84	59.66±0.20	68.42±0.13	81.61±1.21	86.16±0.52	91.36±0.64	37.68±0.20
42h	52.70±2.21	62.50±0.21	71.41±0.96	81.43±0.15	86.90±1.03	90.61±2.26	93.92±0.57	<b>11.33±1.01</b>
42i	22.58±2.01	35.13±1.11	49.47±0.42	52.94±2.40	59.32±1.98	69.42±1.39	76.92±0.20	74.36±1.40
42j	55.45±1.88	64.62±1.52	73.57±0.95	83.68±0.22	88.49±0.55	94.19±0.37	96.84±0.23	<b>9.53±1.52</b>
45l	-	-	15.32±0.54	30.68±2.30	60.44±1.24	73.86±2.95	79.64±0.64	182.78±0.21
Acide ascorbique	53,11±0,71	69,06±2,39	89,88±1,58	91,76±0,45	92,14±0,83	93,02±0,53	94,28±1,12	7.59±1.16
α-Tocophérol	26,63±1,93	47,71±2,74	68,17±2,42	83,45±1,81	91,11±0,64	94,43±0,15	96,54±0,10	31.52±2.22

Les valeurs représentent la moyenne de trois essais ± écart type.



**Figure II. 7.** Valeurs des CI<sub>50</sub> pour la capacité de piégeage du radical superoxyde des échantillons étudiés exprimés en µg / ml classés en ordre croissant.

D'après les résultats indiqués dans le tableau et la figure, on constate que :

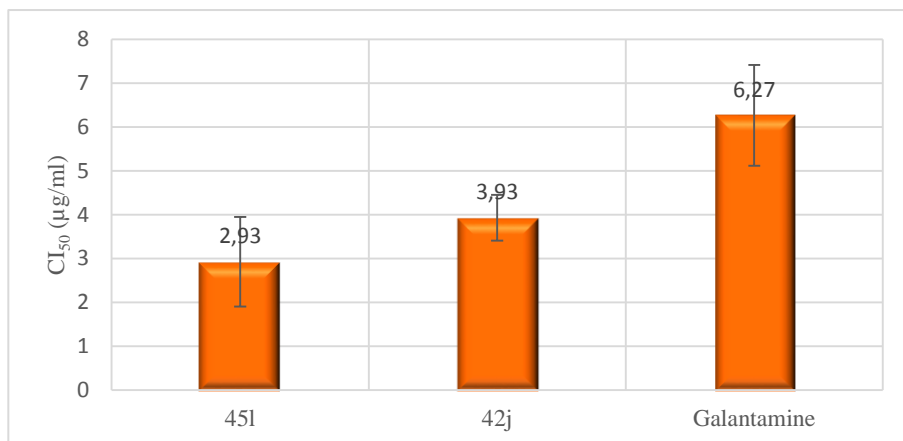
- Les composés **42j** et **42h** présentent des activités du piégeage du radical superoxyde les plus élevées avec des CI<sub>50</sub> égales à  $9.53 \pm 1.52$  et  $11.33 \pm 1.01$  µg/ml respectivement et ils sont considérés meilleurs que le standard  $\alpha$ -tocophérol.
- Les composés **39b** et **42g** présentent une CI<sub>50</sub> presque proches :  $34.39$  et  $37.68$  µg/ml, respectivement.
- Le composé **45l** montre l'activité de piégeage la plus faible avec une CI<sub>50</sub> égale à  $182.78 \pm 0.21$  µg/ml.

### VI. 3. Les activités inhibitrices des enzymes

L'inhibition des enzymes a attiré l'attention des scientifiques biomédicaux les deux dernières décennies. Une variété d'inhibiteurs a été découverte et utilisée pour le contrôle de diverses maladies [37]. Dans ce contexte, nous avons étudié le potentiel inhibiteur de deux enzymes (tyrosinase, acétylcholinestérase) par deux dérivés pyrazoliniques (**42j** et **45l**) dans le but de trouver ou d'identifier de nouveaux inhibiteurs, ce qui peut aider préalablement comme tentative dans le traitement ou la prévention de certaines maladies.

### VI. 3. 1. Evaluation de l'activité anti-acétylcholinestérase

L'acétylcholinestérase est une enzyme cholinestérase qui hydrolyse de différents esters de choline, elle peut être augmentée dans certaines pathologies neuropsychiatriques telles que la dépression, l'autisme et la schizophrénie. L'apparition des troubles associés à cette maladie est liée à la baisse des taux d'acétylcholine. Les inhibiteurs de l'acétylcholinestérase sont largement utilisés dans le traitement symptomatique de la maladie d'Alzheimer (voir en détail les références 22-24).



**Figure II. 8.** CI<sub>50</sub> pour l'activité inhibitrice de l'acétylcholinestérase.

A partir de la (figure II. 8) qui présente les valeurs des CI<sub>50</sub>, on constate que les deux composés **45l** et **42j** montrent une forte activité inhibitrice de l'acétylcholinestérase ( $2.93 \pm 1.02$  et  $3.93 \pm 0.52$  µg/ml, respectivement) que celle du standard galantamine ( $6.27 \pm 1.15$  µg/ml).

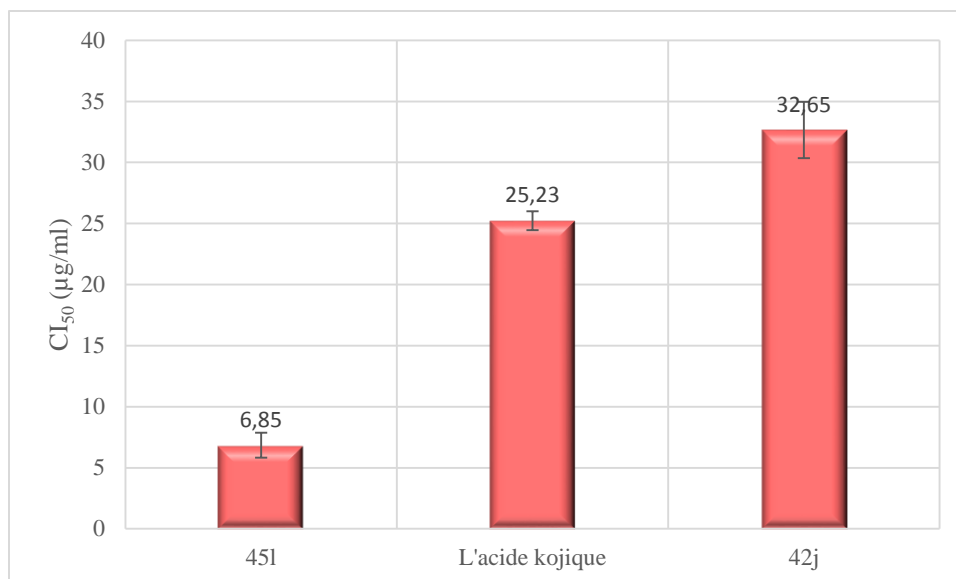
### VII. 3. 2. Evaluation de l'activité anti-tyrosinase

La tyrosinase catalyse l'hydroxylation de la tyrosine en 3,4-dihydroxyphénylalanine (DOPA) puis l'oxydation de la DOPA en DOPA quinone. Cette dernière conduit à la formation de la mélanine, c'est un pigment qui joue un rôle primordial dans la prévention des organismes contre des propagations des radicaux libres et les effets néfastes des rayonnements. Mais la synthèse excessive de ces pigments (hyperpigmentation) constitue un risque important pour l'organisme. L'inhibition de tyrosinase [38,39] est considérée parmi les stratégies de dépigmentation qui peuvent être envisagées .

La présente étude est portée sur l'application des deux dérivés pyrazoliniques pour la détermination de l'activité inhibitrice de la tyrosinase, qui sert de cible utile dans le traitement de

l'hyperpigmentation. Cette activité a été déterminée par une méthode spectrophotométrique telle que décrite [40], par l'acide kojique qui a été utilisé comme contrôle positif.

Le potentiel inhibiteur de tyrosinase des composés **42j** et **45I** a été évalué et les résultats sont présentés dans la (Figure II. 9).



**Figure II. 9.** CI<sub>50</sub> pour l'activité inhibitrice de tyrosinase des composés étudiés exprimés en µg/ml

Le composé **45I** (CI<sub>50</sub>=6.85±1.02µg.mL<sup>-1</sup>) a présenté une activité inhibitrice contre la tyrosinase, plus élevée que celle du standard l'acide kojique (CI<sub>50</sub>=25.23±0.78 µg.mL<sup>-1</sup>). Par contre le composé **42j** (CI<sub>50</sub>=32.65±2.30µg.mL<sup>-1</sup>) a montré une activité modérée contre la tyrosinase.

## VII. Conclusion

A l'issue de ces résultats, il apparaît que :

### + Activité antibactérienne

- Toutes les molécules testées montrent une activité antibactérienne vis-à-vis des deux souches hospitalière (sauf pour **45I** qui a montré une faible activité).

### + Activité antioxydante

- Les composés (**42j**, **42h** et **39b**) ont montré une meilleure activité anti radicalaire (DPPH et ABTS) et de capacité antioxydante par réduction du cuivre (CUPRAC) et superoxyde ;
- Les dérivés ayant l'azote non substitués (**42g-42j**) sont les plus performants.

- La présence de groupement hydroxyle et chlorure sur le phényle du motif pyrazoline affecte positivement l'activité antioxydante ;
- L'activité antioxydante des composés porteurs de groupement méthyl et *isopropyle* sur le phényle du motif pyrazoline est très faible ;
- L'activité de la bis-pyrazoline (**45I**) est très faible en comparant avec les autres composés testés ;
- En résumé les composés **42j** et **42h** et **39b** sont les plus intéressants.

#### **Activité inhibitrice des enzymes**

- Les deux composés **42j** et **45I** montre une bonne activité inhibitrice contre les deux enzymes testés (Acétylcholinestérase et tyrosinase).

## **VIII. Protocoles expérimentaux**

### **VIII. 1. Activité antibactérienne**

#### **VIII. 1. 1. Micro-organismes étudiés**

L'étude consistera à évaluer, *in vitro* d'une part par l'étude de l'effet antibactérien de ces composés vis-à-vis de deux (02) bactéries pathogènes pour l'être humain et qui appartiennent au genre : *Staphylococcus aureus* (Gram positif), *Pseudomonas aeruginosa* (Gram négatif).

### **VIII. 1. 2. Préparation des suspensions de micro-organismes et ensemencement**

Les suspensions bactériennes, préparées à partir de bouillons d'enrichissement des deux souches d'espèces sélectionnées, sont repiquées par la méthode des stries dans des boîtes de Pétri contenant le milieu Müller-Hinton-Agar (MHA), puis incubées à 37°C pendant 24h. Une ou plusieurs colonies de chaque culture pure sont prélevées et transférées dans l'eau physiologique dont la turbidité est ajustée à 0,5 McFarland (densitimètre) qui correspond à une densité microbienne de l'ordre de 10<sup>6</sup> cellules/mL. Un prélèvement à partir de cet inoculum (400 µL) sert à ensemencer de nouvelles boîtes de Pétri (de diamètre 9 cm), contenant 18 mL du milieu de MHA par la technique d'écouvillonnage ou par la technique d'inondation avec étalement.

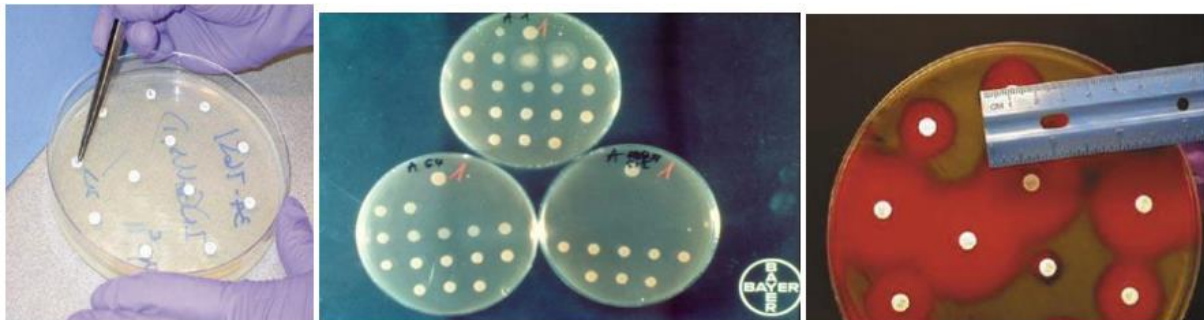
Un écouvillon stérile et sec est trempé dans la suspension bactérienne précédemment préparée et on essore l'écouvillon contre les parois de la boîte de pétri. On ensemence la boîte de pétri contenant le MHA à partir du point le plus éloigné du centre (au niveau de la bordure) en faisant déplacer l'écouvillon sur toute la surface de la boîte, de la gauche vers la droite tout le long de la boîte. On fait pivoter ensuite la boîte de 60° et on répète la même opération encore 3 fois. On laisse sécher les boîtes de Pétri pendant quelques minutes à la température ambiante (le couvercle doit être emboîté). L'épaisseur de la gélose doit être strictement de 4mm répartie uniformément sur toute la surface de la boîte de Pétri.

### **VIII. 1. 3. Méthode des disques**

Nous avons utilisé dans notre étude la méthode classique de diffusion sur disque en papier Wattman n°3 de 6 mm de diamètre, imprégné de solutions des produits à tester de concentration bien définie (12.8 mg de produit dans 1 mL de DMSO), puis ils sont placés à la surface de ces boîtes préalablement ensemencée avec la suspension bactérienne. Les disques de contrôle négatif sont imprégnés de DMSO. Les boîtes de Pétri sont incubées à 37°C pour les souches bactériennes, pendant 24h. Les diamètres des zones d'inhibition produites autour des disques sont mesurés et exprimés en mm. La technique d'ensemencement ainsi que le protocole de détermination des zones d'inhibition sont résumés dans les figures II. 10 et II. 11.



**Figure II. 10.** Technique d'ensemencement dans les boîtes de Pétri.



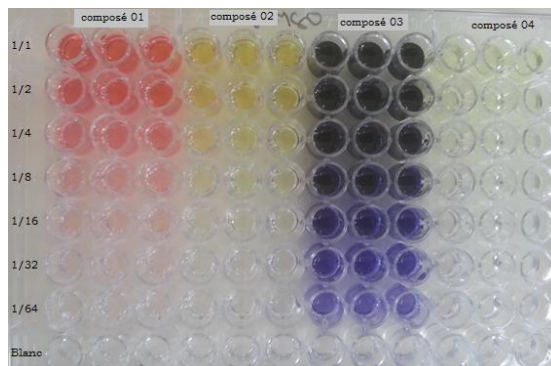
**Figure II. 11.** Protocole de détermination de la zone d'inhibition en milieu solide (par disques).

## VIII. 2. Activité antioxydante

L'étude de l'activité antioxydante des différents composés synthétisés est testée selon 4 méthodes : piégeage du radical libre DPPH, Piégeage de l'ABTS, méthode CUPRAC, piégeage de l'anion superoxyde.

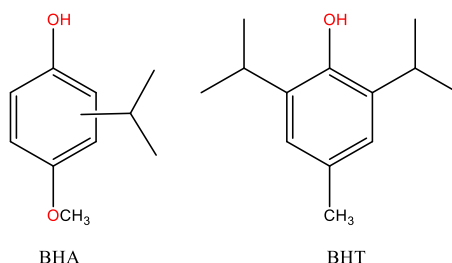
### VIII. 2. 1. Lecteur de microplaque

Un lecteur de microplaque est un spectrophotomètre spécialisé contrairement au spectrophotomètre classique, il permet la lecture sur un large éventail de longueur d'onde, les échantillons à tester sont déposés dans des plaques spécialement conçues qui possèdent un certain nombre de puits ou la réaction a lieu. Les plaques couramment utilisées ont 8 colonnes et 12 rangées, soit un total de 96 puits.



### VIII. 2. 2. Les antioxydants standards

Comme il n'existe pas de mesure absolue de la capacité antioxydante d'un composé, les résultats sont souvent portés par rapport à un antioxydant de référence, comme l'acide ascorbique (vitamine C),  $\alpha$ -tocophérol (vitamine E) et les antioxydants synthétiques tel que la BHA (ButylHydroxy-Anisol) et le BHT (butyl-hydroxy-toluène). Dans la majorité des études, la réactivité est estimée par la concentration effective  $CI_{50}$  (la valeur qui correspond à 50% d'inhibition). La capacité antioxydante d'un composé est d'autant plus élevée que sa  $CI_{50}$  est petite.



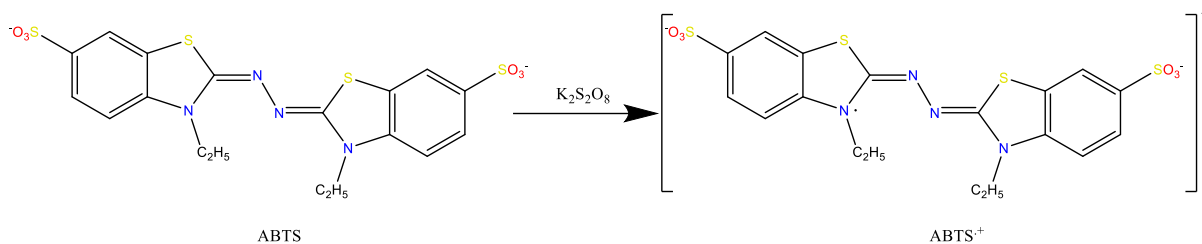
**Figure II. 12.** Quelques antioxydants synthétiques

### VIII. 2. 3. Activité anti-radicalaire au DPPH:

➤ **Principe du test :**

La molécule de 1,1 -diphényl-2-picrylhydrazyl (DPPH<sup>•</sup>) est un radical libre stable, dont la solution possède une coloration violette et une absorption caractéristique à 517 nm. Quand une solution de DPPH<sup>•</sup> est mélangée avec une substance donneuse d'atomes d'hydrogène, antioxydante, il y'a formation de la forme réduite (Figure II. 13). Ceci provoque la perte de la coloration violette en coloration jaune caractérisée par une bande d'absorption dans le visible à 517 nm [41].





**Figure II . 14.** Oxydation de l'ABTS par le persulfate de potassium et génération de ABTS+•[44].

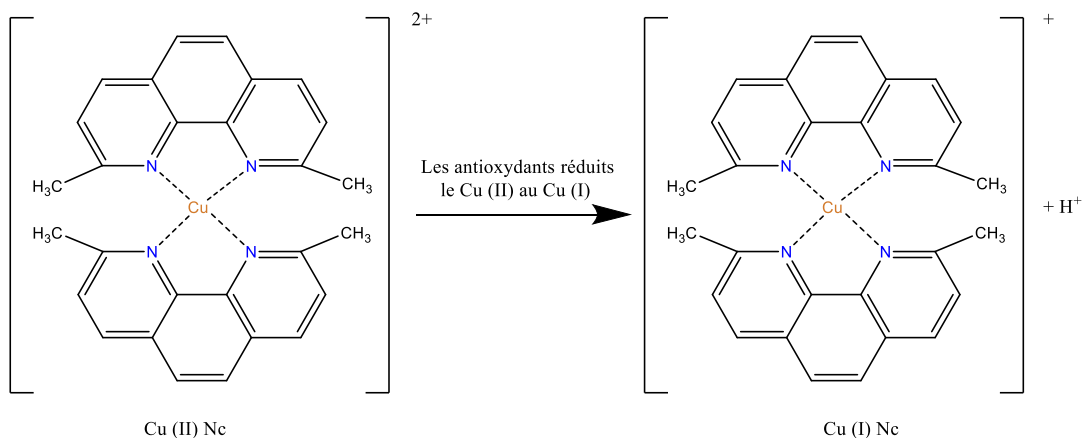
➤ **Protocole**

L'analyse spectrophotométrique de l'activité de piégeage de l'ABTS<sup>•+</sup> a été déterminée selon le procédé de Re et coll [43], avec de légères modifications. L'ABTS<sup>•+</sup> a été produit par la réaction entre 7 mM de l'ABTS dans l'eau et 2,45 mM de persulfate de potassium est stockée dans l'obscurité à température ambiante pendant 12h. L'oxydation de l'ABTS commence immédiatement mais l'absorption n'est pas maximale et se stabilise après 6 heures de temps. Le radical cation est stable sous cette forme depuis plus de 2 jours dans le stockage dans l'obscurité à la température ambiante. Avant utilisation, l'ABTS a été dilué pour obtenir une absorbance de  $0,708 \pm 0,025$  à 734 nm avec de l'éthanol. Ensuite, 160µl de la solution de L'ABTS<sup>•+</sup> ont été ajoutés à 40µl de la solution de composé à tester à différentes concentrations. Le blanc est préparé en parallèle suivant le même protocole en remplaçant l'échantillon par le méthanol. Après 10 minutes d'incubation, l'absorbance est mesurée à 734 nm en utilisant le lecteur de microplaque à 96 puits.

### VIII. 2. 5. Test de la capacité antioxydante par réduction du cuivre (CUPRAC)

➤ **Principe du test :**

Le test consiste au suivie de la diminution de l'absorbance accrue du complexe Néocuproïne (Nc), cuivre (Cu<sup>2+</sup>) [Nc<sub>2</sub> – Cu<sup>2+</sup>]. En effet, en présence d'un agent antioxydant, le complexe cuivre–néocuproïne est réduit (Figure II. 15).



**Figure II. 15.** Réduction du complexe chromogène de Cu+2-Nc [18].

### ➤ Protocole

La réduction du cuivre a été déterminée par la méthode CUPRAC décrite par Apak et *coll.* [45]. Une solution est préparée avec le mélange des volumes de : 50  $\mu$ l Cu (II) (10 mM), 50  $\mu$ l neocuprine (7,5 mM), et 60  $\mu$ l de solution tampon NH<sub>4</sub>Ac (1 M, pH = 7,0). Différentes concentrations d'extrait ont été ajoutées au mélange initial afin de rendre le volume final de 200  $\mu$ l. Les microplaques de 96 puits ont été mises à l'abri de la lumière, et après 1 h, l'absorbance est mesurée à 450 nm. La capacité de réduction des extraits a été comparée à celles de BHA et du BHT.

## VIII. 2. 6. Piégeage de radical superoxyde par la méthode DMSO-alkalin »

### ➤ Principe

La méthode est basée sur la réduction de nitrobleutetrazolium (NBT) en monoformazon en présence de radical superoxyde, la concentration en superoxyde dans le système DMSO alcalin correspond à la concentration en oxygène dissous dans le DMSO. La diminution de la couleur verte obtenue est mesurée à 560 nm [21,46].

### ➤ Protocole

Cette activité est déterminée selon la méthode de K. Elizabeth et M.N.A. Rao [47] avec des volumes ajustés pour une manipulation sur microplaque.

Le piégeage du radical superoxyde (O<sub>2</sub><sup>•-</sup>) peut être effectué par un mélange de 40  $\mu$ l extrait est mélangé avec 130  $\mu$ l de DMSO alcalin (2 mg de NaOH sont dissoutes dans 1 ml de H<sub>2</sub>O, le volume

est complété à 10 ml par le DMSO) et 30  $\mu$ l NBT (10 mg NBT dans 10 ml d'eau distillée), l'absorbance est mesurée à 560 nm.

### VIII. 3. Les activités inhibitrices des enzymes

#### VIII. 3. 1. Evaluation de l'activité anti-acétylcholinestérase

##### ➤ Principe

Le principe de cette méthode est basé sur la capacité de l'acétylcholinestérase à hydrolyser le substrat et à produire de la thiocholine. Cette dernière réagit avec l'acide 2-nitrobenzoïque (DTNB) et génère un chromophore jaune qui peut être quantifié à 412 nm.

##### ➤ Protocole

L'activité anti-acétylcholinestérase est déterminée selon la méthode de Ellman et *coll* [24]. 150  $\mu$ l du tampon phosphate à pH égale à 8 est ajouté à 10  $\mu$ l de l'extrait et à 20  $\mu$ l d'enzyme, ce mélange est incubé pendant 15 minutes à 25°C, puis 10  $\mu$ l de DTNB et 10  $\mu$ l de substrat acétylcholine iodide (16 mg de substrat sont dissouts dans 4 ml de H<sub>2</sub>O et 4 ml de la solution tampon de phosphate à pH égale à 8 sont ajoutés. L'absorbance est mesurée chaque 5 min durant les 15 min d'incubation à 25 °C.

#### VIII. 3. 2. Evaluation de l'activité anti-tyrosinase

##### ➤ Principe

La tyrosinase est le catalyseur responsable de la synthèse de mélanine chez le mammifère, l'augmentation de l'enzyme peut augmenter le degré de pigmentation de façon remarquable [48].

##### ➤ Protocole

150  $\mu$ l d'une solution sont mélangés avec 10  $\mu$ l de l'extrait et 20  $\mu$ l de l'enzyme (1 mg dans 250  $\mu$ l du tampon phosphate à pH 6,8), ce mélange est incubé 10 min à température 37 °C puis 20  $\mu$ l L-DOPA (5 mg sont dissoutes dans 5 ml eau distillée) sont ajoutés.

#### VIII. 4. Analyses statistiques

Les résultats des tests effectués sont exprimés en moyenne  $\pm$  SD d'analyses en trois essais. Les valeurs de  $CI_{50}$  (Concentration d'inhibition à 50%) sont calculées par la méthode de régression linéaire à partir de la courbe [% inhibition = f (concentrations)]. Les comparaisons multiples et la détermination des taux de signification sont faites par " Student's t-test " et le test ANOVA univarié. Les différences sont considérées statistiquement significatives au seuil de 0,05.

**IX. Références**

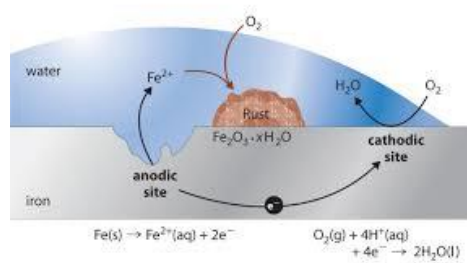
1. Nauciel, C., and Vildé, J. 2005.
2. Caron, F. *Journal des anti-infectieux*, 2012, vol. 14, no. 4, pp. 168-174.
3. Allergini, J., Simeon de Buochberg, M., Maillois, H., and Boillot, A. *Travaux de la Societe de Pharmacie de Montpellier*, 1973, vol. 33, pp. 73-86.
4. Sies, H. *Experimental Physiology: Translation and Integration*, 1997, vol. 82, no. 2, pp. 291-295.
5. Martinez-Cayuela, M. *Biochimie*, 1995, vol. 77, no. 3, pp. 147-161.
6. Valko, M., Leibfritz, D., Moncol, J., Cronin, M. T., Mazur, M., and Telser, J. *The international journal of biochemistry & cell biology*, 2007, vol. 39, no. 1, pp. 44-84.
7. Safaei-Ghomi, J., Ebrahimabadi, A. H., Djafari-Bidgoli, Z., and Batooli, H. *Food Chemistry*, 2009, vol. 115, no. 4, pp. 1524-1528.
8. Audipudi, A. V., and Chakicherla, B. V. *International Journal of Biotechnology and Biochemistry*, 2010, vol. 6, no. 1, pp. 139-144.
9. Abiy, Y., Solomon, D., Midiwo Jacob, O., Bii, C., Heydenreich, M., and Peter, M. 2005.
10. Sharma, O. P., and Bhat, T. K. *Food chemistry*, 2009, vol. 113, no. 4, pp. 1202-1205.
11. Popovici, C., Saykova, I., and Tylkowski, B. 2010.
12. Tabart, J., Kevers, C., Pincemail, J., Defraigne, J.-O., and Dommès, J. *Food Chemistry*, 2009, vol. 113, no. 4, pp. 1226-1233.
13. Saint-Cricq de Gaulejac, N., Provost, C., and Vivas, N. *Journal of Agricultural and food Chemistry*, 1999, vol. 47, no. 2, pp. 425-431.
14. Li, H., Wang, X., Li, P., Li, Y., and Wang, H. *Journal of Food and Drug Analysis*, 2008, vol. 16, no. 6, pp. 67-73.
15. Roginsky, V., and Lissi, E. A. *Food chemistry*, 2005, vol. 92, no. 2, pp. 235-254.
16. Rice-Evans, C., and Miller, N. J. [241 Total antioxidant status in plasma and body fluids. in *Methods in enzymology*, Elsevier, 1994, pp. 279-293.
17. Rice-evans, C. A., Miller, N. J., Bolwell, P. G., Bramley, P. M., and Pridham, J. B. *Free radical research*, 1995, vol. 22, no. 4, pp. 375-383.
18. Özyürek, M., Güçlü, K., Tütem, E., Başkan, K. S., Erçağ, E., Celik, S. E., Baki, S., Yıldız, L., Karaman, Ş., and Apak, R. *Analytical methods*, 2011, vol. 3, no. 11, pp. 2439-2453.
19. Tepe, B., Sokmen, M., Akpulat, H. A., Daferera, D., Polissiou, M., and Sokmen, A. *Journal of Food Engineering*, 2005, vol. 66, no. 4, pp. 447-454.
20. Benzie, I. F., and Strain, J. J. *Analytical biochemistry*, 1996, vol. 239, no. 1, pp. 70-76.
21. Harput, U. S., Genç, Y., Khan, N., and Saracoglu, İ. *Records of Natural Products*, 2011, vol. 5, no. 2, pp. 100.
22. Lanari, A., Amenta, F., Silvestrelli, G., Tomassoni, D., and Parnetti, L. *Mechanisms of ageing and development*, 2006, vol. 127, no. 2, pp. 158-165.
23. Ingkaninan, K., Temkitthawon, P., Chuenchom, K., Yuyaem, T., and Thongnoi, W. *Journal of Ethnopharmacology*, 2003, vol. 89, no. 2-3, pp. 261-264.

24. Ellman, G. L., Courtney, K. D., Andres Jr, V., and Featherstone, R. M. *Biochemical pharmacology*, 1961, vol. 7, no. 2, pp. 88-95.
25. Martini, M. C. *Introduction à la dermatopharmacie et à la cosmétologie.*, Lavoisier, Paris, 2003
26. Tortora, G. J., and Grabowski, S. R. *Principes d'anatomie et de physiologie. Editions de Boeck université, Paris*, 1994
27. Riley, P. A. *Pigment cell research*, 2003, vol. 16, no. 5, pp. 548-552.
28. Nerya, O., Vaya, J., Musa, R., Izrael, S., Ben-Arie, R., and Tamir, S. *Journal of agricultural and food chemistry*, 2003, vol. 51, no. 5, pp. 1201-1207.
29. Setaluri, V. *The Journal of investigative dermatology*, 2003, vol. 121, no. 4, pp. 650.
30. Aroca, P., Urabe, K., Kobayashi, T., Tsukamoto, K., and Hearing, V. *Journal of Biological Chemistry*, 1993, vol. 268, no. 34, pp. 25650-25655.
31. Prota, G. *Journal of investigative dermatology*, 1993, vol. 100, no. 2, pp. S156-S161.
32. Nylander, K., Bourdon, J. C., Bray, S. E., Gibbs, N. K., Kay, R., Hart, I., and Hall, P. A. *The Journal of pathology*, 2000, vol. 190, no. 1, pp. 39-46.
33. Seo, B., Yun, J., Lee, S., Kim, M., Hwang, K., Kim, J., Min, K. R., Kim, Y., and Moon, D. *Planta medica*, 1999, vol. 65, no. 08, pp. 683-686.
34. Adhikari, A., Devkota, H., Takano, A., Masuda, K., Nakane, T., Basnet, P., and Skalko-Basnet, N. *International Journal of Cosmetic Science*, 2008, vol. 30, no. 5, pp. 353-360.
35. Ha, S. K., Koketsu, M., Lee, K., Choi, S. Y., Park, J.-H., Ishihara, H., and Kim, S. Y. *Biological and Pharmaceutical Bulletin*, 2005, vol. 28, no. 5, pp. 838-840.
36. Lin, V. C.-H., Ding, H.-Y., Kuo, S.-Y., Chin, L.-W., Wu, J.-Y., and Chang, T.-S. *International journal of molecular sciences*, 2011, vol. 12, no. 8, pp. 4819-4835.
37. Shah, M. R., and Soomro, Z. H. *Urease Inhibition. in Enzyme Inhibition and Bioapplications, InTech*, 2012, pp.
38. Steck, W. *Tyrosinase inhibitors from plants. Google Patents*, 2003 pp.
39. Haudecoeur, R. *Pharmacochimie des aurones pour la modulation d'enzymes*, Université de Grenoble, 2011.
40. Chan, E., Lim, Y., Wong, L., Lianto, F., Wong, S., Lim, K., Joe, C., and Lim, T. *Food Chemistry*, 2008, vol. 109, no. 3, pp. 477-483.
41. Brand-Williams, W., Cuvelier, M.-E., and Berset, C. *LWT-Food science and Technology*, 1995, vol. 28, no. 1, pp. 25-30.
42. Blois, M. S. *Nature*, 1958, vol. 181, no. 4617, pp. 1199.
43. Re, R., Pellegrini, N., Proteggente, A., Pannala, A., Yang, M., and Rice-Evans, C. *Free radical biology and medicine*, 1999, vol. 26, no. 9-10, pp. 1231-1237.
44. Gülçin, I. *Archives of toxicology*, 2012, vol. 86, no. 3, pp. 345-391.
45. Apak, R., Güçlü, K., Özyürek, M., and Karademir, S. E. *Journal of agricultural and food chemistry*, 2004, vol. 52, no. 26, pp. 7970-7981.
46. Auclair, C., and Voisin, E. *Handbook of methods for oxygen radical research*, 1985, vol. 123.

47. Kunchandy, E., and Rao, M. *International Journal of Pharmaceutics*, 1990, vol. 58, no. 3, pp. 237-240.
48. Hearing, V. J., And Jiménez, M. *Pigment Cell Research*, 1989, vol. 2, no. 2, pp. 75-85.

# Chapitre III

## *Etude de l'effet d'inhibition de corrosion*



*La science est une chose merveilleuse  
tant qu'il ne faut pas en vivre !*  
**Albert Einstein**

## I. Introduction

La corrosion constitue un enjeu économique, environnemental et sécuritaire important et affecte de nombreuses structures, particulièrement les matériaux métalliques. C'est l'une des principales causes de l'altération et de la destruction de la plupart des installations et des équipements [1]. Pour résoudre ce problème, plusieurs méthodes ont été utilisées, mais l'utilisation d'un inhibiteur de corrosion est l'une des méthodes les plus pratiques et les plus efficaces pour la protection des métaux. Ces dernières années, les composés organiques, en particulier les hétérocycles azotés, ont été utilisés comme inhibiteurs de corrosion efficaces [2-4].

La pyrazoline et ses dérivés sont classés parmi les hétérocycles azotés les plus importants avec des groupes polaires et / ou des électrons  $\pi$ . Récemment, ces composés ont reçu plus d'attention dans le domaine des inhibiteurs de corrosion de l'acier en milieu acide [5-8]. Plusieurs techniques expérimentales ont été utilisées pour évaluer l'efficacité d'inhibition d'un inhibiteur. Cependant, ces techniques sont coûteuses et prennent du temps ; de plus, il est déficient d'expliquer le mécanisme d'inhibition [9,10]. En fait, et avec le développement des techniques de simulation par ordinateur, l'utilisation de méthodes de chimie quantique dans les études sur les inhibiteurs de corrosion attire beaucoup l'attention. Les calculs de la chimie quantique et la simulation de la dynamique moléculaire deviennent des outils rapides, peu coûteux et efficaces pour déterminer la structure moléculaire, élucider la structure électronique et la réactivité, ainsi que pour prédire la performance d'inhibition de la corrosion des composés organiques [11-13].

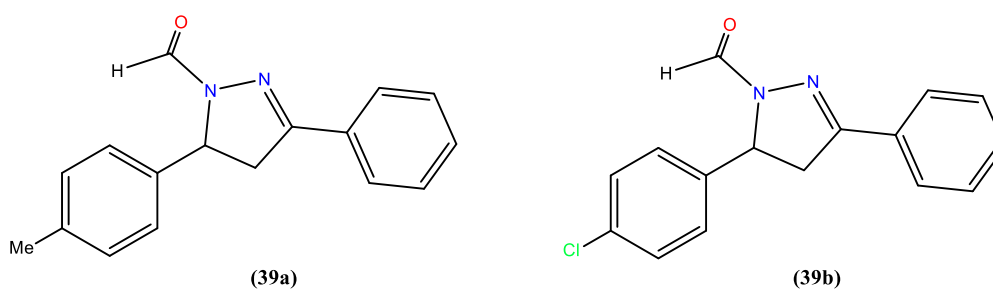
Dans ce contexte, nous nous sommes intéressés d'étudier l'effet d'inhibition de corrosion d'un acier A283 par une nouvelle bis-pyrazoline synthétisée. Ce travail est précédé par une étude théorique sur l'efficacité d'inhibition de corrosion de deux dérivés pyrazoliniques N-fonctionnalisés pour prédire leurs performances inhibitrice contre la corrosion de l'acier.

## II. Evaluation théorique de l'efficacité d'inhibition de corrosion de deux dérivés pyrazolinique préparés

Le but de cette étude est de prédire l'efficacité d'inhibition de la corrosion de deux dérivés pyrazoliniques synthétisés à savoir le 1-formyl-3-phényl-5 (4-méthylphényl) -2-pyrazoline (**39a**) et 1-formyl-3-phényl-5- (4-chlorophényl) -2-pyrazoline (**39b**) (Figure III. 1).

Un calcul chimique quantique et une approche de simulation par dynamique moléculaire ont été effectués pour déterminer théoriquement l'inhibiteur le plus efficace.

Les indices quantiques à savoir les énergies des orbitales moléculaires HOMO (Highest Occupied Molecular Orbital) et LUMO (Lowest Unoccupied Molecular Orbital), le gap ( $\Delta E = E_{LUMO} - E_{HOMO}$ ), l'électronégativité absolue ( $\chi$ ), la dureté absolue ( $\eta$ ), la mollesse ( $\sigma$ ) et la fraction d'électrons transférés ( $\Delta N$ ) de la molécule d'inhibiteur à l'atome du métal ont été calculés.

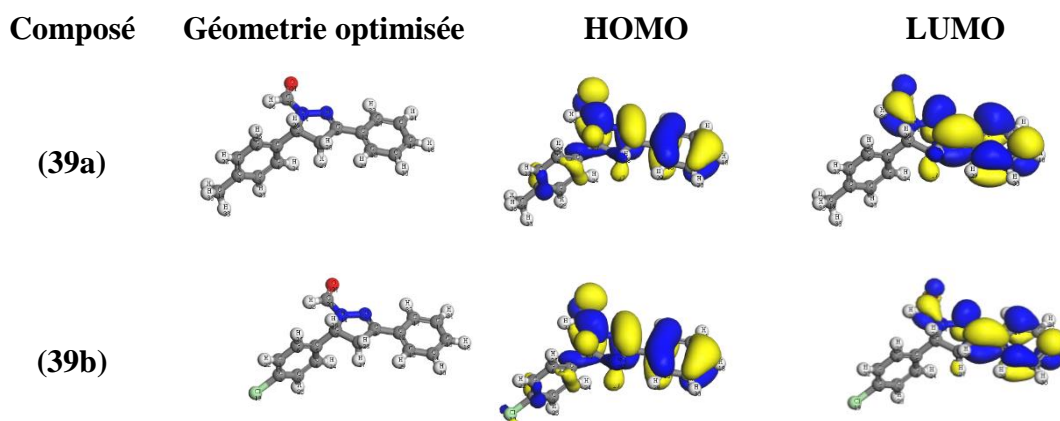


**Figure III. 1.** Structures moléculaire des inhibiteurs étudiés.

## II. 1. Les énergies des orbitales moléculaires HOMO et LUMO

Le chimiste japonais Kenichi Fukui a été le premier à mettre en évidence le rôle des orbitales frontières HOMO et LUMO dans les mécanismes réactionnels en chimie [14]. Une bonne corrélation a été rapportée entre la vitesse de corrosion et l'énergie de l'orbitale moléculaire la plus haute occupée,  $E_{HOMO}$ , qui est souvent associée au pouvoir donneur d'électrons d'une molécule. Une revue décrite en littérature montre que l'adsorption à la surface du métal est due à des interactions donneur-accepteur entre les électrons  $\pi$  de la molécule d'inhibiteur et les orbitales  $d$  vacantes des atomes superficiels du métal [15,16]. Une molécule qui a une grande  $E_{HOMO}$  jouera le rôle de donneur d'électrons à un accepteur approprié qui a une faible  $E_{LUMO}$  où les orbitales moléculaires sont vides. Des valeurs élevées de  $E_{HOMO}$  facilitent ainsi l'adsorption de l'inhibiteur à la surface métallique et donc l'efficacité inhibitrice en influençant le processus de transfert électronique à travers la couche adsorbée. Des relations similaires ont été retrouvées entre la vitesse de corrosion et l'énergie de bande (le gap),  $\Delta E$ , ( $\Delta E = E_{HOMO} - E_{LUMO}$ ). L'énergie de l'orbitale la plus basse inoccupée ( $E_{LUMO}$ ) d'une molécule est associée à son pouvoir accepteur d'électrons : plus cette énergie est faible plus la probabilité d'accepter des électrons par la molécule est grande. Par conséquent, plus la différence d'énergie, entre les orbitales frontières du donneur et de l'accepteur, est faible plus l'efficacité inhibitrice sera élevée (l'énergie nécessaire pour enlever un électron de la dernière couche occupée étant faible) [17,18]. La distribution spatiale de l'orbite moléculaire frontière HOMO

et LUMO des inhibiteurs étudiés est représentée à la figure III. 2, et les indices chimiques quantiques ont été calculés pour chacun des inhibiteurs et sont regroupés dans le tableau III. 1.



**Figure III. 2.** Les orbitales frontières HOMO et LUMO des molécules d'inhibiteur.

La Figure III. 2 montre que la distribution de la densité électronique d'HOMO et de LUMO est presque similaire et fortement étendue sur le cycle pyrazoline, le groupe carbonyle et le phényle. Ce type de distribution pourrait être attribué à la présence d'effet de conjugaison et à la densité électronique élevée de ces fragments, reflétant leur implication dans le processus d'adsorption à la surface du métal [18].

**Tableau III. 1.** Les paramètres quantiques calculés pour les inhibiteurs (39a) et (39b)

	$E_{\text{HOMO}}$	$E_{\text{LUMO}}$	$\Delta E$	<b>I</b>	<b>A</b>	$\chi$	$\gamma$	$\Delta N$
(39a)	-5.423	-2.143	3.280	5.423	2.143	3.783	1.640	0.316
(39b)	-5.647	-2.363	3.284	5.647	2.363	4.005	1.642	0.248

Le tableau III. 1 montre que **(39a)** a une valeur  $E_{\text{HOMO}}$  plus élevée et une valeur  $\Delta E$  inférieure à celle de **(39b)**, ce qui indique que **(39a)** est plus apte à donner les électrons à l'orbitale  $d$  inoccupée du métal. Considérant que, l' $E_{\text{LUMO}}$  de **(39b)**, est inférieure à **(39a)**, ce qui pourrait être attribué à la présence du groupe -Cl dans le phényle. Ce résultat est souvent interprété par la présence d'interactions compliquées jouant peut-être un rôle crucial dans le processus d'adsorption [19].

L'énergie d'ionisation (I) \* et l'affinité électronique (A) \*\* sont liées aux énergies HOMO et LUMO, respectivement, comme suit [20] :

$$I = -E_{\text{HOMO}} \quad (\text{III.1})$$

$$A = -E_{\text{LUMO}} \quad (\text{III.2})$$

L'électronégativité absolue ( $\chi$ ) et la dureté globale ( $\gamma$ ) peuvent être calculées selon les équations suivantes [21]:

$$\chi = (I + A)/2 \quad (\text{III.3})$$

$$\gamma = (I - A)/2 \quad (\text{III.4})$$

La fraction d'électrons transférés de la molécule d'inhibiteur vers l'atome métallique ( $\Delta N$ ) a été également calculée dans cette étude. L'idée conclue est que dans la réaction de deux systèmes ayant différentes électronégativités (comme la surface métallique et la molécule inhibitrice) le mécanisme suivant aura lieu : le flux d'électrons va passer de la molécule ayant la faible électronégativité vers celle qui possède la forte électronégativité, jusqu'à ce que les potentiels chimiques soient les mêmes.

La fraction d'électrons transférés ( $\Delta N$ ) peut être exprimée par l'équation suivante [21] :

$$\Delta N = \frac{\chi_{\text{Fe}} - \chi_{\text{inh}}}{2(\gamma_{\text{Fe}} + \gamma_{\text{inh}})} \quad (\text{III.5})$$

Où  $\chi_{\text{Fe}}$  et  $\chi_{\text{inh}}$  désignent respectivement les électronégativités absolues du fer et de l'inhibiteur. La différence d'électronégativité induit le transfert d'électrons.

\* C'est l'énergie nécessaire pour arracher un électron d'un système, c'est-à-dire l'énergie nécessaire pour passer de la molécule neutre (N électrons) au cation (N-1 électrons)

\*\* C'est l'énergie gagnée par un système lorsqu'il capte un électron. C'est à dire le gain d'énergie qu'accompagne le passage d'un système neutre à un anion ( $M \rightarrow M^- + A$ )

Afin de calculer la fraction d'électrons transférés ( $\Delta N$ ), une valeur théorique de l'électronégativité du fer égale à  $\chi_{\text{Fe}} \approx 7$  eV et une dureté globale  $\gamma_{\text{inh}} = 0$  ont été utilisées [22].

I. Lukovit a rapporté que l'efficacité d'inhibition augmentait avec l'augmentation de la capacité de donneur d'électrons à la surface du métal lorsque la valeur de  $\Delta N < 3.6$  [23]. Dans la présente étude, nous avons observé (via le [tableau III. 1](#)) que les valeurs calculées de  $\Delta N$  de **(39a)** et de **(39b)** sont positives et inférieures à 3.6, ce qui implique la grande capacité de ces molécules à donner des électrons à la surface du fer.

La discussion ci-dessus conclut que l'efficacité d'inhibition de ces inhibiteurs suit l'ordre suivant : **(39a)** > **(39b)**.

## II. 2. Réactivité locale

La réactivité locale des inhibiteurs a été analysée à l'aide de la fonction de Fukui ( $f_k$ ) qui correspond au site  $k$  d'une molécule, est définie comme la première dérivée de la densité électronique d'un système par rapport au nombre d'électrons  $N$  à un potentiel externe constant. La forme condensée des fonctions de Fukui dans une molécule avec  $N$  électrons a été proposée par Yang et Mortier [24]

- Pour une attaque nucléophile

$$f_k^+ = q_k(N + 1) - q_k(N) \quad (\text{III. 6})$$

- Pour une attaque électrophile

$$f_k^- = q_k(N) - q_k(N - 1) \quad (\text{III. 7})$$

$q_k(N)$  : Population électronique de l'atome  $k$  dans la molécule neutre

$q_k(N+1)$  : Population électronique de l'atome  $k$  dans la molécule anionique.

$q_k(N-1)$  : Population électronique de l'atome  $k$  dans la molécule cationique.

Les indices de Fukui nucléophiliques  $f_k^+$  et électrophiliques  $f_k^-$  sont récapitulés dans le [tableau III. 2](#).

D'après le [tableau III. 2](#), dans le composé **(39a)**, les atomes C9, N11, C12, O21 et dans **(39b)**, les atomes C9, N10, N11 et O21 sont les sites les plus susceptibles aux attaques nucléophiliques. Par contre, les atomes N10, C15, C17, C20 dans **(39a)** et les atomes C9, N10, C15 dans **(39b)** sont les centres les plus probables d'attaques électrophiliques. Néanmoins, dans **(39a)**, l'atome C9 possède la plus grande valeur de  $f_k$  tandis que dans **(39b)**, l'atome O21 a la

plus grande valeur de  $f_k^-$ . Ces sites sont les plus réactifs pour les attaques nucléophiles. En ce qui concerne l'attaque électrophilique, N10 a la valeur la plus élevée pour (39a) et (39b)

**Tableau III. 2.** Valeurs des indices de Fukui  $f_k^-$  et  $f_k^+$  des molécules (39a) et (39b).

Atoms	(39a)		(39b)	
	$f_k^-$	$f_k^+$	$f_k^-$	$f_k^+$
C(1)	0.071	-0.060	0.014	-0.003
C(2)	-0.029	0.056	0.006	0.014
C(3)	0.037	-0.027	0.004	0.007
C(4)	0.064	-0.044	0.018	0.000
C(5)	-0.022	-0.012	0.003	-0.041
C(6)	-0.041	0.068	0.009	0.019
C(7)	0.016	-0.035	-0.034	0.017
C(8)	-0.050	-0.004	-0.033	-0.023
C(9)	<b>0.154</b>	0.040	<b>0.098</b>	<b>0.113</b>
N(10)	0.037	<b>0.192</b>	0.081	<b>0.137</b>
N(11)	<b>0.077</b>	-0.013	<b>0.092</b>	-0.029
C(12)	<b>0.082</b>	-0.057	0.016	0.016
C(13)	0.073	0.028	0.046	0.063
C(14)	0.007	0.014	0.015	0.010
C(15)	0.042	<b>0.138</b>	0.083	<b>0.116</b>
C(16)	0.008	-0.005	0.004	-0.002
C(17)	-0.039	<b>0.158</b>	0.041	0.087
C(19)	0.004	-0.013	-	-
Cl(19)	-	-	0.024	0.008
C(20)	0.028	<b>0.113</b>	0.030	0.064
O(21)	<b>0.145</b>	0.047	<b>0.122</b>	0.063

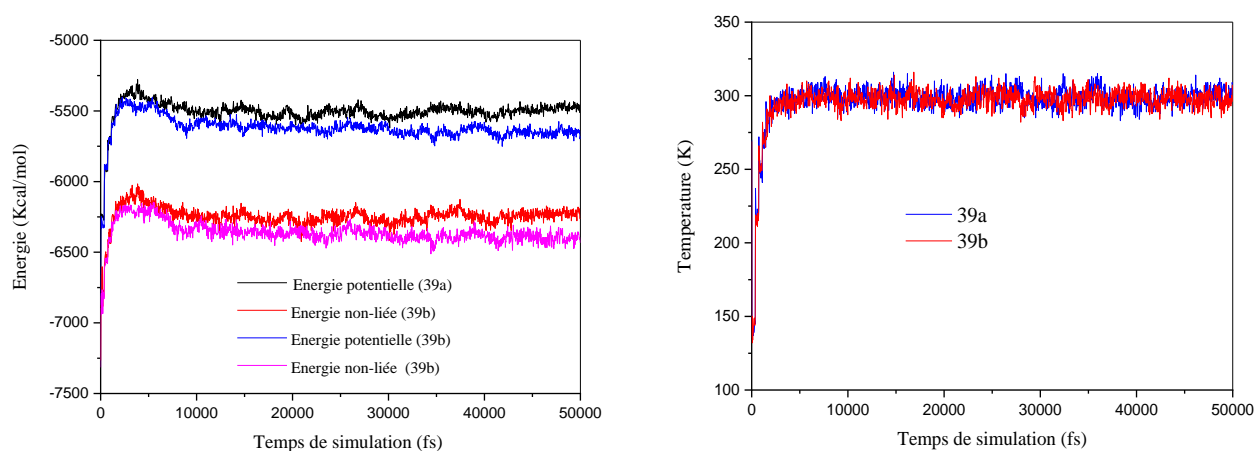
### II. 3. Adsorption des molécules (39a) et (39b) sur une surface Fe(110) « Simulation par la dynamique moléculaire »

La dynamique moléculaire consiste à simuler les mouvements des particules (atomes ou molécules) en calculant leurs déplacements au cours du temps à l'aide des lois de la mécanique classique newtonienne. Cette technique est très largement utilisée pour simuler un certain nombre des propriétés des solides, liquides et gaz : les propriétés thermodynamiques (pression, température, énergie), et les caractéristiques physique (structures, propriétés élastiques,...).

Un système est défini par la position dans l'espace de chaque atome. Ce dernier est considéré comme une masse ponctuelle. A un instant  $t+\Delta t$ , un atome  $i$  donné se trouvera à une nouvelle position  $r_{i+\Delta t}$  du fait des différentes forces qui s'exercent sur lui, liées à la présence des autres atomes environnants. Le but de la dynamique moléculaire est de calculer la position de l'atome  $i$  à un instant  $t+\Delta t$ .

Aujourd'hui, nombreuses études sur l'inhibition de la corrosion utilisent la simulation par la dynamique moléculaire comme outil important pour comprendre l'interaction entre l'inhibiteur et la surface du métal.

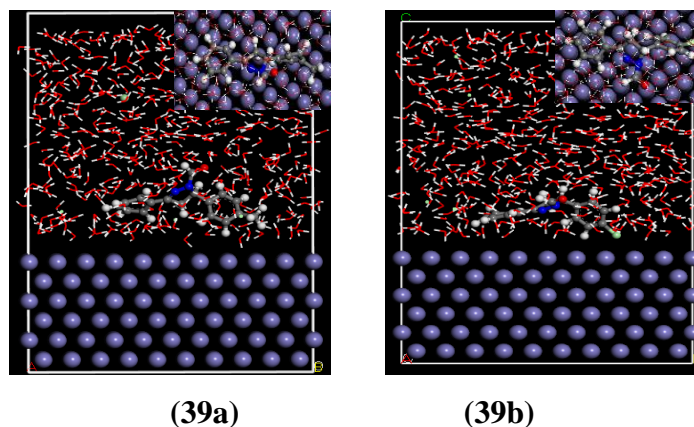
La [figure III. 3](#) représente les courbes d'équilibre énergie et la température obtenue à l'aide de la simulation MD pour les molécules **(39a)** et **(39b)**. Comme on peut le constater, l'énergie et la température atteignent l'équilibre, ce qui indique que l'ensemble du système a atteint l'équilibre [25]. La configuration d'adsorption à l'équilibre de l'inhibiteur étudié sur la surface de Fe (1 1 0) est illustrée dans la [figure III. 4](#) et l'énergie d'interaction calculée et l'énergie de liaison sont listées au [tableau III. 3](#). Il a été observé à partir de la [figure III. 4](#), que les molécules d'inhibiteur étudiées sont adsorbées près de la surface de Fe. Les valeurs négatives élevées des énergies de liaison (via le [tableau III. 3](#)) indiquent que l'adsorption d'inhibiteurs sur la surface de Fe (110) est spontanée, forte et stable [17]. On constate que les énergies de liaison augmentent dans l'ordre **(39a)** > **(39b)**, ce qui montre que **(39a)** s'adsorbe plus fortement à la surface du fer et possède une meilleure performance d'inhibition que **(39b)**. Ce résultat est en bon accord avec l'analyse de la chimie quantique mentionnée ci-dessus.



**Figure III. 3.** Courbes d'équilibre d'énergie et température obtenues à l'aide de la simulation MD pour les molécules **(39a)** et **(39b)**.

**Tableau III. 3.** Énergies d'interaction entre les inhibiteurs et la surface de Fe (110) en phase aqueuse (kJ / mol).

Système	Énergie de liaison	Énergie d'interaction
Fe (110)+ <b>(39a)</b>	635.952	-635.952
Fe (110)+ <b>(39b)</b>	618.076	-618.076



**Figure III. 4.** Configurations d'adsorption à l'équilibre des inhibiteurs étudiés à la surface de Fe (1 1 0) dans une solution aqueuse (vues de dessus et de côté)

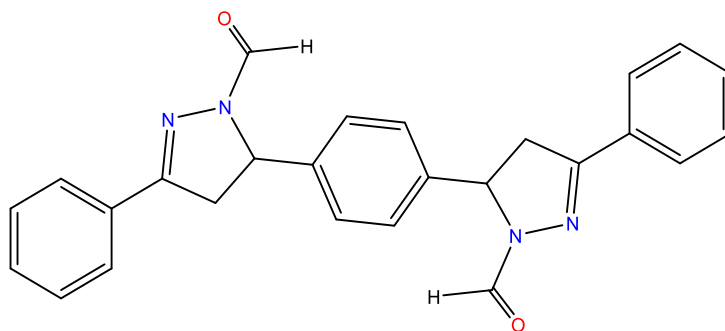
## II. 4. Conclusion

Des calculs de la chimie quantique et une simulation de dynamique moléculaire ont été utilisés pour prédire l'efficacité d'inhibition de deux dérivés de la pyrazoline en tant qu'inhibiteurs de corrosion pour l'acier au carbone. Les conclusions intéressantes suivantes peuvent être tirées de la présente étude :

- L'efficacité d'inhibition a été améliorée avec une augmentation du taux d' $E_{\text{HOMO}}$ . **(39a)** présentait l'efficacité d'inhibition la plus élevée, car il possédait l'énergie HOMO la plus élevée et les valeurs de  $\Delta N$ , et était le plus capable d'offrir des électrons.
- La distribution de la densité électronique et l'analyse du Fukui ont montré que les dérivés de pyrazoline avaient de nombreux centres donneurs d'électrons actifs.
- La simulation par dynamique moléculaire (MD) indique que toutes les valeurs d'énergie de liaison sont négatives et suivent l'ordre suivant : **(39a)** > **(39b)**, ce qui est conforme au résultat obtenu par les calculs de la chimie quantique.
- Cette étude a montré que les calculs théoriques et la simulation MD peuvent être utilisés comme approches fiables pour le test des inhibiteurs de corrosion organiques avant la validation expérimentale.

### III. Etude du pouvoir inhibiteur du bis-pyrazoline (45I) sur la corrosion de l'acier A283, dans un milieu 1M HCl.

L'effet d'une nouvelle bis-pyrazoline synthétisée à savoir : '5,5'-(1,4-phénylène) bis [1-formyl-4,5-dihydro-3-phényl-1H Pyrazole' (45I) sur la corrosion d'un acier au carbone A283 dans un milieu 1M HCl a été étudiée par les méthodes gravimétriques et électrochimiques. Les calculs chimiques quantiques et la simulation de dynamique moléculaire ont été utilisés pour confirmer les résultats expérimentaux. Les résultats ont montré que l'efficacité d'inhibition du composé (45I) augmente avec l'augmentation de sa concentration et qu'il agit comme un inhibiteur de type mixte, affectant à la fois les réactions anodiques et cathodiques. L'adsorption du composé sur la surface de l'acier est la chimisorption et suit l'isotherme de Langmuir. La morphologie de la surface de l'acier a été réalisée par la microscopie électronique à balayage (MEB). Les données obtenues à partir de l'étude théorique et expérimentale étaient en accord. La figure III. 5 présentes la structure testée (inhibiteur) contre la corrosion de l'acier au carbone dans un milieu 1M HCl.



5,5'-(1,4-phénylène) bis [1-formyl-4,5-dihydro-3-phényl-1H Pyrazole (45I)

**Figure III. 5.** Structure moléculaire d'inhibiteur testé.

#### III. 1. Etude gravimétrique

Les mesures de pertes de masse sont une première approche de l'étude de l'inhibition de la corrosion d'un métal dans une solution électrolytique. Cette méthode présente l'avantage d'être d'une mise en œuvre simple et elle ne nécessite pas un grand appareillage. La variation de la masse d'acier A283 est déterminée après 6 h d'immersion dans 1M HCl à différentes températures (298-328K), avant et après addition de différentes concentrations de la bis-pyrazoline (45I).

### III. 1. 1. Influence de la concentration d'inhibiteur sur la vitesse de corrosion

Le [tableau 1](#) résume les résultats de perte de poids de l'acier A283 dans un milieu 1M HCl sans et avec l'ajout de différentes concentrations l'inhibiteur **(45I)** à 298K. La vitesse de corrosion, le taux de recouvrement ( $\theta$ ) et l'efficacité inhibitrice ( $EI\%$ ) en l'absence et en présence de l'inhibiteur ont été calculés par les équations suivantes [\[26\]](#);

$$V_{corr} = \frac{m_1 - m_2}{s \cdot t} \quad (III. 8)$$

$$\theta = \frac{V_{corr}^{\circ} - V_{corr}}{V_{corr}^{\circ}} \quad (III. 9)$$

$$EI\% = \left( \frac{V_{corr}^{\circ} - V_{corr}}{V_{corr}^{\circ}} \right) \times 100 \quad (III. 10)$$

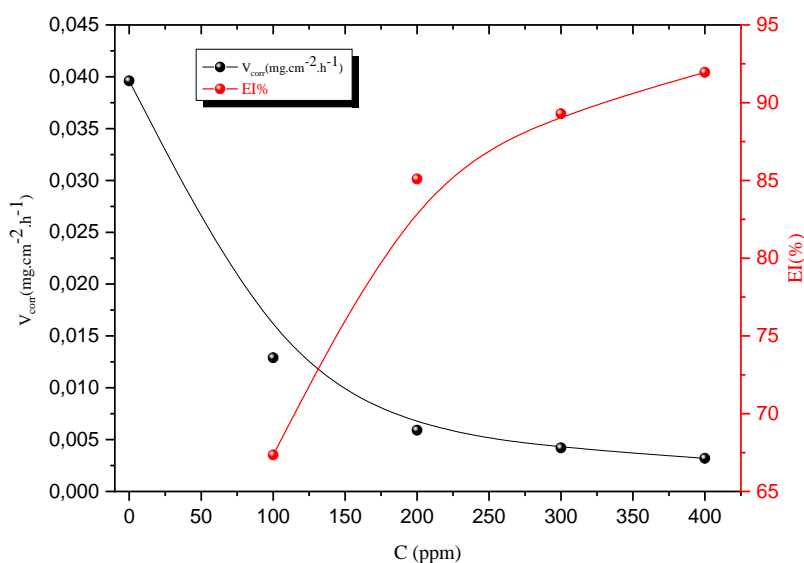
Où :

- $m_1$  et  $m_2$  sont les pertes de poids de l'échantillon avant et après l'immersion, respectivement (mg) ;
- S : la surface exposée (cm<sup>2</sup>) ;
- t : est le temps d'exposition des échantillons à la solution corrosive (h) ;
- $V_{corr}^{\circ}$  et  $V_{corr}$  sont les vitesses de corrosion en absence et en présence de l'inhibiteur, respectivement.

Selon les résultats du [tableau III. 4](#), la vitesse de corrosion ( $V_{corr}$ ) diminue au fur et à mesure avec l'augmentation de la concentration d'inhibiteur. En même temps, on peut voir d'après ([figure III. 6](#)) que l'efficacité d'inhibition ( $EI\%$ ) augmente lorsque la concentration de l'inhibiteur augmente de 100 à 400 ppm. À 400 ppm, **(45I)** atteint une valeur maximale de (91,5%), ce qui indique sa capacité à inhiber la corrosion de l'acier au carbone dans 1M HCl. Ce comportement peut être dû au fait que la molécules d'inhibiteur agissent par adsorption sur la surface de l'acier et bloquent les sites actifs [\[27\]](#).

**Tableau III. 4 .** Vitesses de corrosion et efficacités inhibitrices de différentes concentrations de **45I** à la corrosion de l'acier dans HCl 1M à 298K.

	C (ppm)	$V_{corr}$ (mg. cm <sup>-2</sup> . h <sup>-1</sup> )	$EI\%$	$\theta$
<b>HCl</b>	-	0.0396	-	-
<b>(45I)</b>	100	0.0129	67.35	0.6735
	200	0.0059	85.09	0.8509
	300	0.0042	89.29	0.8928
	400	0.0032	91.95	0.9195



**Figure III. 6.** Variation de la vitesse de corrosion et l'évolution de l'efficacité inhibitrice de l'acier A283 en fonction de la concentration de (45I) en milieu HCl 1M à 298K.

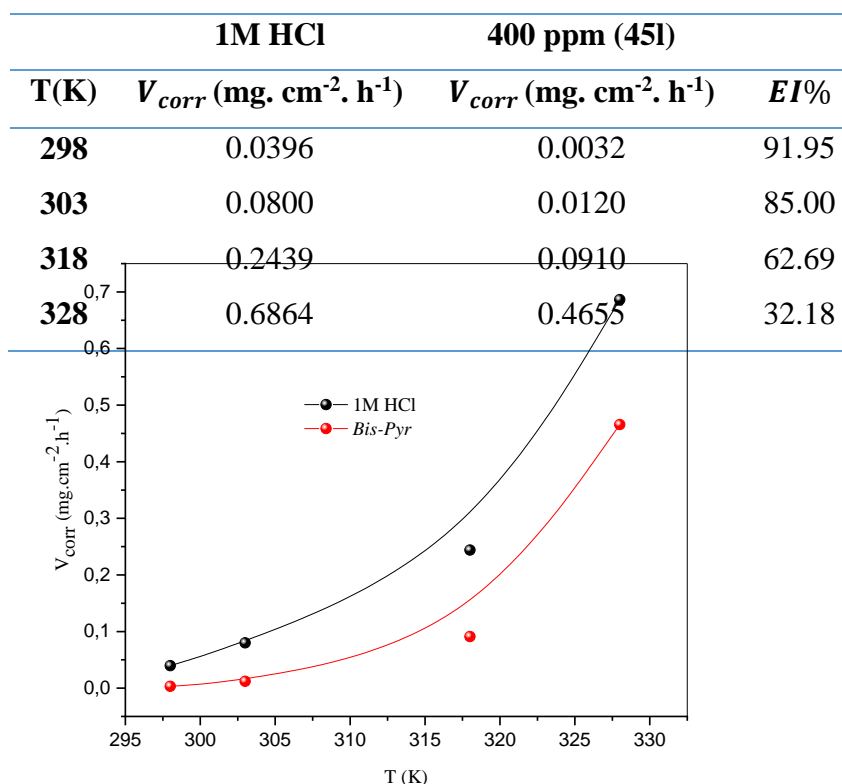
### III. 1. 2. L'influence de la température sur la vitesse de corrosion et les paramètres thermodynamique

La température est l'un des facteurs susceptibles de modifier à la fois le comportement d'un acier dans un milieu corrosif et la nature de l'interaction métal/inhibiteur. L'influence de la température sur l'efficacité des inhibiteurs en milieu acide, a fait l'objet de nombreuses publications. *Ouici et coll.* ont étudié l'effet de la température sur l'efficacité du 5-amino 1,3,4-thiadiazole-2-thiol vis-à-vis de la corrosion de l'acier en milieu 1M HCl dans l'intervalle 20-50°C [28]. Cette étude a révélé une diminution du pouvoir protecteur de l'inhibiteur avec une augmentation de la température. *Chetouani et coll.* [29,30] ont abouti aux mêmes constatations lors d'essais sur l'action inhibitrice de composés organiques de type bis-pyrazolique et de dérivés de la pyridazine sur la corrosion du fer armco en milieu acide dans l'intervalle de température 20-80 °C. Toutefois, et malgré le nombre important de travaux qui ont constaté une diminution de l'efficacité inhibitrice avec la température [31-33], d'autres études ont mis en évidence la tendance inverse [34,35]. *Bayol et coll.* [36] ont ainsi montré une augmentation, avec la température, de l'efficacité inhibitrice de l'hexaméthylènetétramine vis-à-vis de la corrosion de l'acier dans 0,3M HCl dans l'intervalle 20-50 °C.

Afin d'examiner l'influence de ce paramètre sur l'efficacité inhibitrice de l'inhibiteur, et évaluer les paramètres d'activation et étudier la nature de l'adsorption, nous avons effectué

des mesures de perte de poids dans un intervalle de températures (298-328K) pendant une durée d'immersion de 6 heures, dans un milieu 1M HCl sans et avec l'ajout de la concentration optimal de **(45I)** (400 ppm). Les résultats obtenus sont regroupés dans le [tableau III. 5](#) et illustrés dans la [figure III. 7](#).

**Tableau III. 5.** Paramètres de perte de poids pour la corrosion de l'acier dans 1 M HCl en absence et en présence de 400 ppm de 45I à différentes températures.



**Figure III. 7.** Variation de la vitesse de corrosion de l'acier dans 1M HCl sans et avec l'addition de 400 ppm de **(45I)** à différentes températures.

On a remarqués que la vitesse de corrosion ( $V_{corr}$ ) croit avec la température, mais augmenté plus rapidement en l'absence d'inhibiteur, tandis que l'efficacité de la protection diminue avec l'augmentation de la température, ce qui est expliquée par *Ammar et coll.* [37] comme le résultat des interactions physiques de type Van Der Waals entre la surface métallique et l'inhibiteur. Ces interactions sont très sensibles à l'agitation thermique et sont très faciles à rompre dès que celle-ci augmente. L'élévation de la température déplace l'équilibre adsorption-

désorption en faveur du processus de désorption, diminuant ainsi le pouvoir inhibiteur de bis-pyrazoline dérivative [38].

D'autre part et dans le but de déterminer les paramètres d'activation du processus de corrosion, l'équation d'Arrhenius, et leur formule alternative ont été utilisés [39] :

$$V_{corr} = A \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) \quad (\text{III. 11})$$

$$V_{corr} = \frac{RT}{Nh} \exp\left(-\frac{\Delta H}{RT}\right) \exp\frac{\Delta S}{R} \quad (\text{III. 12})$$

Où :

- $A$ : Le paramètre pré-exponentiel d'Arrhenius ;
- $E_a$ : L'énergie d'activation apparente ( $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) ;
- $R$ : La constante des gaz parfaits ( $8.314 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ ) ;
- $T$ : La température (K) ;
- $h$ : Constante de Planck ;
- $N$ : Nombre d'Avogadro ;
- $\Delta H$ : Enthalpie d'activation ;
- $\Delta S$ : Entropie d'activation.

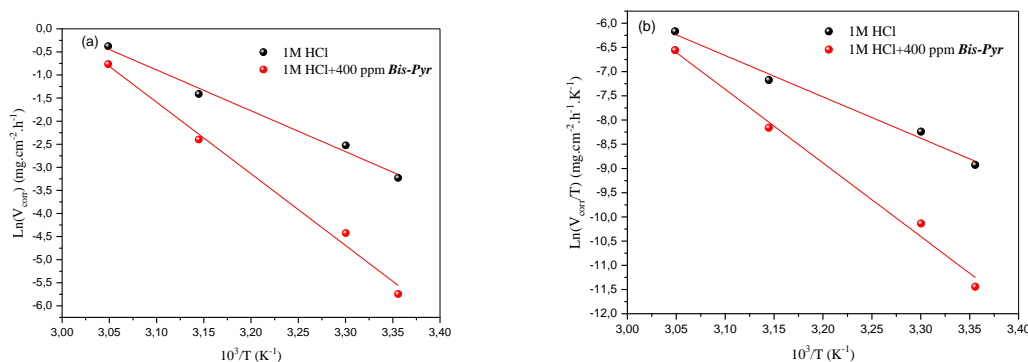
Les valeurs de  $E_a$ ,  $\Delta H$  et  $\Delta S$  sont données dans le [tableau III. 6](#), et Les [figures III. 8a](#) et [8b](#) montrent respectivement la variation du logarithme de la vitesse de corrosion  $\ln(V_{corr})$  et  $\ln(V_{corr}/T)$  de l'acier dans 1M HCl en absence et en présence de la concentration optimale de l'inhibiteur (400 ppm), en fonction de l'inverse de la température absolue ( $1/T$ ). Nous remarquons que les variations  $\ln(V_{corr})$  et  $\ln(V_{corr}/T)$  en fonction de l'inverse de la température ( $1/T$ ) sont linéaires dont le coefficient de régression est de l'ordre de 0.999 et qu'elles obéissent à la loi d'Arrhenius aussi bien en absence qu'en présence de l'inhibiteur (451).

**Tableau III. 6.** Paramètres thermodynamiques de l'acier A283 dans 1M HCl en l'absence et en présence de 400 ppm de (451).

	$E_a$ ( $\text{KJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ )	$\Delta H$ ( $\text{KJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ )	$\Delta S$ ( $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ )
<b>Blanc</b>	73.60	71.01	-32.85
<b>(451)</b>	128.98	126.39	133.01

D'après les résultats listés dans le [tableau III. 6](#), on constate que :

- L'énergie d'activation en présence de **(451)** est plus élevée par rapport à la solution acide. Ce comportement peut être attribué au phénomène de physisorption par des interactions électrostatiques entre les hétéroatomes de bis-pyrazoline et la surface de l'acier qui se produit dans la première étape [40].
- les signes positifs de l'enthalpie ( $\Delta H$ ) reflètent la nature endothermique du processus de dissolution de l'acier, ce qui indique que le processus de dissolution de l'acier est difficile en présence d'inhibiteur [41].
- La valeur élevée positive de ( $\Delta S$ ) obtenue en présence de **(451)**, par rapport à une valeur négative en son absence indique une augmentation du désordre lors de passage du réactif à l'interface métal / solution [42].



**Figure III. 8.** Droites d'Arrhenius calculées à partir de la vitesse corrosion de l'acier en absence et en présence de la concentration optimale de **(451)**.

### III. 1. 3. Isothermes d'adsorptions

L'inhibition de la corrosion par les composés organiques est expliquée par leur adsorption à la surface des métaux. Généralement, le processus d'adsorption dépend de :

la caractéristique électronique des molécules formant l'adsorbant, la composition chimique de la solution, la nature de la surface du métal, la température de la réaction et du potentiel électrochimique à l'interface du métal-solution. L'adsorption exige l'existence des forces attractives entre l'adsorbant et le métal. Selon la nature de ces forces, l'adsorption peut avoir un caractère *physisorbé* ou *chimisorbé* [40,43].

Les isothermes d'adsorption sont alors un complément important susceptible de donner des informations supplémentaires concernant les propriétés inhibitrices des composés utilisés. Divers isothermes d'adsorption tels que (Langmuir, Temkin, Freundlich, Frumkin,...) sont utilisés pour les concorder aux résultats expérimentaux. Après le tracé des différents isothermes : Langmuir, Temkin, Frumkin et Freundlich (Figure III. 13), le coefficient de régression le plus

adapté pour notre cas et celui du modèle d'isotherme de Langmuir. Il est donné par l'équation suivante [27]:

$$\frac{C}{\theta} = \frac{1}{K_{ads}} + C \quad (\text{III. 13})$$

Où :

$\theta$  : est le taux de recouvrement de la surface par l'extrait, il est défini par la relation (III. 9)

C : Concentration de l'extrait dans la solution en  $\text{mg L}^{-1}$

$K_{ads}$  : Constante d'équilibre du processus d'adsorption.

La représentation de  $C / \theta$  en fonction de C a donné une courbe linéaire avec un coefficient de corrélation proche de 1 ( $R^2= 0.998$ ) confirmant que l'adsorption de notre inhibiteur dans 1M HCl obéit à l'isotherme de Langmuir (Figure III. 9).

L'isotherme de Langmuir a été utilisée afin de déterminer les paramètres thermodynamiques. La valeur de la constante d'équilibre est liée à l'énergie libre standard d'adsorption ( $\Delta G^{\circ}_{ads}$ ) par l'équation suivante :

$$K_{ads} = \frac{1}{55.5} \exp\left(\frac{-\Delta G^{\circ}_{ads}}{RT}\right) \quad (\text{III. 14})$$

R : Constante des gaz parfaits

T : Température

55,5 : Concentration de l'eau en solution ( $\text{mole. l}^{-1}$ )

La valeur de la constante d'équilibre d'adsorption ( $K_{ads}$ ) est calculée à partir de l'interception d'une droite et indiquée dans le tableau III. 7. La valeur plus élevée des  $K_{ads}$  indique que l'inhibiteur est fortement adsorbé sur la surface métallique [44].

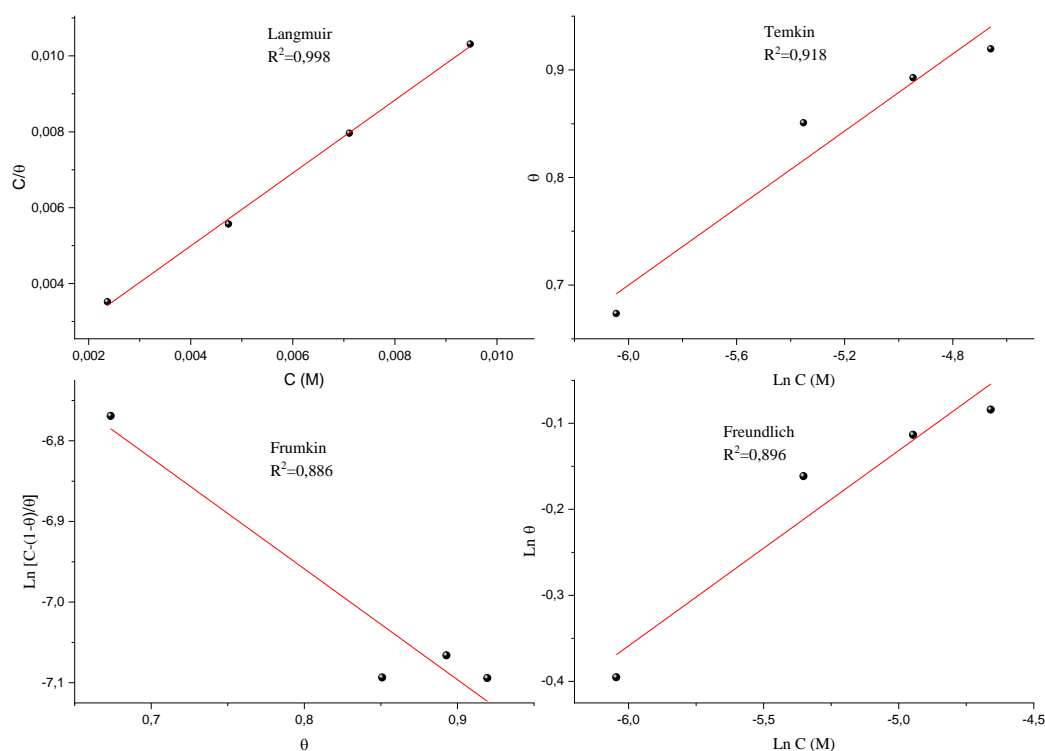
La valeur négative de  $\Delta G^{\circ}_{ads}$  indique la spontanéité du processus d'adsorption et la stabilité de la couche adsorbée sur la surface métallique [45,46]. Généralement, les valeurs de  $\Delta G_{ads} \leq -20$  kJ/mole, sont liées à des interactions électrostatiques entre les molécules organiques et la surface métallique (*adsorption physique*) , et pour  $\Delta G_{ads} \geq -40$  kJ/mole, cela implique un partage de charge ou un transfert de charge de molécules de l'inhibiteur à la surface du métal pour former une bande de type de coordination (*adsorption chimique*) [47].

La valeur calculée de  $\Delta G^{\circ}_{ads} = -34.696$   $\text{kJmol}^{-1}$  (Tableau III.7) indique que l'adsorption de la bis-pyrazoline sur la surface de l'acier dans 1M HCl a lieu à la fois par des deux modes

d'adsorption, l'adsorption physique et la chimisorption avec une tendance à la physisorption [40].

**Tableau III. 7.** Paramètres d'adsorption de bis-pyrazoline (**45I**) dans 1M HCl.

Inhibiteur	$R^2$	$K_{ads}(M^{-1})$	$\Delta G_{ads}^{\circ}(KJ/mol)$
<b>(45I)</b>	0.988	21756.5357	-34.696

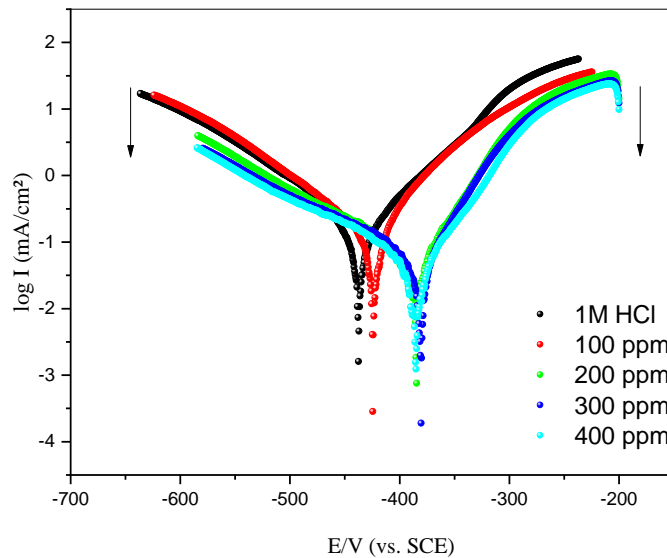


**Figure III. 9.** Isotherme d'adsorption de bis-pyrazoline sur la surface de l'acier A283 dans la solution à 1M HCl.

## III. 2. Etude électrochimique

### III. 2. 1. Les courbes de polarisation

Les courbes de polarisation en absence et en présence de bis-pyrazoline (**45I**), à différentes concentrations, en milieu 1M HCl à 25°C sont présentées sur la figure. III. 10. On observe que l'addition de composé (**45I**) se traduit par une diminution des densités de courant cathodique et anodique et que l'allure des courbes  $\text{Log } i = f(E)$  en fonction de la concentration est sensiblement identique pour toutes les concentrations d'inhibiteur.



**Figure III. 10.** Courbes de polarisation de l'acier A283 dans 1M HCl à différentes concentrations d'inhibiteur (**45I**) à 25°C.

L'analyse de ces courbes montre, que les réactions anodiques et cathodiques sont affectées par l'ajout de l'inhibiteur qui en solution HCl 1M induit la diminution du courant partiel anodique et cathodique correspondant à la dissolution du métal décrite par la réaction :

$\text{Fe} \leftrightarrow \text{Fe} + 2\text{e}^-$  et la diminution du courant cathodique correspondant à la réduction du proton :  $2\text{H} + 2\text{e}^- \leftrightarrow \text{H}_2$ .

On admet généralement que cette réaction nécessite deux étapes successives [48].

La première est la réaction dite de décharge (ou réaction de Volmer):  $\text{H}_{\text{ads}}^+ + \text{e}^- \leftrightarrow \text{H}_{\text{ads}}$

La seconde étape pourrait être :

-Soit purement chimique :  $\text{H}_{\text{ads}} + \text{H}_{\text{ads}} \leftrightarrow \text{H}_2$  (Réaction de Tafel)

-Soit électrochimique :  $\text{H}_{\text{ads}} + \text{H}^+ + \text{e}^- \leftrightarrow \text{H}_2$  (Réaction d'Heyrovski)

Dans notre cas, les courbes cathodiques présentent une partie linéaire (droite de Tafel) indiquant que la réaction de réduction de l'hydrogène à la surface de l'acier se fait selon un mécanisme d'activation pure.

Les valeurs de densité de courant de corrosion ( $i_{\text{corr}}$ ), le potentiel de corrosion ( $E_{\text{corr}}$ ), les pentes de Tafel cathodique et anodique ( $B_c$  et  $B_a$ ), l'efficacité d'inhibition EI (%) et le taux de recouvrement ( $\theta$ ) pour différentes concentrations de composé (**45I**) en milieu HCl 1M à 25°C sont rassemblées dans le [tableau III.8](#). L'efficacité inhibitrice ( $EI_P\%$ ) est donnée par l'équation (III. 15) :

$$EI_P\% = \frac{i_{\text{corr}}^0 - i_{\text{corr}}}{i_{\text{corr}}^0} \times 100 \quad (\text{III. 15})$$

Où  $i_{\text{corr}}^0$  et  $i_{\text{corr}}$  sont les valeurs de densité de courant de corrosion de l'acier déterminées par extrapolation des droites de Tafel, après immersion en milieu acide respectivement sans et avec addition de l'inhibiteur à différentes concentrations.

**Tableau III. 8.** Les paramètres électrochimiques et l'efficacité inhibitrice de la corrosion de l'acier A283 dans 1M HCl avant et après addition de différentes concentrations de bis-pyrazoline à 25°C.

	Conc. (ppm)	$-E_{\text{corr}}$ (mV)	$i_{\text{corr}}$ (mA.cm <sup>-2</sup> )	$\beta_a$ (mV)	$-\beta_c$ (mV)	EI <sub>P</sub> %
1M HCl	-	437.3	0.4049	81.8	119.4	-
	100	424.3	0.1314	54.0	84.9	67.55
<b>(45I)</b>	200	382.4	0.0545	41.4	107.8	86.53
	300	380.8	0.0396	37.9	109.2	90.21
	400	383.5	0.0294	42.9	102.9	92.73

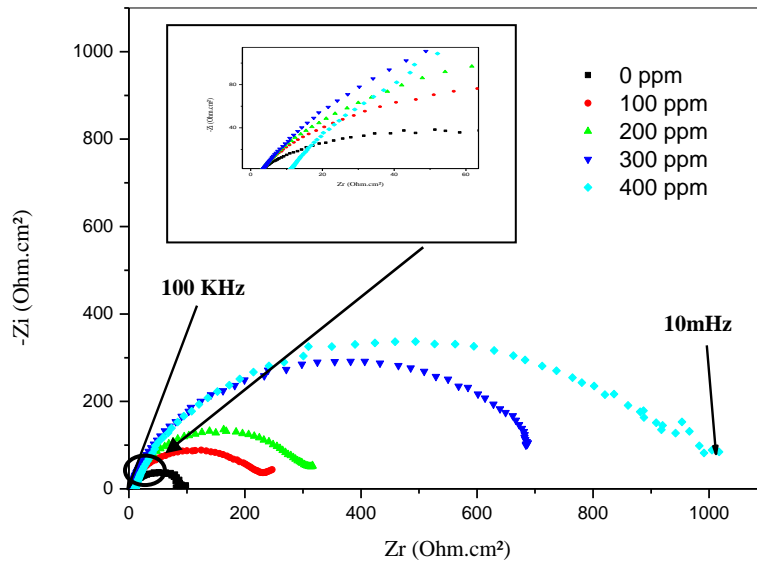
L'analyse du [tableau. III. 8](#) et des courbes de polarisation ([figure. III. 10](#)) précédemment obtenues nous permet de constater que :

- En présence d'inhibiteur, nous constatons que le potentiel de corrosion varie légèrement (424-437mV/ECS) par rapport à celui obtenu en absence d'inhibiteur.
- Nous observons que la valeur de la densité de courant diminue de 0.4049 mA.cm<sup>-2</sup> en absence d'inhibiteur à 0.0294 mA.cm<sup>-2</sup> pour 400 ppm de bis-pyrazoline est due de l'effet de blocage des sites actifs sur la surface métallique par les molécules adsorbées de ces extraits [49].
- Le déplacement d' $E_{\text{corr}}$  avant et après l'ajout de l'inhibiteur est de 53.8 mV. D'après les résultats de la littérature, ceci nous permet de classer notre inhibiteur dans la case des inhibiteurs mixtes [47,50].
- La valeur de l'efficacité d'inhibition EI<sub>P</sub>% atteinte à 92,73% à 400 ppm due à l'adsorption des molécules bis-pyrazoline sur la surface métallique du fer.

### III. 2. 2. La spectroscopie d'impédance électrochimique

L'étude des diagrammes d'impédance électrochimique au potentiel de corrosion (potentiel d'abandon) pour différentes concentrations a été étudiée dans le but de compléter la compréhension des mécanismes de corrosion et d'inhibition de l'acier A283 en milieu HCl 1M.

Les diagrammes de Nyquist de l'acier immergé dans les solutions acides avant et après addition de différentes concentrations en inhibiteur sont représentés sur la [figure III.11](#).



**Figure III. 11.** Diagrammes d'impédance électrochimique de l'acier A283 dans HCl 1M à différentes concentrations de l'inhibiteur (**45I**) à 25°C.

Les diagrammes d'impédance obtenus sont constitués d'une seule boucle capacitive qui n'est pas un demi-cercle parfait, et cela est attribué à la dispersion de la fréquence de l'impédance interfaciale [51,52], généralement due à l'hétérogénéité de la surface de l'électrode. Cette hétérogénéité peut résulter de la rugosité, des impuretés, des dislocations, de l'adsorption de l'inhibiteur et de la formation des couches poreuses [53,54]. Ce type de diagramme est généralement interprété comme un mécanisme de transfert de charges sur une surface hétérogène et irrégulière [54]. Les diamètres des demi-cercles capacitifs augmentent avec la concentration croissante en inhibiteur. Les valeurs de la résistance de transfert de charge liées à la boucle capacitive ont été obtenues directement à partir des diagrammes de Nyquist et la capacité de la double couche  $C_{dl}$  est déterminée à partir de l'élément constant de phase (CPE) dont l'impédance d'un tel élément est donnée par  $Z_{CPE}$  est décrite par des expressions [3,55] :

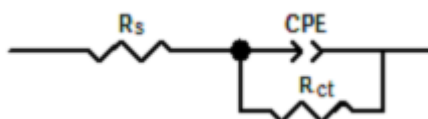
$$Z_{CPE} = Q^{-1} (i\omega)^{-n} \quad (\text{III. 16})$$

$$C_{dl} = (Q \cdot R_{ct}^{1-n})^{\frac{1}{n}} \quad (\text{III. 17})$$

Où :

Q est un coefficient de proportionnalité, n est lié au déphasage et  $\omega$  est la fréquence angulaire ( $\omega=2\pi f_{\max}$ ,  $f_{\max}$  est la fréquence maximale). L'équation ci-dessus (III. 16) fournit des informations au sujet du degré de non idéalité dans le comportement de la capacité. Sa valeur permet de différencier entre le comportement d'un condensateur idéal si  $n = 1$  et d'un CPE lorsque  $n < 1$  [56]. Les valeurs de Q et n sont déterminées par 'frittage' de nos résultats expérimentaux par rapport au circuit électrique approprié en utilisant le logiciel EC-Lab.

Le circuit électrique équivalent (CEE) représentatif dans le cas d'adsorption de composé (45I) est représenté sur la figure III.12. Ce circuit est constitué de la résistance d'électrolyte ( $R_s$ ), d'un élément à phase constante (CPE), utilisé à la place de la capacité de la double couche ( $C_{dl}$ ) pour rendre compte des inhomogénéités de surface [57-59], positionné en parallèle à une résistance de transfert de charge ( $R_{ct}$ ).



**Figure III. 12.** Circuit équivalent à interface électrochimique: Acier /HCl 1M + (45I)

Les valeurs des différents paramètres, tirées de l'ajustement paramétrique et les efficacités inhibitrices calculées à partir de la relation III. 18, sont regroupées dans le tableau III. 9

$$EI_{imp} \% = \frac{R_{corr}^0 - R_{corr}}{R_{corr}^0} \times 100 \quad (\text{III. 18})$$

Où :  $R_{corr}^0$  et  $R_{corr}$  représentent respectivement les résistances de transfert de charge en absence et en présence de l'inhibiteur.

D'après le tableau III. 9, nous observons que la résistance de transfert de charge augmente et atteint une valeur maximale de  $936.2 \Omega \cdot \text{cm}^2$  pour la concentration 400 ppm. À laquelle correspond la meilleure efficacité inhibitrice (90.41%).

Lorsque la concentration de la bis-pyrazoline augmente dans le milieu corrosif (HCl à 1M), la résistance de transfert de charge augmente conjointement à la diminution de la capacité.

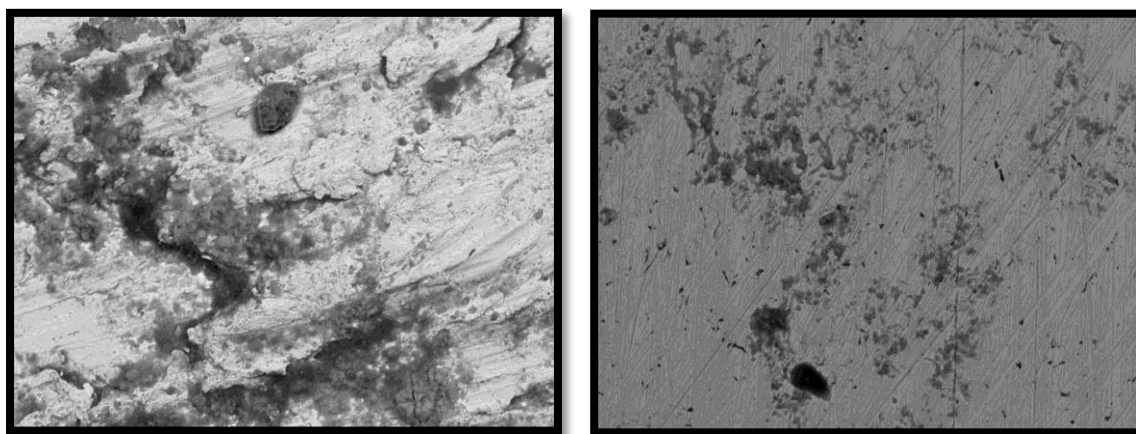
Cette diminution peut être attribuée à l'adsorption des molécules de l'inhibiteur à la surface du fer, formant une couche protectrice [60,61].

**Tableau III. 9.** Efficacités inhibitrices calculées et paramètres électrochimiques déduits du circuit électrique du cuivre dans HCl 1M en absence et en présence de (45I).

Conc. (ppm)	$R_s$ ( $\Omega \text{ cm}^2$ )	$R_{ct}$ ( $\Omega \text{ cm}^2$ )	$Q \times 10^{-4}$ ( $S^n \Omega^{-1} \text{ cm}^{-2}$ )	$C_{dl}$ ( $\mu F \text{ cm}^{-2}$ )	n	$EI_{imp}\%$
-	3.126	89.84	3.379	187.5	0.855	-
100	2.824	236.3	2.954	172.3	0.831	61.98
200	2.632	324.3	1.983	118.7	0.842	72.29
300	3.014	726.3	1.319	88.10	0.853	87.63
400	10.62	936.2	1.122	75.24	0.849	90.41

### III. 3. Caractérisation de la surface par microscopie électronique à balayage (MEB)

Pour une meilleure compréhension du mécanisme d'inhibition, nous avons effectué des analyses de surface par microscopie électronique à balayage (MEB) du film organique formé, sur la surface de l'acier. Les micrographies, obtenues après 24h d'immersion à 25°C dans HCl (1M) sans et avec addition de 400 ppm de **(45I)**, sont représentées respectivement dans les *figures III.13.a et III.13.b*.



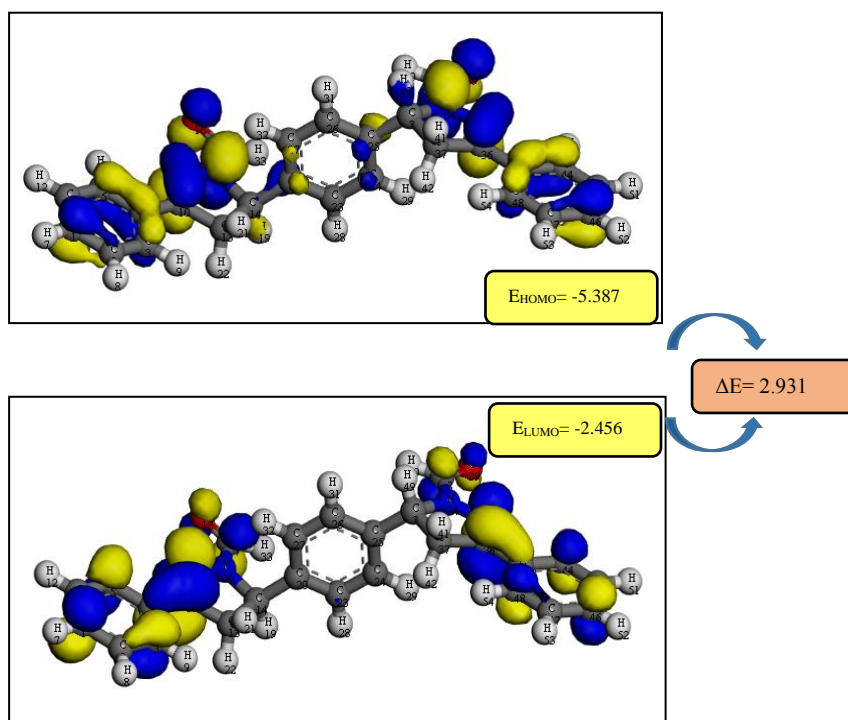
**Figure III. 13.** Micrographies (MEB) de la surface de l'acier A283 dans 1M HCl après 24h d'immersion : (a) sans inhibiteur ; (b) en présence de 400 ppm de **(45I)**.

Sur la **Figure III.13.a**, nous observons que la surface de l'acier, immergée dans l'acide chlorhydrique à 1M pendant 24h, est corrodée sous forme de piqûres de différentes tailles ; ce qui implique une corrosion localisée. Par contre, en présence de la bis-pyrazoline (**Figure III.13.b**), nous remarquons l'absence de piqûres à la surface de l'échantillon ; ce qui indique que la surface est couverte par un film protecteur. Par comparaison avec la micrographie, obtenue en absence d'inhibiteur, nous pouvons conclure que la bis-pyrazoline protège l'acier par la formation d'une couche adsorbée à la surface.

### III. 4. Corrélation entre la structure moléculaire et l'activité inhibitrice

#### III. 4. 1. Les énergies des orbitales moléculaires HOMO et LUMO

Les distributions de la densité électronique d'HOMO et de LUMO de l'inhibiteur sont illustrées à la [figure III. 14](#), et les paramètres quantiques sont regroupés au [tableau III. 10](#).



**Figure III. 14.** Répartition de la densité HOMO et LUMO de l'inhibiteur (45I).

La [figure III. 14](#) montre clairement que la distribution de la densité électronique de HOMO et de LUMO est située sur les cycles aromatiques de pyrazoline et sur l'atome d'oxygène du groupe carbonyle, ce qui indique que ces fragments sont les sites actifs préférés pour l'adsorption d'inhibiteur.

**Tableau III. 10.** Les paramètres quantiques calculés pour l'inhibiteur testé

	$E_{\text{HOMO}}$	$E_{\text{LUMO}}$	$\Delta E$	I	A	$\chi$	$\gamma$	$\Delta N$
	(eV)	(eV)	(eV)					
(45I)	-5.387	-2.456	2.931	5.387	2.456	3.922	1.466	1.049

Le [tableau III. 10](#) montre que (45I) a une valeur plus élevée d' $E_{\text{HOMO}}$  (5,254 eV), une valeur inférieure d' $E_{\text{LUMO}}$  (2,380 eV) et une valeur inférieure de l'écart d'énergie gap  $\Delta E$  (2,874 eV), ce qui indique que (45I) a non seulement la capacité de donner des électrons à la *d*-orbitale

innocupée du métal, mais a également tendance à accepter les électrons libres du métal, ce qui conduit à la formation de chélates stables (feedback bond).

On observe également (via le [tableau III. 10](#)) que la valeur calculée de  $\Delta N$  est positive et inférieure à 3.6, ce qui implique la grande capacité de cette molécule à donner des électrons à la surface du fer [23].

### III. 4. 2. Réactivité locale

**Tableau III. 11.** Les valeurs des indices de Fukui  $f_k^-$  et  $f_k^+$  calculée de la molécule 451

Le [tableau III. 11](#) présente les indices de Fukui calculés pour la molécule d'inhibiteur étudiée. On peut voir que les valeurs les plus élevées de  $f_k^+$  apparaissent sur C (1), C (10), N

Atomes	$f_k^-$	$f_k^+$	Atomes	$f_k^-$	$f_k^+$	Atomes	$f_k^-$	$f_k^+$	Atomes	$f_k^-$	$f_k^+$
C (1)	0.027	0.042	C (14)	-0.003	-0.001	C (25)	0.000	0.001	C (38)	0.028	0.029
C (2)	0.011	0.013	N (15)	0.031	-0.002	C (26)	0.009	0.010	O (39)	0.061	0.032
C (3)	0.020	0.029	N (16)	0.039	0.063	C (27)	0.007	0.002	C (43)	0.009	0.011
C (4)	0.009	0.012	C (17)	0.025	0.035	C (30)	0.001	-0.005	C (44)	0.021	0.031
C (5)	0.020	0.035	O (18)	0.061	0.035	N (34)	0.031	0.000	C (45)	0.010	0.007
C (6)	0.009	0.010	C (20)	0.001	0.001	N (35)	0.042	0.054	C (46)	0.028	0.036
C (10)	0.036	0.056	C (23)	0.010	0.010	C (36)	0.036	0.052	C (47)	0.012	0.011
C (13)	-0.003	-0.009	C (24)	0.008	0.002	C (37)	-0.004	-0.008	C (48)	0.018	0.027

(16), N (35) et C (36), ce qui impliquait que ces atomes sont les sites les plus susceptibles de l'attaque nucléophile. Tandis que N (15), N (16), C (36), O (18) et O (39) présentent les valeurs les plus élevées de  $f_k^-$  indiquant que ces atomes sont les sites les plus susceptibles de l'attaque électrophile.

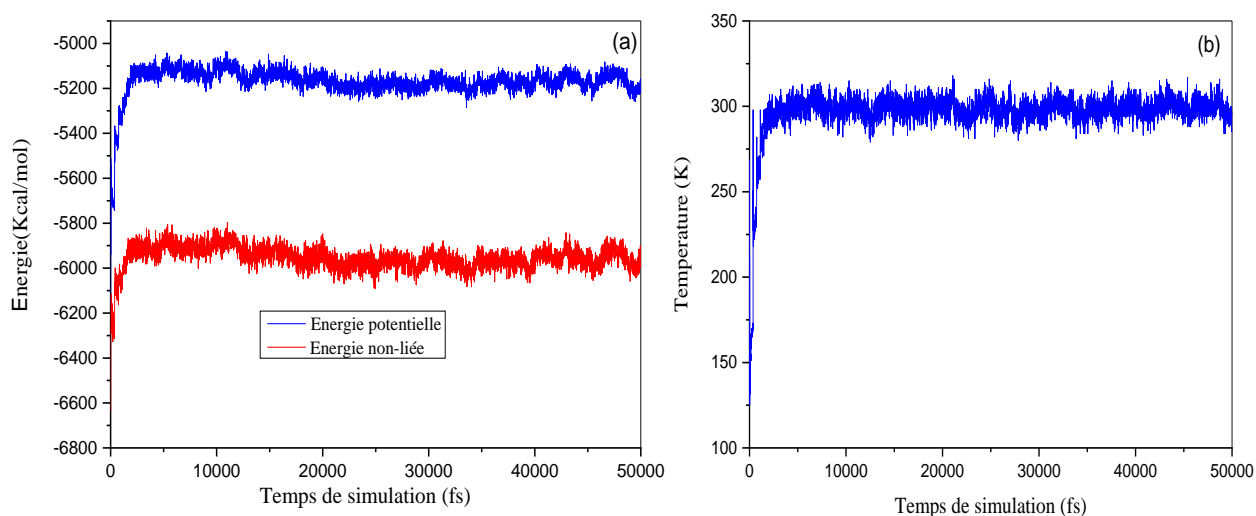
### III. 4. 3. Adsorption de la molécule (451) sur une surface Fe (110) « Simulation par la dynamique moléculaire »

La [figure III. 15](#) représente les courbes d'équilibre énergie et la température obtenue à l'aide de la simulation MD pour la molécule (451). Comme on peut le voir sur cette figure, l'énergie et la température atteignent l'équilibre, ce qui indique que l'ensemble du système a atteint l'équilibre [62]. La configuration d'adsorption à l'équilibre de l'inhibiteur étudiée sur la surface de Fe (1 1 0) illustrée à la [figure III. 16](#) et l'énergie d'interaction et l'énergie de liaison calculées sont répertoriées dans le [tableau III. 12](#). Il est clairement observé à partir de la figure III. 16 que la molécule d'inhibiteur étudiée était parallèle adsorbée sur la surface de fer. La

valeur plus élevée d'énergie de liaison (1135,79 Kcal / mol) peut être attribuée à la forte adsorption de l'inhibiteur sur la surface du fer [17].

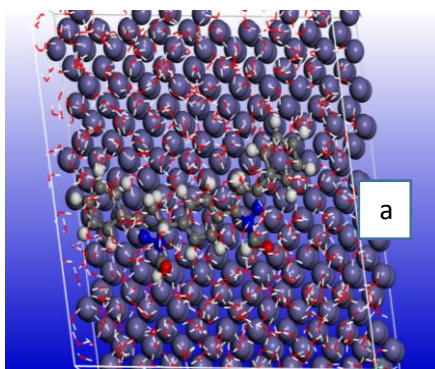
**Tableau III. 12.** Énergies d'interaction entre l'inhibiteur (45I) et la surface de Fe (110) en phase aqueuse (kJ / mol).

System	Énergie de liaison	Énergie d'interaction
Fe (110)+ (45I)	1135.79	-1135.79

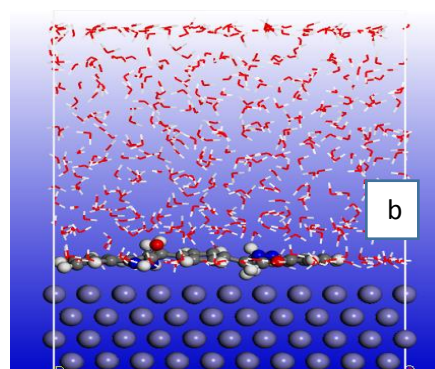


**Figure III.**

Evolution  
l'énergie  
(a) et de la  
température  
système au  
du temps.



**15.**  
de  
totale  
(b) du  
cours

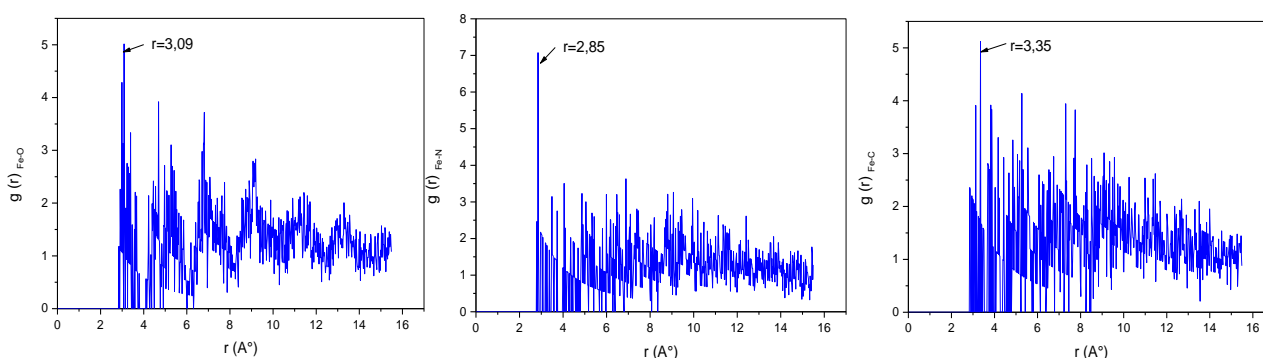


**Figure III. 16.** Configurations d'adsorption à l'équilibre de l'inhibiteur étudié à la surface de Fe (1 1 0) dans une solution aqueuse (vues de dessus 'a' et de côté 'b').

### III. 4. 4. Fonction de distribution radiale

La fonction de distribution radiale « PDF »  $g(r)$  permet d'obtenir une information sur l'environnement local du système étudié. Cette fonction donne la probabilité de trouver un atome  $i$  à la distance  $r$  d'un autre atome  $j$ . Elle décrit la variation de la densité locale du système  $\rho(r)$  par rapport à la densité moyenne du volume.

Afin de mieux comprendre le mode d'interaction du dérivé pyrazolinique (**451**) et de la surface Fe (110), une fonction de distribution radiale a été réalisée pour estimer la longueur de la liaison [62]. En général, la valeur maximale de la fonction de corrélation de paires dans l'entourage de  $3,5 \text{ \AA}$  peut signifier que la liaison chimique s'est formée entre les atomes (chimisorption), tandis que la pointe en dehors de l'entourage de  $3,5 \text{ \AA}$  révèle une interaction de Van Der Waals et / ou de Coulomb (physisorption) [25]. D'après la [figure III. 17](#), la distance entre Fe-O ( $3,09 \text{ \AA}$ ), Fe-N ( $2,85 \text{ \AA}$ ) et Fe-C ( $3,35 \text{ \AA}$ ) est inférieure à  $3,5 \text{ \AA}$ , ce qui suggère qu'une liaison chimique est formée entre ces atomes et les atomes de fer.



**Figure III. 17.** Fonction de distribution radiale de O, N et C de la molécule 451 à la surface de Fe (110) en solution aqueuse.

### III. 5. Conclusion

L'effet d'inhibition du nouveau dérivé *Bis*-pyrazolinique synthétisé (**45I**) sur la corrosion de l'acier au carbone dans du HCl 1 M a été évalué par perte de poids, mesures électrochimiques, MEB et complété par un calcul quantique et simulation par la dynamique moléculaire. Les conclusions suivantes ont été tirées :

- (**45I**) présente une excellente performance d'inhibition de la corrosion de l'acier au carbone dans une solution de HCl 1M. L'efficacité d'inhibition augmente avec la concentration et atteint 91% à 400 ppm.
- Les résultats de polarisation potentiodynamique suggèrent que le composé (**45I**) agit comme un inhibiteur de corrosion de type mixte, inhibe à la fois les processus anodique et cathodique en formant un film protecteur sur la surface du métal.
- L'adsorption de molécules inhibitrices à la surface du métal obéit à l'isotherme d'adsorption de Langmuir. La valeur de  $\Delta G_{ads}$  obtenue dans cette étude suggère que l'adsorption du composé (**45I**) sur la surface du métal est spontanée et implique une adsorption physique et chimique.
- Les résultats de SIE indiquent que la présence de (**45I**) dans du HCl 1M augmente la valeur de  $R_{ct}$  et réduit la valeur de  $C_{dl}$ . Alors que les spectres SIE révèlent une boucle capacitive qui suggère que la corrosion de l'acier au carbone est contrôlée par un processus de transfert de charge.
- L'étude de surface effectuée par le MEB a confirmé la formation d'un film inhibiteur.
- Grâce aux données quantiques, nous avons montré que les performances d'inhibition de la corrosion sont étroitement liées à leurs propriétés  $E_{HOMO}$ ,  $E_{LUMO}$  et  $\Delta N$ .
- La densité de l'orbitale moléculaire frontière (HOMO et LUMO) montre que le composé (**45I**) s'adsorbe à la surface de l'acier par les centres actifs des électrons N, O et  $\pi$  électrons du cycle aromatique.
- La grande valeur négative de l'énergie d'interaction obtenue par la simulation MD indique la forte interaction entre le métal et les molécules d'inhibiteur.

## VI. Techniques expérimentales

L'interface métal-solution est un système complexe, chaque méthode de la détermination de la vitesse de corrosion conduira donc à une approche différente de cette grandeur, suivant la nature des hypothèses sur lesquelles est fondée la technique utilisée. Les méthodes les plus courantes sont : la gravimétrie qui est une méthode très ancienne de mesure directe, les méthodes électrochimiques stationnaires (courbe de polarisation) est les méthodes électrochimiques transitoires parmi lesquelles les mesures d'impédances électrochimiques.

Par ailleurs, les techniques expérimentales sont très pratiques dans la compréhension du mécanisme d'inhibition, mais elles sont généralement coûteuses. Avec l'amélioration du matériel informatique et des logiciels, la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT) [69,70] et les méthodes de simulation dynamique moléculaire ont été devenues des outils rapides et puissants pour prédire l'efficacité d'inhibition de la corrosion des molécules inhibitrices [71-76].

### VI. 1. Méthodes expérimentales

#### VI. 1. 1. Gravimétrie (perte de poids) :

Cette méthode présente l'avantage dans la simplicité de sa mise en œuvre, ne nécessitant pas 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 masse  $\Delta m$  subie par un échantillon de surface  $S$ , pendant le temps  $t$  d'immersion dans la solution corrosive maintenue à température constante.

#### VI. 1. 2. Techniques électrochimiques

Les techniques électrochimiques sont classées en deux catégories :

- Les méthodes stationnaires ;
- Les méthodes non stationnaires (transitoires)

##### A- Méthodes stationnaires

Les méthodes stationnaires permettent d'étudier un système se trouvant dans un état quasiment d'équilibre thermodynamique ; elles prennent en compte tous les couples redox dans la solution [63].

- **Potentiel à circuit ouvert :  $E_{OCP} = f(t)$**

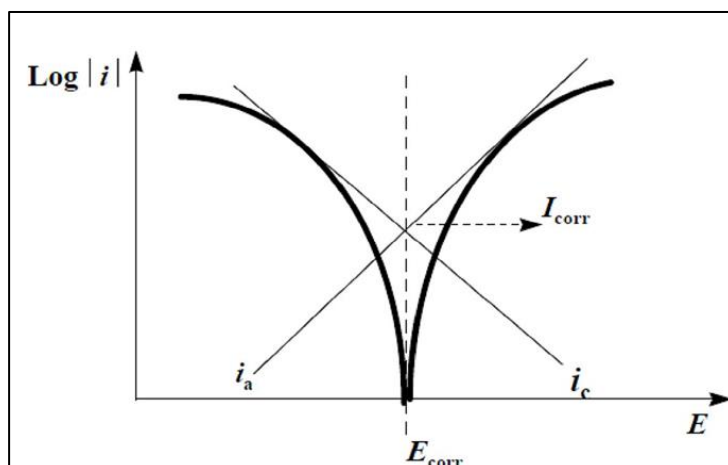
Le suivi du potentiel de corrosion ou d'abondant, permet d'avoir des informations préliminaires sur la nature des processus effectués à l'interface métal/électrolyte tel que la corrosion, la passivation, ... etc. Il permet aussi de déterminer le temps nécessaire pour l'obtention d'un régime stationnaire, indispensable pour les tracés potentio-dynamiques et pour les mesures d'impédances [64], la valeur du potentiel libre est le potentiel de corrosion, mais en revanche ne nous renseigne pas sur les cinétiques électrochimiques et ne permet pas d'accéder à la vitesse de corrosion.

- **Les courbes de polarisation**

La courbe de polarisation de l'interface métal-solution est une caractéristique fondamentale de la cinétique électrochimique, mais ne rend compte que de l'étape la plus lente du processus global à l'interface électrochimique. Elle permet de

- Caractériser d'une manière phénoménologique le comportement électrochimique de l'échantillon dans le milieu d'essai, et d'appréhender la formation du film inhibiteur ;

- Déterminer d'une façon précise les paramètres électrochimiques tels que la densité de courant, la vitesse de corrosion ( $i_{corr}$ ), le potentiel de corrosion ( $E_{corr}$ ), les pentes de Tafel anodiques et cathodiques ( $b_a$  et  $b_c$ ) et la résistance de polarisation ( $R_p$ ). Pour déterminer expérimentalement ces paramètres électrochimiques, une présentation logarithmique de la densité de courant est en général préférable, car elle met en évidence la relation linéaire entre le logarithme de la densité de courant et le potentiel (Figure III. 18).

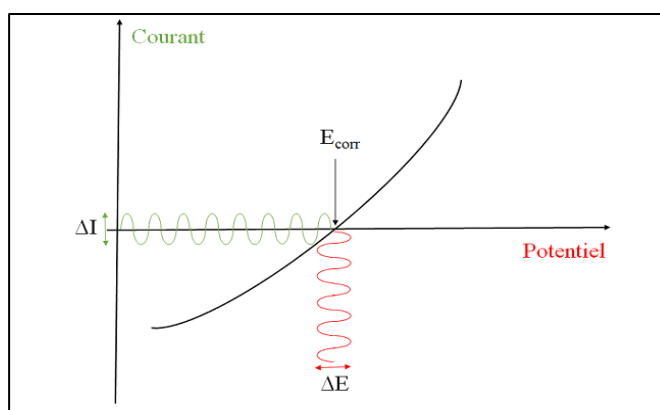


**Figure III. 18.** Détermination des paramètres électrochimiques à partir des droites de Tafel.

### B- Méthode transitoire : la spectroscopie d'impédance électrochimique

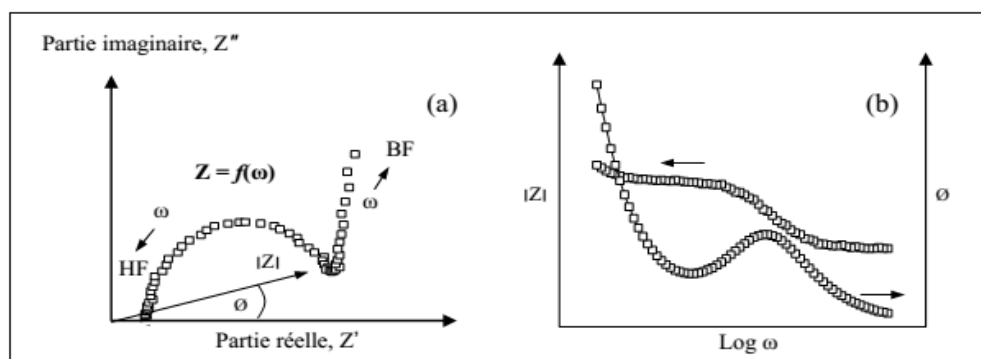
La méthode de la Spectroscopie d'Impédance Electrochimique (SIE) est la technique la plus utilisée pour l'étude des processus de corrosion et de protection contre la corrosion (inhibiteurs ou revêtements), qui permet de caractériser plus finement les différentes réactions électrochimiques sur la surface du métal.

Son principe est d'imposer à un potentiel constant  $E_0$ , un potentiel sinusoïdal  $\Delta E(t)$  de faible amplitude et à suivre la réponse en courant pour différentes fréquences du signal perturbateur. Inversement  $\Delta I(t)$  peut être imposé au courant  $I_0$  et le potentiel enregistré. (Figure III. 19).



**Figure III. 19.** Perturbation d'un système électrochimique non linéaire à  $E_{\text{corr}}$  avec  $I_0=0$ .

L'impédance électrochimique peut être représentée de deux manières différentes [65]. Dans la représentation de Nyquist, on reporte la partie imaginaire de l'impédance en fonction de la partie réelle. Dans la représentation de Bode, on reporte le module et l'angle de déphasage de l'impédance en fonction du logarithme de la fréquence (Figure III. 20).



**Figure III. 20.** Représentation de l'impédance électrochimique en coordonnées de Nyquist (a) et de Bode (b)

L'impédance d'un système électrochimique, peut être assimilée par analogie à une impédance électrique. Les différents processus se déroulant à l'interface électrode/électrolyte peuvent être modélisés par la construction d'un circuit électrique équivalent.

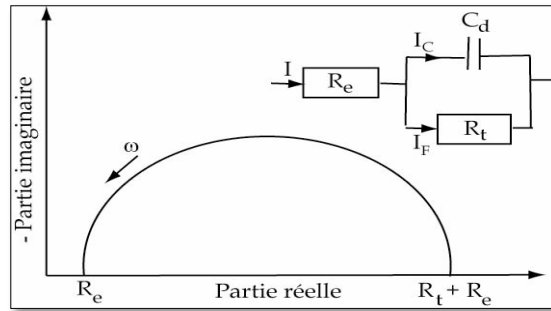
Signalons toutefois que l'interprétation des diagrammes d'impédance expérimentaux par l'intermédiaire de circuit électrique équivalent (CEE) doit respecter deux conditions :

- Tous les éléments du circuit doivent avoir une signification physique précise, associée aux propriétés physiques du système.
- Le spectre simulé à partir du CEE doit être le plus similaire au spectre expérimental et l'erreur ne doit pas présenter de caractère systématique en fonction de la fréquence.

- **Interprétation des diagrammes de Nyquist**

- a. **Transfert de charge**

L'interface peut être représentée, dans le cas de perturbations de faibles amplitudes, par un arc de cercle dans le plan de Nyquist, et être modélisée par un circuit électrique équivalent, dit de Randles (figure III. 21)

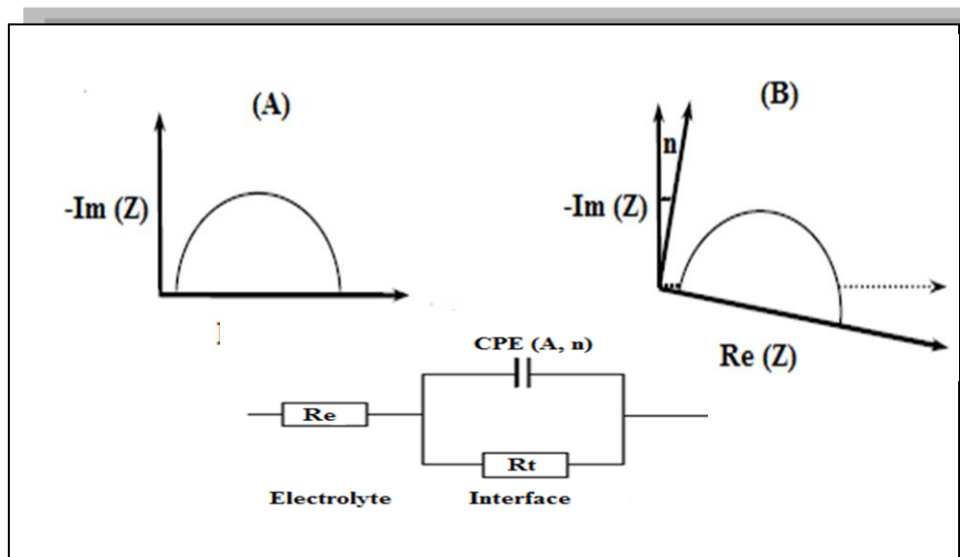


**Figure III .21.** Diagramme de Nyquist de l'impédance électrochimique, et son circuit électrique équivalent.

Le phénomène de transfert de charge à l'interface électrode/électrolyte provoque l'apparition d'un courant capacitif représenté par la capacité notée ( $C_d$ ). La résistance de transfert de charges ( $R_t$ ) est traversée par le courant faradique. En absence de toute autre réaction que le transfert électronique,  $R_t$  est identifiée à la résistance de transfert de charge [66].

### b. Hétérogénéité de surface

A cause de l'hétérogénéité et de la distribution des sites réactionnels sur la surface de l'électrode, le demi-cercle représentant la résistance de transfert de charges et la capacité de la double couche dans le plan de Nyquist est souvent aplati (figure III. 22) Dans ce cas, un élément de phase constante CPE, représenté par la valeur  $n$ , est introduit dans la modélisation du circuit équivalent [86].



**Figure III. 22.** Diagramme de Nyquist : (A) cas idéal ; (B) spectre expérimental et son circuit électrique équivalent.

### VI. 1. 3. Méthodes quantiques

L'utilisation de la chimie computationnelle comme outil dans la conception et le développement d'inhibiteurs de corrosion organiques a été grandement améliorée par le développement de la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT). Cette dernière a permis aux chercheurs scientifiques de la corrosion de prédire avec précision les efficacités d'inhibition des inhibiteurs de corrosion organiques sur la base des propriétés électroniques / moléculaires et des indices de réactivité.

Notre objectif dans ce manuscrit ne se résume pas sur les méthodes expérimentales et théoriques pour l'évaluation de la corrosion, mais plutôt d'essayer de montrer la base de la compréhension de poursuivre cette étude. Dans ce contexte, les détails pourront être trouvés dans les ouvrages de *Robert G. Kelly et al.*, [67] et les guides techniques de l'ingénieur [68-70], les revues de *Gökhan Gece* [18] et *I.B. Obot et al.* [21].

## VI. 2. Conditions expérimentales et computationnelles

### VI. 2. 1. Conditions computationnelles

Le logiciel Material studio 7.0 [71] a été utilisé à la fois pour les calculs chimiques quantiques et la simulations par dynamique moléculaire.

#### ➤ Calcul chimique quantique

Le module DMol<sup>3</sup> basé sur la théorie fonctionnelle de la densité (DFT) a été réalisé. La géométrie optimisée et divers paramètres de la chimie quantique tels que  $E_{\text{HOMO}}$ ,  $E_{\text{LUMO}}$ , le gap d'énergie ( $\Delta$ ) et les indices de Fukui ont été obtenus à l'aide de l'approximation du Gradient Généralisé (GGA) avec la fonctionnelle de Becke-LeeYang-Parr (BLYP).

#### ➤ Simulation par dynamique moléculaire

La simulation par dynamique moléculaire a été réalisée à l'aide du module de découverte et réalisée dans une boîte de simulation ( $24,82 \times 24,82 \times 31,76 \text{ \AA}$ ) avec des conditions aux limites périodiques. La boîte comprend une couche de Fe et une couche d'eau contenant l'inhibiteur étudié. La simulation a été réalisée à 298 K, ensemble canonique NVT ((i.e., N le nombre de particules, V le volume et T la température sont constants), avec un pas de temps de 1 fs et un temps de simulation de 50 ps. Plus de détails sur les simulations peuvent être trouvés

dans les références [17,72,73]. L'énergie d'interaction  $E_{\text{interaction}}$  entre la surface de Fe et la molécule d'inhibiteur et l'énergie de liaison ont été calculées en utilisant les équations suivantes [73].

$$\text{➤ } E_{\text{interaction}} = E_{\text{total}} - (E_{\text{(surface)}} + E_{\text{(inhibiteur)}}) \quad (1)$$

$$\text{➤ } E_{\text{binding}} = - E_{\text{(interaction)}} \quad (2)$$

Où  $E_{\text{total}}$  est définie comme l'énergie totale du système entier,  $E_{\text{(surface)}}$  est définie comme l'énergie totale de la surface de Fe et  $E_{\text{(inhibiteur)}}$  est l'énergie de la molécule d'inhibiteur adsorbée à la surface.

## VI. 2. 2. Conditions expérimentales

### VI. 2. 2. 1. Matériau

Le matériau utilisé pour cette étude est un acier au carbone de type **ASTM A283 Gr-C** dont la composition est détaillée dans le [tableau III. 13](#). Cet acier est employé dans des nombreux secteurs industriels tels que l'industrie pétrolière et pétrochimique pour la construction de réservoirs de stockage de grand volume.

**Tableau III. 13.** Composition chimique de l'acier A283 Gr-C

Elément	C	Mn	Si	P	S	Fe
%	0.23	0.85	0.4	0.024	0.030	Le reste

Les échantillons de l'essai gravimétrique sont coupés à l'aide d'une tronçonneuse à froid sous une forme rectangulaire de dimension (1×1×0.8 cm) et subissent avant chaque essai un prétraitement, qui consiste en un polissage mécanique aux papiers abrasifs en carbure de silicium de finesse en grains décroissantes (320, 600, 800, 1200 et 2000) sous jet d'eau suivi d'un rinçage à l'eau distillée et dégraissés à l'acétone puis séchés à l'air.

L'échantillon des essais électrochimiques (électrode de travail) coupé sous une forme carrée de dimension 1.0 cm × 1.0 cm, par la suite, raccordé à un fil conducteur puis enrobé dans une résine thermodurcissable dans un moule en plastique puis exposé à l'air ambiant pendant 02 heures pour permettre à la résine de se solidifier.

### VI. 2. 2. 2. Electrolyte

L'électrolyte est une solution d'acide chlorhydrique 1 M, obtenue par dilution, avec de l'eau distillée, de l'acide commercial concentré à 37%. (8.28 ml d'acide concentré dilués dans un litre d'eau distillée).

### VI. 2. 2. 3. Techniques expérimentales

Les essais électrochimiques sont réalisés à l'aide d'un montage électrochimique classique à trois électrodes, une cellule électrochimique, les potentiels sont donnés par rapport à une électrode de référence au calomel saturé (ECS). Une électrode en platine (utilisé comme électrode auxiliaire). L'acier A283 comme électrode de travail.

#### ➤ Essai Gravimétrique

Cette méthode permet de calculer l'erreur relative sur la perte de poids ( $\pm 2\%$ ). Les essais de perte de masse sont réalisés à la température  $25 \pm 1$  °C. Les dimensions des échantillons d'acier A283 sont de dimensions : 1.0 cm x 1.0 cm x 0.8 cm. Ces échantillons sont immergés dans HCl 1.0M, sans et avec addition de différentes concentrations de l'inhibiteur à différentes températures (25-55°C). L'efficacité inhibitrice est déterminée après 6 h d'immersion.

#### ➤ Les courbes de polarisation

Les courbes de polarisation  $E = f(I)$ , consiste à balayer un potentiel dans un domaine de potentiel varie de -100 à -700 mV par rapport au potentiel de corrosion avec une vitesse de balayage du potentiel de  $1 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ . Avant le tracé de ces courbes, l'électrode de travail est maintenue à son potentiel de corrosion (potentiel d'abandon) pendant 30 minutes.

#### ➤ Impédance électrochimique

Cette technique est basée sur la perturbation du système électrochimique autour de son point de fonctionnement ( $E_{\text{corr}}$ ,  $I_{\text{corr}}$ ). La perturbation a une amplitude assez faible 10 mV.

- La gamme de fréquence utilisée varie de 0.01 Hz à 100 kHz
- Le potentiel de mesure est le potentiel de corrosion.
- Le temps de stabilisation du potentiel de corrosion est de 1800 s.

#### ➤ La microscopie électronique à balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage (MEB) est la méthode la plus utilisée pour observer la topographie d'une surface nue, ou recouverte d'un produit d'inhibition.

L'analyse de la surface du l'acier a été réalisée après 2 heures d'immersion à 298 K dans HCl 1M en l'absence et en présence d'inhibiteur (45I) par un microscope électronique à balayage de type JSM-6115 (série n° MP12100084).

## V. Références

1. Ostovari, A., Hoseinieh, S., Peikari, M., Shadizadeh, S., and Hashemi, S. *Corrosion Science*, 2009, vol. 51, no. 9, pp. 1935-1949.
2. Bouklah, M., Benchat, N., Hammouti, B., Aouniti, A., and Kertit, S. *Materials Letters*, 2006, vol. 60, no. 15, pp. 1901-1905.
3. Lebrini, M., Robert, F., Vezin, H., and Roos, C. *Corrosion Science*, 2010, vol. 52, no. 10, pp. 3367-3376.
4. Eddy, N. O., Momoh-Yahaya, H., and Oguzie, E. E. *Journal of advanced research*, 2015, vol. 6, no. 2, pp. 203-217.
5. Hmamou, D. B., Salghi, R., Zarrouk, A., Zarrok, H., Touzani, R., Hammouti, B., and El Assyry, A. *Journal of environmental chemical engineering*, 2015, vol. 3, no. 3, pp. 2031-2041.
6. Chadli, R., Elazouzi, M., Khelladi, I., Elhourri, A., Elmsellem, H., Aouniti, A., Mulengi, J., and Hammouti, B. *Portugaliae Electrochimica Acta*, 2017, vol. 35, no. 2, pp. 65-80.
7. Ouchrif, A., Zegmout, M., Hammouti, B., El-Kadiri, S., and Ramdani, A. *Applied Surface Science*, 2005, vol. 252, no. 2, pp. 339-344.
8. Abdallah, M., and El-Naggar, M. *Materials chemistry and physics*, 2001, vol. 71, no. 3, pp. 291-298.
9. Ebenso, E. E., Isabirye, D. A., and Eddy, N. O. *International journal of molecular sciences*, 2010, vol. 11, no. 6, pp. 2473-2498.
10. Bouayed, M., Rabaa, H., Srhiri, A., Saillard, J.-Y., Bachir, A. B., and Le Beuze, A. *Corrosion Science*, 1998, vol. 41, no. 3, pp. 501-517.
11. Guo, L., Dong, W., and Zhang, S. *RSC advances*, 2014, vol. 4, no. 79, pp. 41956-41967.
12. Wang, W., Li, Z., Sun, Q., Du, A., Li, Y., Wang, J., Bi, S., and Li, P. *Corrosion Science*, 2012, vol. 61, pp. 101-110.
13. Khaled, K. *Electrochimica Acta*, 2008, vol. 53, no. 9, pp. 3484-3492.

14. Fukui, K., Yonezawa, T., and Shingu, H. *The Journal of Chemical Physics*, 1952, vol. 20, no. 4, pp. 722-725.
15. Tian, H., Li, W., Cao, K., and Hou, B. *Corrosion Science*, 2013, vol. 73, pp. 281-291.
16. Li, W., Hu, L., Zhang, S., and Hou, B. *corrosion science*, 2011, vol. 53, no. 2, pp. 735-745.
17. Mi, H., Xiao, G., and Chen, X. *Computational and Theoretical Chemistry*, 2015, vol. 1072, pp. 7-14.
18. Gece, G. *Corrosion science*, 2008, vol. 50, no. 11, pp. 2981-2992.
19. Lgaz, H., Bhat, K. S., Salghi, R., Jodeh, S., Algarra, M., Hammouti, B., Ali, I. H., and Essamri, A. *Journal of Molecular Liquids*, 2017, vol. 238, pp. 71-83.
20. Sastri, V., and Perumareddi, J. *Corrosion*, 1997, vol. 53, no. 8, pp. 617-622.
21. Obot, I., Macdonald, D., and Gasem, Z. *Corrosion Science*, 2015, vol. 99, pp. 1-30.
22. Pearson, R. G. *Journal of the American Chemical Society*, 1963, vol. 85, no. 22, pp. 3533-3539.
23. Lukovits, I., Kalman, E., and Zucchi, F. *Corrosion*, 2001, vol. 57, no. 1, pp. 3-8.
24. Yang, W., and Mortier, W. J. *Journal of the American Chemical Society*, 1986, vol. 108, no. 19, pp. 5708-5711.
25. Zeng, J., Zhang, J., and Gong, X. *Computational and Theoretical Chemistry*, 2011, vol. 963, no. 1, pp. 110-114.
26. Xu, B., Liu, Y., Yin, X., Yang, W., and Chen, Y. *Corrosion Science*, 2013, vol. 74, pp. 206-213.
27. Zarrok, H., Zarrouk, A., Hammouti, B., Salghi, R., Jama, C., and Bentiss, F. *Corrosion Science*, 2012, vol. 64, pp. 243-252.
28. Ouici, H., Tourabi, M., Benali, O., Selles, C., Jama, C., Zarrouk, A., and Bentiss, F. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2017, vol. 803, pp. 125-134.
29. Chetouani, A., Hammouti, B., Benhadda, T., and Daoudi, M. *Applied Surface Science*, 2005, vol. 249, no. 1-4, pp. 375-385.
30. Chetouani, A., Hammouti, B., Aouniti, A., Benchat, N., and Benhadda, T. *Progress in Organic Coatings*, 2002, vol. 45, no. 4, pp. 373-378.
31. Tebbji, K., Faska, N., Tounsi, A., Oudda, H., Benkaddour, M., and Hammouti, B. *Materials Chemistry and Physics*, 2007, vol. 106, no. 2-3, pp. 260-267.
32. Tourabi, M., Sahibed-Dine, A., Zarrouk, A., Obot, I., Hammouti, B., Bentiss, F., and Nahlé, A. *Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces*, 2017, vol. 53, no. 3, pp. 548-559.
33. El Aoufir, Y., El Bakri, Y., Lgaz, H., Zarrouk, A., Salghi, R., Warad, I., Ramli, Y., Guenbour, A., Essassi, E., and Oudda, H. *J Mater Environ Sci*, 2017, vol. 8, pp. 3290-3302.
34. Behpour, M., Ghoreishi, S., Soltani, N., Salavati-Niasari, M., Hamadani, M., and Gandomi, A. *Corrosion Science*, 2008, vol. 50, no. 8, pp. 2172-2181.
35. Hassan, H. H. *Electrochimica Acta*, 2007, vol. 53, no. 4, pp. 1722-1730.
36. Bayol, E., Kayakırlmaz, K., and Erbil, M. *Materials Chemistry and Physics*, 2007, vol. 104, no. 1, pp. 74-82.
37. Ammar, I., and El Khorafi, F. *Materials and Corrosion*, 1973, vol. 24, no. 8, pp. 702-707.

38. Obot, I., and Obi-Egbedi, N. *Corrosion Science*, 2010, vol. 52, no. 1, pp. 198-204.
39. Behpour, M., Ghoreishi, S., Soltani, N., and Salavati-Niasari, M. *Corrosion Science*, 2009, vol. 51, no. 5, pp. 1073-1082.
40. Solmaz, R. *Corrosion Science*, 2014, vol. 79, pp. 169-176.
41. Kharbach, Y., Haoudi, A., Skalli, M., Kandri Rodi, Y., Aouniti, A., Hammouti, B., Senhaji, O., and Zarrouk, A. *Journal of Materials and Environment Science*, 2015, vol. 6, no. 10, pp. 2906-2916.
42. Xu, B., Gong, W., Zhang, K., Yang, W., Liu, Y., Yin, X., Shi, H., and Chen, Y. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 2015, vol. 51, pp. 193-200.
43. Li, C.-c., Guo, X.-y., Shen, S., Song, P., Xu, T., Wen, Y., and Yang, H.-F. *Corrosion Science*, 2014, vol. 83, pp. 147-154.
44. Aljourani, J., Raeissi, K., and Golozar, M. *Corrosion science*, 2009, vol. 51, no. 8, pp. 1836-1843.
45. Tawfik, S. M. *Journal of Molecular Liquids*, 2015, vol. 207, pp. 185-194.
46. Verma, C., Quraishi, M., and Singh, A. *Journal of Molecular Liquids*, 2015, vol. 212, pp. 804-812.
47. Yurt, A., Ulutas, S., and Dal, H. *Applied Surface Science*, 2006, vol. 253, no. 2, pp. 919-925.
48. Benyaich, A., Roche, M., Pagetti, J., and Troquet, M. *Matériaux & Techniques*, 1988, vol. 76, no. 11-12, pp. 35-38.
49. Yurt, A., Ulutas, S., and Dal, H. *Appl. Surf. Sci.*, 2006, vol. 253-2, pp. 919-925.
50. Zhang, J., Gong, X., Yu, H., and Du, M. *Corrosion Science*, 2011, vol. 53, no. 10, pp. 3324-3330.
51. El-Lateef, H. M. A., Abu-Dief, A. M., Abdel-Rahman, L. H., Sañudo, E. C., and Aliaga-Alcalde, N. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2015, vol. 743, pp. 120-133.
52. Tang, Y., Zhang, F., Hu, S., Cao, Z., Wu, Z., and Jing, W. *Corrosion science*, 2013, vol. 74, pp. 271-282.
53. Mert, B. D., and Yazıcı, B. *Materials Chemistry and Physics*, 2011, vol. 125, no. 3, pp. 370-376.
54. Ansari, K., Quraishi, M., and Singh, A. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2015, vol. 25, pp. 89-98.
55. Macdonald, J., Johnson, W., and Macdonald, J. *John Wiley & Sons, New York*, 1987.
56. Torres, V., Rayol, V., Magalhães, M., Viana, G., Aguiar, L., Machado, S., Orofino, H., and D'Elia, E. *Corrosion Science*, 2014, vol. 79, pp. 108-118.
57. Mourya, P., Banerjee, S., and Singh, M. *Corrosion Science*, 2014, vol. 85, pp. 352-363.
58. Deng, S., Li, X., and Xie, X. *Corrosion Science*, 2014, vol. 80, pp. 276-289.
59. El-Meksoud, S. A., El-Desoky, A., El-Sonbati, A., Belal, A., and El-Boz, R.
60. Ahamad, I., Prasad, R., and Quraishi, M. *Corrosion Science*, 2010, vol. 52, no. 4, pp. 1472-1481.
61. Benahmed, M., Selatnia, I., Achouri, A., Laouer, H., Gherraf, N., and Akkal, S. *Transactions of the Indian Institute of Metals*, 2015, vol. 68, no. 3, pp. 393-401.
62. Nnaji, N. J., Ujam, O. T., Ibisi, N. E., Ani, J. U., Onuegbu, T. O., Olasunkanmi, L. O., and Ebenso, E. E. *Journal of Molecular Liquids*, 2017, vol. 230, pp. 652-661.

63. Rossiter, B. W., Baetzold, R. C., and Hamilton, J. F. *Physical methods of chemistry*. John Wiley & Sons, 1986
64. Din-Stirbu, E. L. *Comportement à la corrosion des alliages d'aluminium utilisés dans l'industrie automobile pour la fabrication de radiateur de chauffage*, Lyon, INSA, 2005.
65. Bedioui, F. *Techniques de l'ingénieur. Analyse et caractérisation*, 1999, vol. 3, no. P2126, pp. P2126-2121.
66. Franger, S. *Synthèse, caractérisation et étude des propriétés électrochimiques de nouveaux oxydes de manganèse pour électrodes positives d'accumulateurs au lithium* 2001.
67. Kelly, R. G., Scully, J. R., Shoesmith, D., and Buchheit, R. G. *Electrochemical techniques in corrosion science and engineering*. CRC Press, 2002
68. Durand, G. *Techniques de l'ingénieur. Analyse et caractérisation*, 1983, vol. 4, no. P2115.
69. Bedioui, F. *Techniques de l'ingénieur. Analyse et caractérisation*, 1999, vol. 3, pp. 1-21.
70. Gabrielli, C. *Techniques de l'ingénieur. Corrosion vieillissement*, 1998, no. P2210.
71. *Materials Studio*. Revision 7.0 Ed., San Diego, USA, Accelrys Inc, 2013 pp.
72. Xie, S.-W., Liu, Z., Han, G.-C., Li, W., Liu, J., and Chen, Z. *Computational and Theoretical Chemistry*, 2015, vol. 1063, pp. 50-62.
73. Madkour, L. H., Kaya, S., Kaya, C., and Guo, L. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 2016, vol. 68, pp. 461-480.

# *Conclusion générale*

*L'Histoire est le produit le plus dangereux  
que la chimie de l'intellect ait élaboré.  
Paul Valéry*

## Conclusion et perspectives

Ce travail s'inscrit dans les recherches en chimie des Matériaux et environnement, dont, notre axe est destiné à l'élaboration des hétérocycles azotés, afin d'étudier leur activité biologique et inhibitrice de corrosion.

**Les résultats obtenus** ont été présentés en trois chapitres :

Le premier chapitre montre la synthèse de quelques dérivés pyrazoliniques par la cycloaddition d'hydrazine monohydrate aux cétones  $\alpha,\beta$ -insaturées dans deux milieux : éthanol et acide formique. L'accès à ces composés a été réalisé sous des conditions précises avec de bons rendements.

Les structures des produits obtenus ont été élucidées par les méthodes spectroscopiques usuelles telles que, la RMN du proton et du carbone 13, l'infrarouge (IR), Ultraviolet (UV).

Le deuxième chapitre rapporte les résultats issus de l'évaluation de l'activité biologique des dérivés pyrazoliniques dont Huit produits ont été soumis à une évaluation de tests bactériologique et antioxydant et deux ont été évalués par leur activité inhibitrice des enzymes dont ;

- Deux entre les sept composés testés ont montré une très forte activité vis-à-vis les souches *P.aeruginosa* et *S. Aureus* et trois montrent une activité antioxydante très intéressante.
- Les deux composés testés pour l'activité inhibitrice des enzymes ont montré une très bonne activité par rapport au standard.

Afin d'évaluer et caractériser l'efficacité inhibitrice des pyrazolines, nous avons étudié théoriquement et expérimentalement, dans le dernier chapitre, l'effet inhibiteur de certains dérivés pyrazoliniques synthétisés où on peut constater d'après les résultats obtenus que ces composés constituent un moyen de lutte important contre la corrosion des métaux et des alliages. L'originalité de cette méthode provient du fait que le traitement anticorrosion ne se fait pas sur le métal lui-même, mais par l'intermédiaire du milieu corrosif. Les molécules inhibitrices testées peuvent agir suivant différents mécanismes, leur conférant, ainsi, des performances d'inhibition en fonction du milieu d'étude.

## Perspectives

Comme perspectives, nous envisagerons de faire les travaux suivants:

- Les dérivés pyrazoliniques synthétisés peuvent subir des réactions d'alkylation, d'addition pour préparer comme exemple des nucléosides correspondants par le greffage des sucres protégés sur l'azote du noyau du pyrazoline.
- Ce travail peut être complété par une étude toxicologique, et d'autres évaluations pharmacologiques *in Vitro* et *in Vivo*.
- L'étude du pouvoir inhibiteur de cette famille de produits dans d'autres milieux agressifs, alcalins et neutres ainsi que sur d'autres métaux tels que le cuivre, l'aluminium ...
- La caractérisation de la surface des métaux par d'autres méthodes comme la spectroscopie des photoélectrons XPS (X-Ray Photoelectron Spectroscopy).
- Des essais de complexation. Et .....ect.

## Résumé

Le travail présenté concerne la synthèse, l'évaluation biologique et l'efficacité inhibitrice de corrosion de systèmes hétérocycliques dérivés de la pyrazoline. Ainsi, dans un premier temps, nous avons synthétisé quelques dérivés pyrazoliniques à partir de la cycloaddition d'hydrazine monohydrate aux cétones  $\alpha,\beta$ -insaturées dans deux différents milieux : éthanol et acide formique. Ensuite, nous nous sommes intéressés à l'évaluation de l'activité biologique de quelques pyrazolines synthétisées. Les résultats obtenus se sont révélés être intéressants pour certains dérivés. Enfin, nous avons étudié l'efficacité inhibitrice de corrosion de quelques pyrazolines préparées. Les résultats obtenus montrent que tous composés testés sont de bons inhibiteurs de corrosion.

**Mots clés :** Synthèse, dérivé pyrazolinique, Activité biologique, Corrosion.

## Abstract

The work we present is carried about the synthesis, reactivity and biological evaluation and corrosion inhibitory efficacy of heterocyclic systems derived from pyrazoline. Thus, initially, we have synthesized some pyrazoline derivatives from cycloaddition of hydrazine monohydrate to  $\alpha, \beta$ -unsaturated ketones in two different media: ethanol and formic acid. In a second time, we were interested in the evaluation of the biological activity of some synthesized pyrazolines. The results obtained have proved to be of interest for certain derivatives. Finally, we studied the inhibitory corrosion efficiency of some pyrazolines. The results obtained show that all the tested compounds are good corrosion inhibitors.

**Keywords:** Synthesis, pyrazoline derivative, biological activity, Corrosion

## المخلص

يتمحور العمل المقدم حول التوليف والتقييم البيولوجي والكفاءة المثبطة للتآكل لبعض مشتقات البيرازولين، في البداية، قمنا بتوليف بعض مشتقات البيرازولين من خلال تفاعل الكيتونات  $\beta,\alpha$  غير مشبعة مع الهيدرازين في وسطين مختلفين: الإيثانول وحمض الفورميك. ثم ، قمنا بتقييم النشاط البيولوجي لبعض البيرازولين التي تم توليفها. أثبتت النتائج التي تم الحصول عليها أن لبعض المشتقات البيرازولين تأثير مضادا للبكتيريا و الاكسدة بالإضافة الى تأثيرها المثبط لبعض الانزيمات. وأخيرا ، درسنا كفاءة التآكل المثبطة لبعض البيرازولين. تظهر النتائج التي تم الحصول عليها أن هذه البيرازولين هي مثبطات جيدة للتآكل.

**الكلمات المفتاحية:** توليف , مشتقات البيرازولين , أنشطة بيولوجية , تآكل.