

**Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche
Scientifique
Université Ferhat Abbas Sétif -1
UFAS (Algérie)**

THÈSE

Présentée à la Faculté de Technologie
Département de Génie des Procédés

Pour l'obtention du diplôme de

DOCTORAT EN SCIENCES

Option: Génie Électrochimique

Par

Dehbi Ouarda

Thème

Synthèse d'une β -dicétone et de pyrazolones différemment substitués et de leurs complexes en vue d'application dans la protection contre la corrosion des aciers destinés à la construction.

Soutenue le : 13 / 06 / 2019

Devant le jury composé de :

NAMOUNE Farid	Professeur	Univ. F. Abbas Sétif-1	Président
KERAGHEL Saida	Professeur	Univ. F. Abbas Sétif-1	Directrice de la thèse
DJEDOUANI Amel	Professeur	Univ. E.N.S. Constantine	Examinatrice
BELGHICHE Robila	Professeur	Univ. M.Badji. Annaba	Examinatrice
MOKRANI Cheikh	M.C.A	Univ. M. Boudiaf. M'sila	Examineur

Je dédie ce travail à mes parents.

A la mémoire de ma sœur.

A mes frères et mes sœurs.

A mon mari et mes enfants.

A mon oncle et ma belle-mère.

A mes belles sœurs et mon beau-frère.

A toute ma famille, et toutes mes amies

Remerciements

Je tiens à exprimer tout d'abord mes profondes gratitude envers ALLAH qui a bien voulu me donner la force pour effectuer ce présent travail.

Le travail a été réalisé au Laboratoire d'Électrochimie, d'Ingénierie Moléculaire et de Catalyse Redox (LEIMCR), Faculté de Technologie, Département de Génie des Procédés de l'Université Ferhat Abbas Sétif-1. Je tiens à adresser mes vifs remerciements et ma profonde gratitude à la directrice M^{me} BENGHANEM Fatiha pour la confiance qu'elle m'a témoignée en m'accueillant dans son laboratoire et surtout pour l'aide permanent qu'elle m'a donné durant la réalisation de ce travail.

Je tiens aussi à remercier infiniment, M^{me}. KERAGHEL Saida professeur à l'université Ferhat Abbas Setif-1 d'avoir accepté de diriger ce travail et de lui avoir consacré une partie de son temps précieux et aussi pour ses conseils et ses encouragements.

Je remercie Monsieur NAAMOUNE Farid professeur à l'université Ferhat Abbas de Sétif-1 d'avoir accepté de juger mon travail et de présider ce jury. Qu'il sache que je suis très honorée. Je le remercie vivement.

J'adresse mes sincères remerciements à M^{me} DJEDOUANI Amel professeur à l'E.N.S. de Constantine pour avoir consacré une partie de son temps précieux pour examiner mon travail et participer au jury.

Je voudrai exprimer mes vifs remerciements et toute ma gratitude à M^{me} BELGHICHE Robila de l'université d'Annaba pour avoir accepté de juger mon travail.

De même je ne saurai oublier de remercier Monsieur MOKRANI Cheikh de l'université de M'Sila pour avoir accepté de participer au jury et d'examiner mon travail.

Merci enfin à toutes les personnes que j'ai rencontrées au laboratoire LEIMCR et à toutes les personnes extérieures du laboratoire qui m'ont aidé directement et indirectement.

Je ne saurais oublier de remercier vivement ma famille qui a été présente dans tous les moments difficiles.

Ouarda

Abréviations

LEIMCR :laboratoire d'électrochimie d'ingénierie, moléculaire et catalyse redox

HPMBP: phényl-1-méthyl-3-benzoyl-4pyrazolone-5

HPMAP: phényl-1-méthyl-3-acyl-pyrazolone-5

H₂PMP: 3-méthyl-1-phényl-pyrazolone-5

B₂: 4-[(3-naphtol amino) phenyl methylene]-5methyl-→2phenyl-pyrazol-3-one

B₃: 4-[(3-hydroxy phenyl amino) phenyl methylene]-5methyl-→2phenyl-pyrazol-3-one

B₄: 4-[(phenyl amino) phenyl methylene]-5methyl-2phenyl-pyrazol-3-one

B₆: 4-[(2-hydroxy phenyl amino) phenyl methylene]-5methyl-→2phenyl-pyrazol-3-one

PMPP-SH: 1-phenyl-3-methyl-4- (salicylaldehydrazone)-propenylidene-5-pyrazolone

PMPePSHZ: 1-phenyl-3-methyl-4-(salicylidenehydrazide)-phenylethylene-pyrazolone-5

Hmpca: 5-méthylpyrazole-3-carboxylique

DPPH :1, 1-diphényl-2-picryl-hydrazyle

mphpp-semH: N- (3'-méthyl-1'-phényl-4'-propionylidène-2'-pyrazolin-5'one) -semicarbazone

mphpp-aapH: N- (3-Méthyl-1-phényl-4-propionylidène-2-pyrazoline-5-one)4aminoantipyrine

dha-aapH: N- (4-acétylidène-3-méthyl-1-phényl-2-pyrazoline-5-one) -4-aminoantipyrine

MTM: 1,5-diméthyl-3-oxo-2-phenylpyrazol-4-yl)- ethylamino] methanesulfonic acide]

AA :1,5-diméthyl-2-phenylpyrazol-3-one)

4AA: 4-aminoantipyrine (4-amino-1,5-diméthyl-2-phenylpyrazol-3-one)

MAA: 4-méthyl-aminoantipyrine

DMAA: 4-diméthyl-aminoantipyrine ou (4-(diméthylamino)-1,5- diméthyl-2-phenylpyrazol-3-one

PANI-CSA: polyaniline-camphorsulfonate

HPMC: hydroxypropyl methylcellulose

HPMCP: hydroxypropyl methylcellulose phthalate

HPMCAS: hydroxypropyl methylcellulose acetate succinate

TETA: triéthylentetramine

Bu₄NPF₆: tétrabutylammonium hexafluorophosphate

DMEA: N, N-diméthylaminoéthanol

EDTA-Na₂: éthylènediamine tétra acétique disodique

PGAZ : Poly (glycérol azealate)

MPOD : 4- (1- (9-oxodécanoate de 4-méthoxyphényl) cyclohexyl) phényle

DMEA: N, N'-Diméthylaminoéthanol

TBA-B: bromure de tétrabutylammonium

TMA-C: tétraméthylammonium chlorure

Abréviations

HF: acide fluorhydrique

AN: acétonitrile

DMSO: diméthylsulfoxyde

DMF: diméthylformamide

BIEM : technique réhabilitation électromagnétique bidirectionnelle

ECE : extraction électrochimique des chlorures

MD: simulation de la dynamique moléculaire

T_F :point de fusion normal

DRX : Diffraction des rayons X

VC: Voltampérométrie cyclique

CCM: Chromatographie sur couche mince

IR: Spectroscopie infrarouge

DFT : Théorie de densité fonctionnelle

λ : Longueur d'onde de la radiation.

ν : Fréquence de la radiation

c : Vitesse de la lumière.

h : constante de Planck.

ε : coefficient d'absorbance.

I : Intensité de la radiation après absorption.

I_0 : Intensité de la radiation avant absorption.

C : Concentration de la solution.

d_{sub} : Distance parcourue par le composé

d_{sol} : Distance parcourue par l'éluant

E_i : potentiel initial

v : vitesse de balayage

t : temps

I_p : Courant du pic

I_{pa} , I_{pc} : Courants de pic anodique et cathodique

E_{pa} , E_{pc} : Potentiels de pic anodique et cathodique

$E_{pa/2}$, $E_{pc/2}$: Les potentiels à mi-hauteur des pics anodiques et cathodiques

n : Nombre d'électrons,

A : Aire de l'électrode

C_{ox} : Concentration de l'espèce électroactive

Abréviations

D_{ox} : Coefficient de diffusion de l'espèce électroactive

F: Faraday = 96500

v_a : vitesse d'oxydation

v_c : vitesse de réduction

α : coefficient de transfert de charge

η : la surtension ($\eta = E - E_{rev}$)

β_a et β_c : les coefficients de Tafel anodique et cathodique

e_{corr} : potentiel de corrosion,

α : coefficients de transfert anodique du couple redox (M/M^{n+})

β : coefficients de transfert cathodique du couple redox

τ_{inh} (%): Le taux d'inhibition

i_{corr} : Courant de corrosion en absence d'inhibiteur

i'_{corr} : Courant de corrosion en présence d'inhibiteur

φ : angle de phase.

ω : la pulsation, ($\omega = 2\pi f$).

ET: électrode de travail

EA: électrode auxiliaire

ER: électrode de référence

R_f : Rapport frontal

ECS: électrode de référence au calomel saturé

R_p : résistances de polarisation en présence de l'inhibiteur.

R_p° : résistances de polarisation en absence de l'inhibiteur.

Cdl : Capacité de la double couche.

Cinh: Concentration en inhibiteur.

CP : Protection cathodique.

E_a : Energie d'activation.

E_{ainh} : Energie d'activation en présence de l'inhibiteur.

E_{corr} : Potentiel de corrosion.

EI(%): Efficacité Inhibitrice.

E_{inh} : Energie de la molécule de l'inhibiteur libre.

E_{inter} : Energie d'interaction.

$E_{liaison}$: Energie de liaison.

h : constante de Planck.

Abréviations

HOMO : Orbitale moléculaire occupée la plus élevée

LUMO : Orbitale moléculaire inoccupée la plus basse.

MEP : Potentiel électrostatique moléculaire.

SIE : Spectroscopie d'impédance électrochimique.

T : Température.

UV-Vis : Spectrophotométrie Ultra-Violet-Visible.

ΔN : Fraction d'électrons transférés.

μ : Moment dipolaire

χ : Électronégativité.

η : Dureté globale.

σ : Mollesse.

θ : Taux de recouvrement de la surface

Liste des figures:

Chapitre I

Figure (I-1): Evolution de la composition de la phase interstitielle aqueuse [107].	33
Figure (I-2): Processus de corrosion dans le béton	34
Figure (I-3): Principe de la protection cathodique des armatures dans le béton aérien	42

Chapitre II

Figure (II-1): Caractéristiques électrochimiques d'un voltampérogramme cyclique	68
Figure (II-2): Présentation des droites de Tafel	73
Figure (II-3) : Principe général de la spectroscopie d'impédance électrochimique	75
Figure (II-4) : Schéma de fonctionnement de la SIE représentant la perturbation sinusoïdale en potentiel et sa réponse en courant	76
Figure (II-5): Diagramme d'impédance pour un système électrochimique équivalent au circuit de Randels	76
Figure (II-6): Circuit équivalente d'une cellule électrochimique	77
Figure (II-7): Dispositif expérimental pour l'étude électrochimique	79

Chapitre III

Figure (III-1): Spectre de masse du ligand B ₃	87
Figure (III-2): Spectre de masse du complexe C ₁	87
Figure (III-3): Spectres UV-Vis de HPMBP, B ₃ et B ₄	88
Figure (III-4): (a) Structure moléculaire illustrée par ORTEP (b) Mercury de HPMBP	89
Figure (III-5) : Maille élémentaire de HPMBP	92
Figure (III-6): Liaisons d'hydrogène (O—H...O) et O—H ...O présentes dans le cristal HPMBP	92
Figure (III-7): Vue sur différents plans de l'empilement de la structure de HPMBP selon la direction b (010) et c (001)	93
Figure (III-8): (a) Structure moléculaire tracé par ORTEP (b) Unité asymétrique de B ₂	94
Figure (III-9): Maille élémentaire de B ₂	95
Figure (III-10): Liaison hydrogène présentes dans le cristal B ₂	97
Figure (III-11): Vue selon la direction (100) de l'empilement des molécules dans le réseau de B ₂	98
Figure (III-12): (a) Structure moléculaire tracé par ORTEP (b) Unité asymétrique de B ₃	98
Figure (III-13): Maille élémentaire de B ₃	99
Figure (III-14): Liaisons hydrogène intra et intermoléculaires reliant les molécules de B ₃	101
Figure (III-15): Vue sur la direction c (001) de l'empilement de la structure du B ₃	101

Liste des figures:

Figure (III-16) : Structure moléculaire (a) et unité asymétrique (b) de B ₄	102
Figure (III-17): Maille élémentaire de B ₄	102
Figure (III-18): Liaisons hydrogène intramoléculaire du B ₄	104
Figure (III-19): Vue de l'empilement de la structure du ligand B ₄ sur le plan c (001)	104
Figure (III-20): Structure moléculaire (a) et unité asymétrique (b) de B ₆	105
Figure (III-21): Maille élémentaire de B ₆	106
Figure (III-22): Liaisons hydrogène intra et intermoléculaires reliant les molécules de B ₆	107
Figure (III-23): Vue sur différents plans de l'empilement de la structure du ligand B ₆ : Plan a (100), Plan b (010) et Plan c (001)	107
Figure (III-24): Structure moléculaire (a) et unité asymétrique (b) du complexe d'uranyle	109
Figure (III-25): Maille cristallographique du complexe d'uranyle	109
Figure (III-26): Liaisons hydrogène intra et intermoléculaires dans le complexe d'uranyle	110
Chapitre VI	
Figure (IV-1): Domaine d'inactivité du DMF+10 ⁻¹ M en Bu ₄ NPF ₆ sur Pt, v =100mV/s	112
Figure (IV-2): Voltamogrammes cycliques de HPMBP (10 ⁻³ M) sur Pt dans [DMF+(Bu ₄ NPF ₆) 0.1M], v = 50mV/s	113
Figure (IV-3): Voltamogrammes cycliques de HPMBP (10 ⁻³ M) sur Pt dans [DMF+(Bu ₄ NPF ₆) 0.1M], v = 50mV/s et v = 100mV/s	113
Figure (IV-4): $i_{pa}=f(v^{1/2})$ et $E_{pa}=f(\log v)$ de HPMBP (5.10 ⁻³ M) dans [DMF+(Bu ₄ NPF ₆) 0.1M].	114
Figure (IV-5): Représentation graphique des fonctions $i_{pc}=f(v^{1/2})$ et $E_{pc}=f(\log v)$ du ligand HPMBP (5.10 ⁻³ M) dans DMF	115
Figure (IV-6): Voltamogrammes cycliques de HPMBP en fonction de la concentration dans [DMF+(Bu ₄ NPF ₆) 0.1M] à v = 100mV/S.	115
Figure (IV-7): $i_{pc}=f(C)$ et $E_{pc}=f(C)$ correspondant au ligand HPMBP dans DMF	116
Figure (IV-8): Voltamogramme cyclique de B ₃ (5 10 ⁻³ M) sur Pt dans [DMF+(Bu ₄ NPF ₆) 0.1M] à v = 100mV/S	116
Figure (IV-9): Evolution des pics d'oxydation du ligand B ₃ (10 ⁻³ M) en fonction de la vitesse de balayage	117
Figure (IV-10): $i_{pa}=f(v^{1/2})$ et $E_{pa}=f(\log v)$ de B ₃ (10 ⁻³ M) dans [DMF+(Bu ₄ NPF ₆) 0.1M]	117
Figure (IV-11): $i_{pc}=f(v^{1/2})$ et $E_{pc}=f(\log v)$ de B ₃ (10 ⁻³ M) dans [DMF+(Bu ₄ NPF ₆) 0.1M]	118

Liste des figures:

Figure (IV-12): Voltamogramme cyclique du ligand B ₄ (10 ⁻³ M) sur Pt dans [DMF+(Bu ₄ NPF ₆) 0.1M] à v =100mV/s	119
Figure (IV-13): $i_{pa}=f(v^{1/2})$ et $E_{pa}=f(\log v)$ de B ₄ (2.10 ⁻⁴ M)	119
Figure (IV-14) : Domaine d'inactivité du milieu AN+ 10 ⁻¹ M en Bu ₄ NPF ₆ sur Pt à v =100mV/s	120
Figure (IV-15): Voltamogramme cyclique de HPMBP (5.10 ⁻³ M) sur Pt dans [AN + 0,1 M Bu ₄ NPF ₆] à v = 100 mV/s	120
Figure (IV-16): Evolution des pics d'oxydation de HBMBP (510 ⁻³ M) dans [AN + 0,1 M Bu ₄ NPF ₆] en fonction de la vitesse de balayage	121
Figure (IV-17): $i_{pa}=f(v^{1/2})$ et $E_{pa}=f(\log v)$ pour HPMBP (5 10 ⁻³ M)	121
Figure (IV-18): $i_{pa}=f(c)$ correspondant au ligand HPMBP dans	122
Figure (IV-19) : $E_{pa}=f(c)$ de HPMBP dans [AN + 0,1 M Bu ₄ NPF ₆].	123
Figure (IV-20): Evolution du pic de réduction de HPMBP (5 10 ⁻³ M) sur Pt dans [AN + 0,1 M Bu ₄ NPF ₆] en fonction de la vitesse de balayage	123
Figure (IV-21): $i_{pc}=f(v^{1/2})$ et $E_{pc}=f(\log v)$ pour le ligand HPMBP (5 10 ⁻³ M)	124
Figure (IV-22): $i_{pc}=f(c)$ et $E_{pc}=f(c)$ de HPMBP dans [AN + 0,1 M Bu ₄ NPF ₆]	124
Figure (IV-23): Voltamogramme cyclique du ligand B ₃ (10 ⁻³ M) dans [AN + 0,1 M Bu ₄ NPF ₆] à v = 100 mV/s	125
Figure (IV-24): Evolution du pic d'oxydation de B ₃ (10 ⁻³ M) dans [AN + 0,1 M Bu ₄ NPF ₆] en fonction de la vitesse de balayage	125
Figure (IV-25): $i_{pa}=f(v^{1/2})$ et $E_{pa}=f(\log v)$ de B ₃ (10 ⁻³ M) dans [AN + 0,1 M Bu ₄ NPF ₆]	126
Figure (IV-26): $i_{pc}=f(c)$ et $E_{pc}=f(c)$ de B ₃ dans [AN + 0,1 M Bu ₄ NPF ₆]	126
Figure (IV-27): Voltamogramme cyclique de B ₄ (10 ⁻³ M) sur Pt dans [AN + 0,1 M Bu ₄ NPF ₆] à v = 100 mV/s.	127
Figure (IV-28): $i_{pa}=f(v^{1/2})$ et $E_{pa}=f(\log v)$ de B ₄ à différentes concentrations dans [AN + 0,1 M Bu ₄ NPF ₆].	127
Figure (IV-29) : Voltamogrammes cycliques de HPMBP (5.10 ⁻⁴ M) sur Pt à v = 100 mV/s	128
Figure (IV-30): Voltamogrammes cycliques de B ₃ (10 ⁻³ M) et (2.10 ⁻⁴ M) sur Pt dans [(AN ou DMF) + 0,1 M Bu ₄ NPF ₆] à v = 100 mV/s	129
Figure (IV-31): Voltamogrammes cycliques de B ₄ (2.10 ⁻⁴ M) sur Pt dans [(AN ou DMF) + 0,1 M Bu ₄ NPF ₆] à v = 100 mV/s	129
ChapitreV	
Figure (V-1): Diagrammes de Nyquist de l'acier F10 obtenues en absence et en présence de différentes concentrations en HPMBP	133
Figure (V-2): Diagrammes de Nyquist de l'acier F10 en fonction de la température (a) en absence et (b) en présence de HPMBP (10 ⁻⁴ M)	134

Liste des figures:

Figure (V-3): Evolution de la résistance de polarisation en fonction de la température	135
Figure (V-4): Courbes de Tafel de l'acier F10 obtenues en absence et en présence de différentes concentrations en HPMBP	135
Figure (V-5): Isotherme d'adsorption de (a) Langmuir , (b) Temkin et (c) Frumkin de l'inhibiteur à température ambiante	138
Figure (V-6): Droites de Tafel de l'acier F10 en fonction de la température en absence (a) et en présence (b) de HPMBP	139
Figure (V-7): $\ln i_{\text{corr}} = f(1/T)$ (a) et $\ln i_{\text{corr}}/T = f(1/T)$ (b) en absence et en présence de HPMBP à une concentration de 10^{-4}M	140
Figure (V-8): Diagrammes de Nyquist de l'acier F10 obtenues en absence et en présence de différentes concentrations B_3	142
Figure (V-9): Diagrammes de Nyquist (a) en absence et (b) en présence de 10^{-3}M du B_3 en fonction de la température	142
Figure (V-10): Courbes de Tafel obtenues en absence et en présence de différentes concentrations de B_3	143
Figure (V-11): Isothermes d'adsorption de Langmuir (a), de Temkin (b) et de Frumkin (c) en absence et en présence de différentes concentrations de B_3 à température ambiante	145
Figure (V-12): Droites de Tafel de l'acier F10 (a) en absence et (b) en présence de 10^{-3}M du ligand B_3 en fonction de la température	146
Figure (V-13): $\ln i_{\text{corr}} = f(1/T)$ et $\ln (i/T) = f(1/T)$ en absence et en présence de 10^{-3}M de B_3	147
Figure (V-14): Structure optimisée et distribution de la densité de l'orbitale moléculaire frontière (HOMO et LUMO) de HPMBP donnée par B3LYP / 6-31G (dp)	151
Figure (V-15): Cartographie MEP de HPMBP (a) Vue de face et (b) Vue arrière	152
Figure V-16: Charges atomiques de Mulliken calculées pour le HPMBP	152
Figure (V-17): Structures optimisées de B_3 , B_6 , B_4 et B_2 donnée par B3LYP / 6-31G (dp)	154
Figure (V-18): Distribution de la densité de l'orbitale moléculaire à la frontière (HOMO et LUMO) de B_3 , B_6 , B_4 , B_2 donnée par B3LYP / 6-31G (dp)	155
Figure (V-19): Cartographie MEP de B_3 , B_6 , B_4 , B_2 (a) Vue de face et (b) Vue arrière	156
Figure (V-20): Densités des charges de Mulliken de B_3 , B_6 , B_4 , B_2 donnée par B3LYP / 6-31G (dp)	158

Liste des schémas

Chapitre I

Schéma (I-1): l'équilibre céto-énolique caractérisant les β -dicétones	4
Schéma(I-2): Formes de la pyrazoline.	5
Schéma (I-3): Les structures fondamentales du 1- Phényl-5-Pyrazolone.	5
Schéma(I-4): Structure du 4-Acyl-5- Pyrazolones.	6
Schéma(I-5): Numérotation adoptée pour le cycle pyrazolone	6
Schéma (I-6): Synthèse des acylpyrazolones [27-29].	6
Schéma (I-7): Structure du phényl-1-méthyl-3-benzoyl-4pyrazolone-5 (HPMBP) $R_1=R$ =phényl, R_3 =méthyl	6
Schéma (I-8): Formes tautomères de HPMAP (phényl-1-méthyl-3-acyl-pyrazolone-5) R_1 = phényl, R =acyl R_3 = méthyl	7
Schéma(I-9): Modes de coordination pour le 4-acyl-5-pyrazolone[26]	8
Schéma(I-10): Chemin réactionnel de formation d'une base de Schiff[66]	9
Schéma(I-11): Mécanismes de formation des bases Schiff dans un milieu acide	9
Schéma (I-12): Différents types des ligands bases de Schiff dérivées de pyrazolones	10
Schéma (I-13): Structures tautomères des bases de Schiff du 4-acylpyrazolone avec les amines aliphatiques (NH_2 -alkyl) [70]	11
Schéma (I-14): Structures tautomères de la base de Schiff 5-méthyl-2-phényl-4-[phényl-(4- phénylthiazol-2-ylamino)-méthylène]-2,4-dihydro-pyrazol-3-on[72]	11
Schéma (I-15): Structures tautomères de la base de Schiff N-(1Phényl-3-méthyl-4-benzal- pyrazolone-5)-furoic hydrazide[71]	12
Schéma (I-16): Structures tautomères de la base de Schiff 1-phényl-3-méthyl-4-benzal- pyrazolone-5) de N'hydrazine salicylidene [73]	12
Schéma (I-17): Structure du 1- phényl-3-méthyl-4- (salicylaldehyde hydrazone)- propénylidene-5-pyrazolone(PMPP-SH)	14
Schéma (I-18): Structure du 1-phenyl-3-méthyl-4-(salicylidenehydrazide)-phényléthylène- pyrazolone-5 (PMPePSHZ)	14
Schéma (I-19): Structures des bases de Schiff (1,3-diphényl-4-(3-fluorophényl)-5- hydroxypyrazole (4-méthylthiosemicarbazone)) et le (1,3-diphényl4-(3- fluorophényl)-5-hydroxypyrazole (4-éthylthiosemicarbazone)) [77].	15
Schéma (I-20): Structure de (Z)-4-[1-(4-acétylanilino) éthylidène]-3-méthyl-1-phényl-1H- pyrazol-5(4H)-one	15
Schéma (I-21): Structure des complexes de pyrazolones	15
Schéma (I-22): Structures des complexes de métaux de phénylhydrazone	17

Liste des schémas

Schéma (I-23): Structures des complexes de métaux de 4-Acetyl-3-methyl-1-phenyl-2-pyrazolin-5-one Sulfanilamide	17
Schéma (I-24): Synthèse des complexes des bases de Schiff de pyrazolone fonctionnalisées	18
Schéma (I-25): Structures proposées pour les complexes d'uranyle	19
Schéma (I-26): Structures proposées pour les ligands et le complexe de molybdène	20
Schéma (I-27): Génération de complexes de Co et de Cu avec le dianion du 1,10-bis (1-phényl-3-méthyl-5-hydroxy-4-pyrazolyl) -1, 10- décanedione	22
Schéma (I-28a): Mécanisme d'oxydation des pyrazole-2-in-5-ones [94]	22
Schéma (I-28b): Mécanisme d'oxydation des thiopyrazole-2-in-5-ones en présence d'excès de base Et ₄ NOH [94]	23
Schéma(I-28c): Mécanisme de reduction des pyrazole-2-in-5-ones [94]	23
Schéma (I-29): Structure des dérivés de la 3-acétylamino-1-phényl-5-pyrazolone et de leurs produits de réduction [95]	23
Schéma (I-30): Structure des bases Schiff (5-phenylpyrazol-3-ylimino]indol-2- ones)	24
Schéma (I-31a): Mécanisme d'oxydation de métamizole dans DMF [97]	24
Schéma (I-31b): Mécanisme d'oxydation de métamizole en milieu aqueux (Britton Robinson Buffer) [97]	24
Schéma (I-32): Structure du {phénylhydrazono) -4,5-dihydro-pyrazol-1-yl] phénoxy} {4- [3- méthyl-5-oxo-4- (4 2-oxo-1-pipéridine-1- -ylméthyl-1,2-dihydro-indol-3-ylidène) –hydrazides [98]	25
Schéma (I-33): Mécanisme d'oxydation électrochimique des dérivés de l'antipyrine et la dipyrone [99]	26
Schéma (I-34): Mécanisme d'action du 2-(1,5-diméthyl-4-(2-méthylbenzylidène)amino)-2-phenyl-1H-pyrazol 3(2H)-ylidène	54
Schéma (I-35): 1-acétyl-4,5-dihydro-5-phényl-3-(thiophén-2yl) pyrazoles [200]	54
Schéma (I-36): Structures des bases de Schiff dérivées de pyrazole [187]	55
Schéma (I-37): Structures des bases de Schiff [188]	55
Schéma (I-38): Sites d'adsorption et structures des complexes [64]	56
Schéma (I-39): Structures des ligands [65]	56
Chapitre III	
Schéma (III-1): Schéma de synthèse du HPMBP	84
Schéma (III-2): Schéma de synthèse des ligands bases de Schiff dérivées du HPMBP	85

Liste des schémas

Schéma (III-3): Schéma de synthèse du complexe d'uranyle	86
Schéma (III-4): Formes tautomères de HPMBP	90
Schéma (III-5): Forme de résonance de HPMBP	91

Listes des tableaux:

Chapitre I

Tableau (I-1): Exemples de bases de Schiff dérivées du 4-acyl-5-pyrazolones.	12
Tableau (I-2): Bilan d'études sur la réactivité des complexes des pyrazolones.	27
Tableau (I-3): Bilan de quelques études sur la réactivité des complexes des bases de Schiff dérivées des pyrazolones	29
Tableau (I-4): Quelques inhibiteurs bases de Schiff étudiés au laboratoire LEIMCR	49
Tableau (I-5): Quelques pyrazolones inhibiteurs de corrosion	52

Chapitre II

Tableau (II-1) : Propriétés physico- chimiques du DMF.	80
Tableau (II-2): Composition de l'acier de construction F10	81

Chapitre III

Tableau (III-1): Caractéristiques physico-chimiques des ligands et du complexe d'uranyle synthétisés.	86
Tableau(III-2): Résultat de la microanalyse des ligands et du complexe d'uranyle synthétisés	86
Tableau (III-3): Caractéristiques principales de l'analyse par spectroscopie IR	88
Tableau (III-4): Paramètres cristallographiques utilisés pour HPMBP	90
Tableau (III-5): Distances interatomiques Å de la molécule HPMBP	91
Tableau (III- 6): Propriétés des liaisons hydrogène.	92
Tableau (III-7): Distances et angles des liaisons hydrogène intermoléculaires et intramoléculaires observées dans la structure de HPMBP	93
Tableau (III-8): Données cristallographiques utilisés pour B ₂	94
Tableau(III-9): Distances et angles des liaisons hydrogène intramoléculaires et intermoléculaires dans B ₂	97
Tableau (III-10): Données cristallographiques utilisés pour B ₃	99
Tableau (III-11) : Distances interatomiques Å et angles de liaisons (°) de la molécule B ₃	100
Tableau (III-12): Distances et angles des liaisons hydrogène intramoléculaires et intermoléculaires de B ₃	101
Tableau (III-13): Données cristallographiques utilisés pour B ₄ .	102
Tableau (III-14): Distances interatomiques (Å) et angles de la molécule B ₄	103
Tableau (III-15): Distance et angle de liaison hydrogène intramoléculaire de B ₄	104
Tableau (III-16): Données cristallographiques utilisés pour B ₆	105

Listes des tableaux:

Tableau (III-17): Distances et angles des liaisons hydrogène intermoléculaires et intramoléculaires de B ₆	107
Tableau (III-18): Conditions d'enregistrement des intensités diffractées et résultats des affinements pour le complexe d'uranyle	108
Tableau (III-19): Angles et distances dans la sphère de coordination de l'ion métallique dans le complexe d'uranyle	109
Tableau (III-20): Liaisons hydrogène observées dans le complexe d'uranyle	
Chapitre VI	
Tableau (IV-1): Paramètres d'oxydation de HPMBP en fonction de la vitesse de balayage	114
Tableau (IV-2): Paramètres électrochimiques caractérisant la réduction de HPMBP en fonction de la vitesse de balayage	114
Tableau (IV-3): Paramètres caractérisant la réduction de B ₃ en fonction de la vitesse de balayage	118
Tableau (IV-4): Paramètres électrochimiques en fonction de la vitesse de balayage	119
Tableau (IV-5): Paramètres caractérisant l'oxydation de HPMBP en fonction de la concentration pour v = 100 mV/s.	122
Chapitre V	
Tableau (V-1): Paramètres électrochimiques de la corrosion de l'acier F10 obtenues en absence et en présence de différentes concentrations en HPMBP après 30min d'immersion	133
Tableau (V-2): Caractéristiques électrochimiques à différentes températures relatives à l'acier F10 en absence et en présence de HPMBP	134
Tableau (V-3): Caractéristiques électrochimiques relatives à l'acier F10 obtenues	136
Tableau (V-4): Paramètres thermodynamiques de HPMBP	
Tableau (V-5): Paramètres électrochimiques relatives à l'acier F10 dans une solution chlorurée 0.8M simulant l'eau interstitielle du béton en absence et en présence de HPMBP en fonction de la température.	139
Tableau (V-6): Paramètres thermodynamiques pour l'acier F10 en absence et en présence de HPMBP à une concentration de 10 ⁻⁴ M	141
Tableau (V-7): Paramètres électrochimiques en absence et en présence de différentes concentrations de B ₃ .	142
Tableau (V-8): Caractéristiques électrochimiques en absence et présence du B ₃ à différentes température.	143
Tableau (V-9): Paramètres électrochimiques et efficacité inhibitrice en absence et en présence de différentes concentrations de B ₃	144

Listes des tableaux:

Tableau (V-10): Paramètres électrochimiques en absence et en présence de 10^{-3}M du B_3 en fonction de la température.	146
Tableau (V-11) : Paramètres thermodynamiques relatifs à l'adsorption	147
Tableau (V-12): Paramètres chimiques quantiques calculés pour HPMBP étudié dans la phase gazeuse obtenus par DFT en utilisant B3LYP/6-31G (dp)	150
Tableau (V-13): Paramètres chimiques quantiques calculés pour les bases de Schiff étudiées dans la phase gazeuse obtenus par DFT en utilisant B3LYP/6-31G (dp)	153

Sommaire

Introduction	1
Chapitre I: Généralités et Rappels Bibliographiques.	
I. Généralités et Rappels Bibliographiques	4
I.1. Introduction	4
I.2. Généralités sur les dérivés pyrazolones et applications	4
I.2.1. 4-Acyl-5-pyrazolone	6
I.2.2. Bases de Schiff dérivées des pyrazolones	8
I.2.2.1. Définition et propriétés d'une base de Schiff	8
I.2.2.2. Base de Schiff obtenues avec des pyrazolones	10
I.3. Complexes de bases de Schiff dérivées de pyrazolone	15
I.3.1. Complexes de bases de Schiff dérivées de pyrazolone	15
I.3.2. Bilan de quelques travaux électrochimiques antérieurs sur les bases de schiff dérivées des pyrazolones et leurs complexes	20
I.3.2.1. Réactivité électrochimique des β -dicétones et pyrazolones	20
I.3.2.2. Réactivité électrochimique des bases de Schiff dérivées des pyrazolones et leurs complexes métalliques	28
I.4. Corrosion des aciers dans le béton	30
I.4.1. Notions sur la corrosion	30
I.4.2. Notions sur le béton armé	32
I.4.3. L'eau interstitielle du béton	32
I.4.4. Vieillessement du béton	33
I.4.4.1. Alkali-réaction	33
I.4.4.2. Lixiviation	33
I.4.5. Processus de la corrosion des aciers dans le béton	34
I.4.5.1. Causes de dépassivation des armatures	36
I.4.5.1.1. Action des chlorures	36
I.4.5.1.2. Carbonatation	37
I.4.5.1.3. Réaction sulfatique	38
I.4.5.2. Autres facteurs influençant la corrosion des armatures	38
I.4.5.2.1. Oxygène	39
I.4.5.2.2. Humidité relative	39
I.4.5.2.3. Température	39
I.4.5.2.4. Composition et porosité du béton	39

Sommaire

I.4.5.2.5. Résistivité du béton	40
I.5. Moyens de lutte contre la corrosion des armatures	40
I.5.1. Nettoyage des armatures	40
I.5.2. Méthodes électrochimiques	40
I.5.2.1. Déchloration ou extraction des chlorures	40
I.5.2.2. Réalcalinisation	41
I.5.2.3. Protection cathodique (galvanique ou sacrificielle).	42
I.5.2.3.1. Protection cathodique par courant imposé	42
I.5.2.3.2. Protection cathodique par anode sacrificielle	42
I.5.3. Protection des armatures par les inhibiteurs de corrosion	43
I.5.3.1. Inhibiteurs de corrosion	43
I.5.3.1.1. Inhibiteurs organiques	43
I.5.3.1.2. Inhibiteurs minéraux	44
I.5.3.1.3. Adsorption des molécules inhibitrices à la surface métallique	44
I.5.3.2. Inhibiteurs utilisés dans le béton	44
I.5.3.3. Inhibiteurs utilisés en milieu simulant la solution interstitielle du béton	47
I.6. Application des pyrazolones dans l'inhibition de la corrosion	51
I.6.1. Inhibition de la corrosion par les pyrazolones	52
I.6.2. Inhibition de la corrosion par les bases de Schiff dérivées des pyrazolones	52
ChapitreII: Techniques de Caractérisation et Conditions Opératoires.	
II. Méthodes Expérimentales et Conditions Opératoires	65
II.1. Introduction	65
II.2. Techniques physico-chimiques utilisées	65
II.2.1. Spectrophotométrie d'absorption ultraviolet-visible (UV-vis)	65
II.2.2. Spectroscopie infrarouge (IR)	66
II.2.3. Chromatographie sur couche mince (CCM)	66
II.2.4. Spectroscopie de masse (SM)	67
II.2.5. Mesure du point de fusion	67
II.2.6. Analyse élémentaire	67
II.2.7. Diffraction des rayons X (DRX)	67
II.3. Techniques électrochimiques utilisées	68
II.3.1. Voltampérométrie cyclique (VC)	68
II.3.1.1. Expressions mathématiques du courant et du potentiel de pic	69

Sommaire

II.3.1.2. Critères de discrimination entre les différents systèmes et mécanismes réactionnels	70
II.3.1.3. Détermination de la vitesse de corrosion	71
II.3.1.4. Détermination du taux d'inhibition de la corrosion	74
II.3.2. Spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE)	75
II.4. Description des conditions opératoires	78
II.4.1. Spectrophotométrie UV-visible.	78
II.4.2. Spectroscopie infrarouge	78
II.4.3. Chromatographie sur couche mince	78
II.4.4. Mesure du point de fusion	78
II.4.5. Analyse cristallographique	78
II.4.6. Voltampérométrie cyclique	79
II.4.6.1. Cellule de mesure et électrodes	79
II.4.6.2. Dispositif expérimental	79
II.4.7. Solvants et électrolyte support	80
II.4.8. Conditions d'étude de corrosion	81
II.4.8.1. Matériau examiné et milieu d'étude	81
II.4.8.2. Inhibiteurs étudiés	81
II.4.8.3. Dispositif de mesure	81
II.4.8.4. Préparation de la surface	82
II.4.8.5. Conditions de polarisation	82
II.4.8.6. Choix de la vitesse de balayage	82
Chapitre III: Synthèse et caractérisation	
III.1. Introduction	84
III.2. Synthèse, caractérisation et étude cristallographique des ligands dérivés des pyrazolones et du complexe d'uranyle	84
III.2.1. Synthèse des ligands et du complexe d'uranyle.	84
III.2.1.a. Synthèse du 3-méthyl-1-phenyl-benzoyl-4-pyrazolone-5 (HPMBP).	84
III.2.1.b. Synthèse des ligands bases de Schiff	84
III.2.1.c. Synthèse du complexe d'uranyle	85
III.2.2. Caractérisation spectrale des composés synthétisés et identification de leurs structures	86
III.2.2.1. Caractérisations physico-chimiques et microanalyse	86

Sommaire

III.2.2.2. Caractérisation par spectroscopie de masse	87
III.2.2.3. Caractérisation par spectroscopie d'absorption UV-Visible	87
III.2.2.4. Caractérisation par spectroscopie d'absorption infra- rouge	88
III.2.2.5. Caractérisation des ligands et du complexe d'uranyle par DRX	89
III.2.2.5.1. Etude structurale du HPMBP	89
III.2.2.5.2. Etude structurale du B ₂	93
III.2.2.5.3. Etude structurale du B ₃	98
III.2.2.5.4. Etude structurale du B ₄	101
III.2.2.5.5. Etude structurale du B ₆	104
III.2.2.5.6. Etude structurale du complexe d'uranyle	107
ChapitreIV: Présentation et Discussion des Résultats de l'Etude Electrochimique	
IV.1. Introduction	112
IV.2. Comportement électrochimique des ligands dans le DMF	112
IV.2.1. Etude du comportement électrochimique du HPMBP dans le DMF	113
IV.2.2. Etude du comportement électrochimique du Ligand B ₃ dans le DMF	116
IV.2.3. Etude du comportement électrochimique du Ligand B ₄ dans le DMF	118
IV.3. Comportement électrochimique des ligands dans l'AN	120
IV.3.1. Etude du comportement électrochimique de HPMBP dans l'AN	120
IV.3.2. Etude du comportement électrochimique du ligand B ₃ dans l'AN	124
IV.3.3. Etude du comportement électrochimique du ligand B ₄ dans l'AN	126
IV.4. Comparaison des résultats dans les deux milieux	127
IV.4.1. Comparaison du comportement de HPMBP dans les deux milieux	127
IV.4.2. Comparaison du comportement de B ₃ dans les deux milieux	128
IV.4.3. Comparaison de la réactivité du B ₄ dans les deux milieux	129
Conclusion	130
ChapitreV: Etude Electrochimique et Théorique du Pouvoir Inhibiteur	
V.1. Introduction	132
V.2. Etude électrochimique de l'inhibition de la corrosion	132
V.2.1. Etude électrochimique de l'inhibition de la corrosion du HPMBP	132
V.2.1.1. Résultats de l'impédancemétrie	132
V.2.1.1.1. Effet de la concentration	132
V.2.1.1.2. Effet de la température	134
V.2.1.2. Résultats de la polarisation potentiodynamique	135

Sommaire

V.2.1.2.1. Effet de la concentration	135
V.2.1.2.2. Effet de la température	138
V.2.2. Etude électrochimique de l'inhibition de la corrosion du B ₃	141
V.2.2.1. Résultats de l'impédancemétrie	141
V.2.2.1.1. Effet de la concentration	141
V.2.2.1.2. Effet de la température	142
V.2.2.2. Résultats de la polarisation potentiodynamique	143
V.2.2.2.1. Effet de la concentration	143
V.2.2.2.2. Effet de la température	145
V.3. Etude théorique par DFT	147
V.3.1. Introduction	147
V.3.2. Etude théorique par DFT du HPMBP et des bases de Schiff dérivées de pyrazolones.	149
V.3.2.1. Étude chimique quantique et mécanisme d'action du HPMBP	150
V.3.2.1.1. Paramètres quantiques et structure optimisée de HPMBP	150
V.3.2.1.2. Potentiel électrostatique moléculaire (MEP) de HPMBP	151
V.3.2.1.3. Charges de Mulliken de HPMBP	152
V.3.2.2. Étude quantique et mécanisme d'action des bases de Schiff dérivées de HPMBP	153
V.3.2.2.1. Paramètres quantiques et structures optimisées de B ₃ , B ₆ , B ₄ et B ₂	153
V.3.2.2.2. Potentiel électrostatique moléculaire (MEP) de B ₃ , B ₆ , B ₄ et B ₂	156
V.3.2.2.3. Charges de Mulliken de B ₃ , B ₆ , B ₄ et B ₂	157
Conclusion.	157
Conclusion Générale	

Introduction

Introduction

Les acyl-4-pyrazolones et leurs dérivés sont une classe importante des ligands en chimie de coordination qui ont beaucoup d'applications dans différents domaines de la science. Les acyl-4-pyrazolones-5 ont fait l'objet de nombreux travaux dans le domaine de la chimie organique et de l'extraction liquide-liquide depuis la synthèse de leur précurseur, le HPMBP par JENSEN. Leurs propriétés extractives et chélatantes sont intéressantes par rapport aux β -dicétones à cause de leurs bas pK_a . Ces molécules ont quatre sites de coordination potentiels et sont capables de donner naissance à quatre formes tautomères. Il est alors évident, que les possibilités de former des complexes métalliques à l'aide de ces ligands sont immenses. Les dérivés de pyrazolone sont employés comme produits de départ pour la synthèse des composés biologiquement actifs et pour la préparation des systèmes hétérocycliques condensés. Ces ligands sont largement utilisés dans l'industrie pharmaceutique et en médecine comme (analgésique antiviral, antidiurétiques, antipyrétiques et anti-inflammatoire) pour le traitement de plusieurs maladies telles que le Cancer. Ils sont anti bactériens, germicides, antifongiques et inhibiteurs de corrosion. Ces composés sont très utilisés aussi comme colorants dans la photographie car ils ont un caractère sensibilisateur, en chimie analytique et comme précurseurs dans l'industrie microélectronique.

La corrosion des structures en béton armé qui entraîne l'écaillage, la fissuration et l'éclatement de ce dernier suite à la carbonatation par le CO_2 , l'expansion par les sulfates et la depassivation par les chlorures est un problème très ennuyeux qui représente un enjeu technologique et économique important. Des pertes humaines et de nombreux problèmes écologiques sont notés. Cette pathologie résulte aussi bien de l'agressivité de l'environnement que des défauts de conception et de mise en œuvre. Ce qui pousse les maîtres d'ouvrages à chercher des solutions rapides et efficaces pour prolonger la durée de vie des structures en béton, assurer la sécurité des usagers et optimiser les coûts de maintenance et de réparation. La durabilité du béton peut être limitée et compromise de différentes manières. De nombreux chercheurs ont étudié de manière approfondie le problème de la corrosion dans le béton armé et ont conclu que la solution la plus rentable consiste à ajouter des inhibiteurs pouvant être utilisés de manière préventive ou réparatrice (imprégnés en surface ou mélangés au béton frais). Il est noté que les inhibiteurs minéraux à base de nitrite et les plus utilisés, ont été interdits en raison de leur caractère cancérigène. En outre, les inhibiteurs organiques tels que le N, N'-Diméthylaminoéthanol, la diéthanolamine, les amines, les alcanolamines et les carboxylates étudiés et utilisés sont à laisser vu que leur stratégie de synthèse et leur nature toxique en limitent l'utilisation. En générale, plusieurs espèces organiques contenant des éléments tels que l'azote, l'oxygène et le soufre ainsi que le cycle aromatique dans leurs

Introduction

structures facilitant leur adsorption (physique et/ou chimique) sur la surface métallique, peuvent inhiber la dissolution des armatures. Le type d'adsorption est influencé par la nature, la charge du métal, la structure chimique du produit organique et le type d'électrolyte.

Les facteurs influençant l'efficacité de l'inhibiteur sont notamment l'effet attracteur ou donneur d'électrons, l'effet électrostatique, l'effet stérique et l'effet d'interaction latérale (planéité). Parmi les composés organiques hétérocycliques, les bases de Schiff ont montré des propriétés inhibitrices prometteuses dans d'autres milieux notamment acides et alcalins simulant l'eau interstitielle des pores du béton. Au vu des données bibliographiques sur l'inhibition de la corrosion des armatures du béton, aucune étude n'a été trouvée sur l'inhibition des barres d'armatures dans les structures en béton par les bases de Schiff.

Vu la grande importance pratique des bases de Schiff en général et celles dérivées des pyrazolones en particulier, nombreuses recherches s'intéressent maintenant à l'élaboration, la caractérisation de ce type de molécule et leurs modes de complexation. Peu d'études sur la réactivité électrochimiques sur ce type de composés sont rencontrées dans la littérature. Ces dernières constatations nous ont ramené à contribuer par cette recherche originale dont l'objectif est de synthétiser et de caractériser ensuite d'examiner le comportement redox du précurseur 3-méthyl-1-phenyl-benzoyl-4-pyrazolone-5 (HPMBP), de son complexe avec l'uranyle et de quatre bases de Schiff dérivées de cette entité chimique ainsi que l'étude des propriétés inhibitrices de HPMBP et la base de Schiff 4-[(3-hydroxy phenyl amino) phenyl methylene]-5methyl-2phenyl-pyrazol-3-one (B₃). L'application en corrosion est axée sur l'inhibition de la corrosion de l'acier doux F10 dans une solution chlorurée 0.8 M simulant l'eau interstitielle des pores du béton armé en fonction de la concentration, le temps d'immersion et de la température par voltampérométrie cyclique et impédancemétrie. Pour confirmer les résultats électrochimiques, une étude théorique par la théorie de densité fonctionnelle (DFT) est entreprise.

Le manuscrit est présenté en cinq chapitres :

Le premier chapitre est consacré dans un premier temps à un rappel bibliographique sur les pyrazolones et leurs dérivés, suivi de généralités sur les bases de Schiff dérivées du pyrazolone et en second temps, à leur application en corrosion comme inhibiteurs.

Le deuxième chapitre présente la description des principales méthodes spectroscopiques et électrochimiques ainsi que les conditions expérimentales utilisées.

Le troisième chapitre décrit la synthèse et la caractérisation physicochimique de cinq ligands et un complexe d'uranyle. Il comporte aussi l'étude structurale par diffraction des rayons X des ligands et complexe obtenus.

Introduction

Le quatrième chapitre élucide la présentation et la discussion des résultats de l'étude du comportement électrochimique effectuée pour le HPMBP, B₃ et le B₄.

Le cinquième chapitre est consacré à l'étude des propriétés inhibitrices des deux ligands (HPMBP et sa base de Schiff dérivée de la 3-amino phénol) vis-à-vis de la corrosion de l'acier F10 dans un milieu basique simulant l'eau interstitielle des pores du béton armé. Il présente aussi les résultats de l'étude de simulation théorique par DFT effectuée.

En fin le manuscrit se couronne par une conclusion générale reflétant les principaux résultats obtenus.

Chapitre I

Généralités et Rappels Bibliographiques.

I. Généralités et Rappels Bibliographiques.

I.1. Introduction.

Parmi les composés organiques hétérocycliques contenant un atome d'azote les pyrazolones, ont retenu l'attention en raison de leur grande importance biologique, médicinale et industrielle.

La majorité des composés biologiquement actifs sont des hétérocycles utilisables comme additifs modificateurs dans diverses industries: celle du cosmétique, de la photographie, du stockage de l'information, des plastiques ainsi qu'en pharmacie et en agriculture [1-3].

La tendance générale actuelle est la recherche de nouveaux médicaments impliquant la modification de matrices biologiquement actives existantes et la conception moléculaire de nouvelles structures de ce type de composés.

Les pyrazolones largement répandus dans la nature et essentiels à la vie sont des composés de la même famille que les β -dicétones ($\text{RCOCH}_2\text{COR}'$) se caractérisant par l'équilibre céto-énolique suivant:

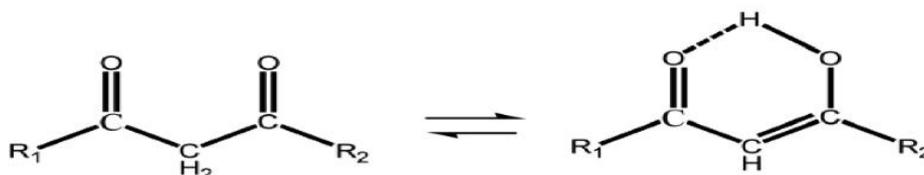


Schéma (I-1): l'équilibre céto-énolique caractérisant les β -dicétones

La forme cétonique stabilisée par liaison hydrogène, est favorisée dans les solvants polaires. En milieu basique, il y a formation de l'ion énolate ($\lambda_{\text{max}} = 292\text{nm}$). Les β -dicétones aromatiques ($\text{Ph-CO-CH}_2\text{-CO-Ph}$) sont essentiellement sous forme énolique ($\lambda_{\text{max}} \approx 340\text{-}360\text{ nm}$).

I.2. Généralités sur les dérivés pyrazolones et applications.

Les pyrazolones découverts en 1883 par **L.Knorr et coll.**[4] sont des composés hétérocycliques insaturés à cinq chaînons contenant un groupe cétonique et deux atomes d'azote adjacents (**Schéma(I-2)**). L'antipyrine à activité antalgique, antipyrétique et antirhumatismale est le premier dérivé de la pyrazolone à usage clinique qui a été synthétisée accidentellement lorsque ce chimiste allemand tenta de synthétiser des dérivés de la quinoléine à activité antipyrétique [5-7]. Ce composé a été utilisé en tant que premier agent pour réduire la fièvre et soulager l'arthrite.

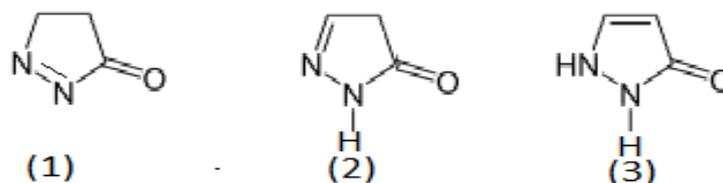


Schéma (I-2): Formes de la pyrazoline.

Le groupe carbonyle en position 5 conduit aux 5-hydroxyl pyrazoles. Les formes tautomères indiquées ci-dessous (**Schéma (I-3)**) sont les structures fondamentales impliquées dans les réactions à la pyrazolone.

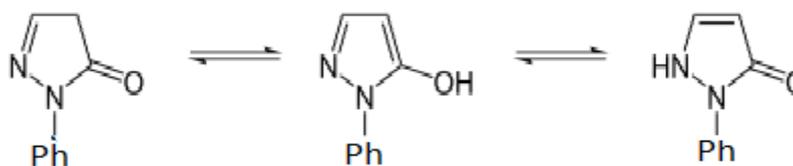


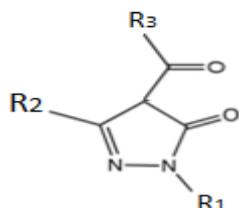
Schéma (I-3): Les structures fondamentales du 1-Phényl-5-Pyrazolone.

En raison de la diversité de leurs propriétés pharmacologiques, la chimie des pyrazolones suscite de plus en plus l'attention et de nombreuses recherches. Des substitutions de quelques-uns ou de tous les atomes d'hydrogène, permettent d'obtenir de nombreux dérivés des pyrazolones. Parmi ces derniers les 4-acyl-5-pyrazolones (**Schéma(I-4)**) qui constituent une classe importante de β -dicétones contenant un pyrazole fusionné à une chaîne chélatante.

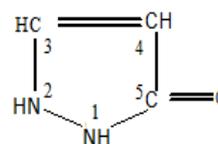
Les dérivés de la pyrazolone constituent une classe importante de composés hétérocycliques présents dans de nombreux médicaments et produits de synthèse [8-10]. Ces composés présentent des activités analgiques et antipyrétique [11, 12], antituberculeuses [13], antibactériennes [14], anti-inflammatoires [15], antifongiques [16], antioxydantes, antitumorales [17-19], anti-ischémique [20] et anti-anxiolytique [21] remarquables. En raison de leur préparation très facile et de leur excellente activité biologique, la structure de pyrazolone joue un rôle essentiel et représente un modèle intéressant pour la chimie combinatoire et médicinale [22]. Ils gagnent une importante place, dans l'innovation de l'industrie des médicaments en particulier ceux concernant l'ischémie cérébrale [23] et les maladies cardiovasculaires [24, 25].

La recherche sur la chimie de coordination des pyrazolones a également reçu un effort notable et parallèle. De nombreux complexes ont été préparés et leurs structures sont explorées en utilisant la diffraction des rayons X ou les méthodes spectroscopiques. Afin

d'éviter toute confusion, la numérotation dans le schéma (I-5) est adoptée pour nommer les dérivés de la pyrazolone.



Schéma(I-4): Structure du 4-Acyl-5-Pyrazolones.



Schéma(I-5): Numérotation adoptée pour le cycle pyrazolone

I.2.1. 4-Acyl-5-pyrazolone.

La synthèse, la structure, la coordination, le comportement et les applications des 4-acyl-5-pyrazolones ont été largement résumés par **F.Marchetti et coll. [26]**.

La première synthèse d'une acylpyrazolone est apparue à la fin de XIX^{ème} siècle. En 1959 **B.S. Jensen [27]** décrit la synthèse du 1-phenyl-3-methyl-4-acylpyrazol-5-ones (Schéma (I-6)) qui est développée plus tard par **E.C. Okafor [28, 29]**.

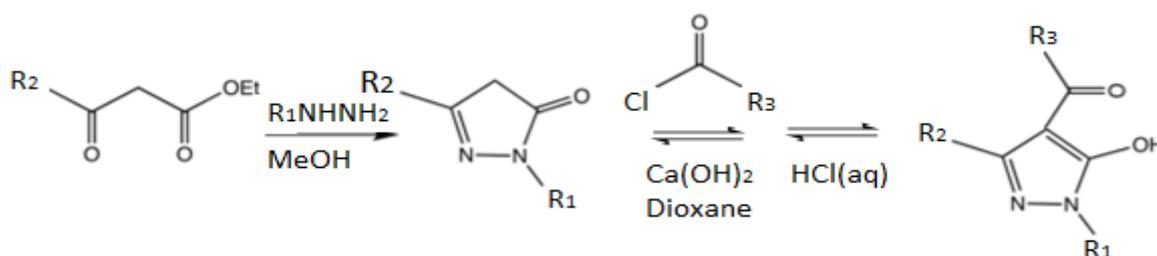


Schéma (I-6): Synthèse des acylpyrazolones [27-29].

Les acyl-4-pyrazolones-5 ont fait l'objet de nombreux travaux dans le domaine de la chimie organique depuis la synthèse de leur précurseur le phényl-1-méthyl-3-benzoyl-4pyrazolone-5 (HPMBP) par **B.S. Jensen [27]**(Schéma (I-7)).

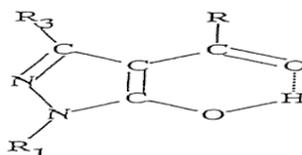


Schéma (I-7): Structure du phényl-1-méthyl-3-benzoyl-4pyrazolone-5 (HPMBP)
R₁=R₂=phényl, R₃=méthyl.

Les ligands acylpyrazolone sont utilisés comme extractants métalliques intéressants ou réactifs chélateurs dans la détermination des métaux à l'état de traces [30]. Un grand nombre

d'études ont parues dans la littérature sur leur capacité à former des complexes avec les métaux [19, 31-33]. Les dérivés acylpyrazolones sont largement utilisés en chimie analytique pour la détermination et l'isolation de presque tous les ions métalliques, en raison de leurs propriétés précieuses à complexer les ions. De plus, cette caractéristique est souvent impliquée dans les processus de séparation d'éléments ayant des propriétés similaires à savoir les lanthanides, les actinides, les métaux précieux et de transition [34-36].

Les propriétés extractives des acylpyrazolones sont intéressantes par rapport aux β -dicétones, à cause de leurs faibles pK_a . Selon **B.S. Jensen**[27], les acyl-4-pyrazolones-5 en solution conduisent à un équilibre entre les trois formes tautomères **a**, **b** et **c**(Schéma (I-8)**a**, **b**, **c**), dont le déplacement dans un sens ou l'autre dépend de la polarité du solvant utilisé. Les solvants polaires favorisent la forme di cétonique (**c**) tandis que les solvants non polaires favorisent les formes cétoénoliques (Schéma (I-8)**a**, **b**).

L'étude de la structure de ces composés par spectroscopie infra rouge et RMN effectuée par **J.P. Brunette et coll.**[37] montre qu'en solution du toluène, les acyl-4-pyrazolones-5 se trouvent sous forme unique céto-énolique (Schéma (I-8)**a**) à liaison hydrogène intramoléculaire stabilisée par délocalisation électronique. Ceci explique la formation du chélate, dans lequel la complexation résulte du remplacement de l'hydrogène énolique par l'ion métallique.

Les acyl-4-pyrazolone-5 et leurs dérivés ont des propriétés chélatantes intéressantes par rapport aux β -dicétones à cause de leurs bas pK_a (de l'ordre 4). Ces molécules ont quatre sites de coordination potentiels et sont capables de donner naissance aux quatre formes tautomères suivantes.

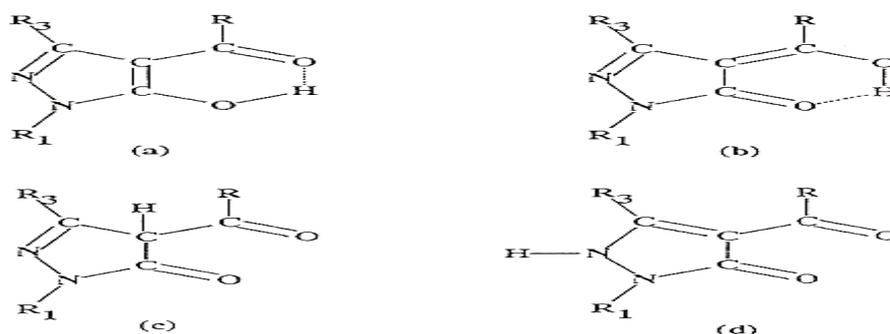


Schéma (I-8):Formes tautomères de HPMAP (phényl-1-méthyl-3-acétyl-pyrazolone-5)

R₁= phényl, R=acétyl R₃ = méthyl.

Chaque forme tautomère peut:

- se comporter comme ligand monodenté ou bidenté.

- complexer un ion métallique, soit sous forme mono ionique soit neutre.
- former des complexes bimétalliques.

Il est alors évident, que les possibilités de former des complexes métalliques à l'aide de ces ligands sont immenses[38-40]. Les 4-acyl-pyrazolones ont un grand potentiel de former différents types de composés de coordination en raison de l'effet tautomère céto-enol. Les 4-acyl pyrazolones, jouent un rôle important dans la chimie[33, 41-44]. Leurs complexes de coordination sont largement appliqués en catalyse et en électro-catalyse [45-47]. Le schéma (I-9) montre les différents modes de coordination pour l'acyl-4-pyrazolones-5. Les composés dérivés des pyrazolones contenant ou non un fragment d'azométhine dans leurs structures sont des classes de ligands très importantes en raison de leurs applications intéressantes dans plusieurs domaines comme nouveaux matériaux catalyseurs[42, 44, 46-49]et comme inhibiteur de corrosion de différents métaux et milieux variés [50-62]. Les complexes de métaux avec les pyrazolones ont été également utilisés comme inhibiteurs de corrosion [63-65].

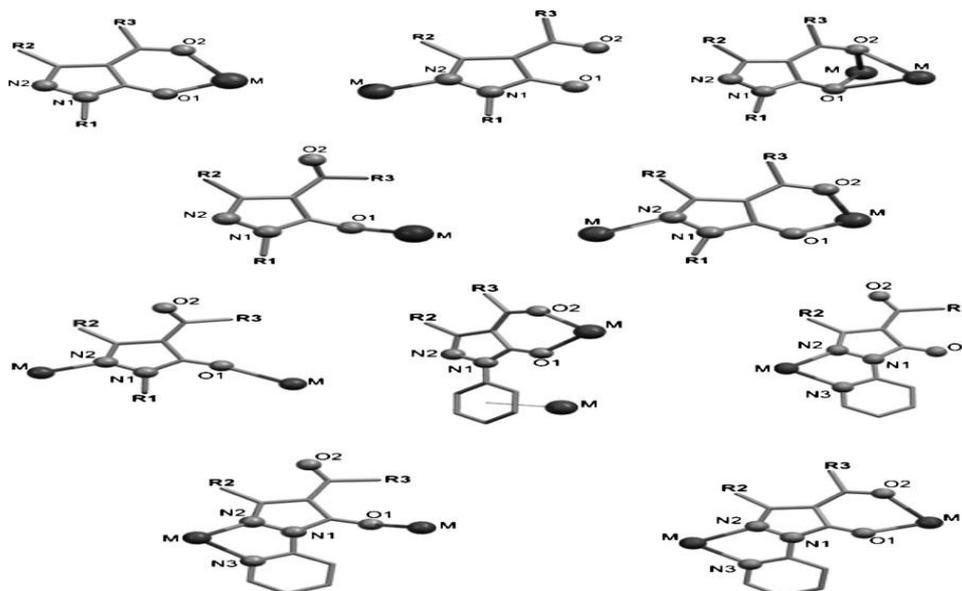


Schéma (I-9):Modes de coordination pour le 4-acyl-5-pyrazolone [26].

I.2.2. Bases de Schiff dérivées des pyrazolones.

I.2.2.1.Définition et propriétés d'une base de Schiff.

C'est en 1864 que la première synthèse des composés iminiques fut réalisée par **Schiff** [66] d'où le nom de bases de Schiff. Ces composés sont définis comme étant le produit d'une condensation d'une amine primaire avec une cétone ou un aldéhyde (Schéma (I-10)66).

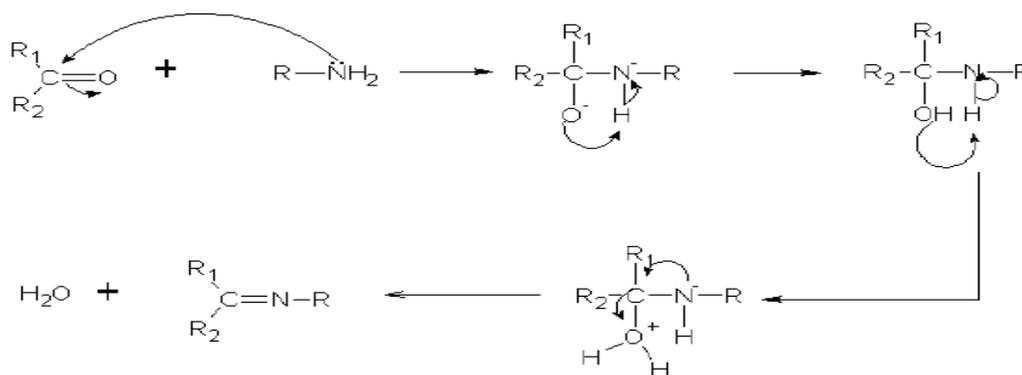


Schéma (I-10): Chemin réactionnel de formation d'une base de Schiff [66].

On note que dans cette réaction l'élimination de l'eau est nécessaire pour pouvoir déplacer l'équilibre vers la formation de la fonction imine. Les bases de Schiff ont une forte aptitude à former des liaisons de coordination notamment avec les métaux de transition. Ils peuvent être classés selon leurs nombres de site de chélation. La mobilité des hydrogènes liés à l'azote permet également des condensations avec les aldéhydes aliphatiques conduisant à des amines stables [66]. Le mécanisme détaillé de formation de base de Schiff dans un milieu acide est présenté dans le schéma (I-11).

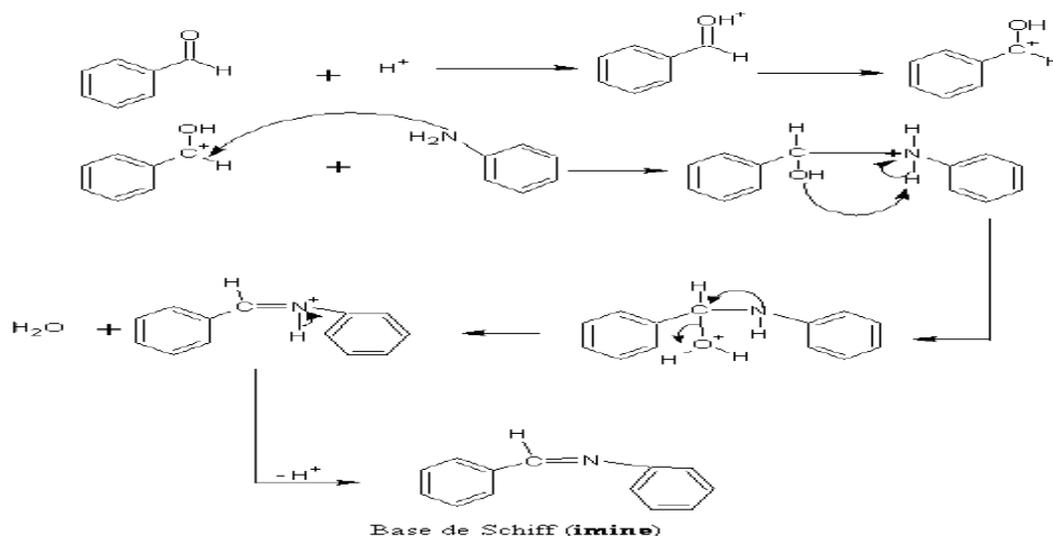


Schéma (I-11): Mécanismes de formation des bases de Schiff dans un milieu acide.

Les propriétés des bases de Schiff les plus importantes sont citées comme suit [67]:

- a) Elles peuvent engendrer des complexes planaires ou des composés tridimensionnels.
- b) Généralement, leurs structures peuvent contenir des groupes donneurs supplémentaires tels que (O, S, P, N,...) ce qui augmente le pouvoir complexant ou chélatant des ions métalliques utilisés à titre d'exemple dans l'imitation des systèmes biologiques.

c) Elles peuvent être fonctionnalisées en insérant des groupements appropriés.

d) Elles peuvent conduire à des réactions de décomplexations quand elles sont traitées avec des réducteurs appropriés pour donner en conséquence des dérivés de la polyamine correspondante moins sensible à l'hydrolyse et plus flexible. Ces composés réduits contiennent le groupe NH, qui peut être fonctionnalisé en suite par des procédures synthétiques appropriées.

Les ligands bases de Schiff (ou coordinats d'une manière générale) sont des donneurs d'électrons, donc à caractère basique. Certains coordinats possèdent des orbitales vacantes susceptibles d'accepter un transfert électronique du métal vers le ligand. D'une façon générale, on peut définir le ligand comme étant un atome, un ion ou une molécule pouvant jouer le rôle de l'associé donneur dans une liaison de coordination. Dans certains cas, il peut jouer le rôle d'un donneur ou d'un accepteur en même temps [66]. Ils peuvent être mono ou poly dentés.

I.2.2.2. Bases de Schiff obtenues avec des pyrazolones.

Vu la grande importance pratique des bases de Schiff en général et celle de leurs dérivées des 4-acyl-5-pyrazolones en particulier, nombreuses recherches s'intéressent maintenant à l'élaboration et la caractérisation de nouvelles molécules de ce type dont les bases de Schiff dérivées de ces précurseurs. Ces ligands peuvent posséder plusieurs sites de coordination d'où la diversité de leurs applications suite à leur grand pouvoir complexant.

Le schéma (I-12) représente certains exemples de ligands multidentés bases de Schiff dérivées de pyrazolones.

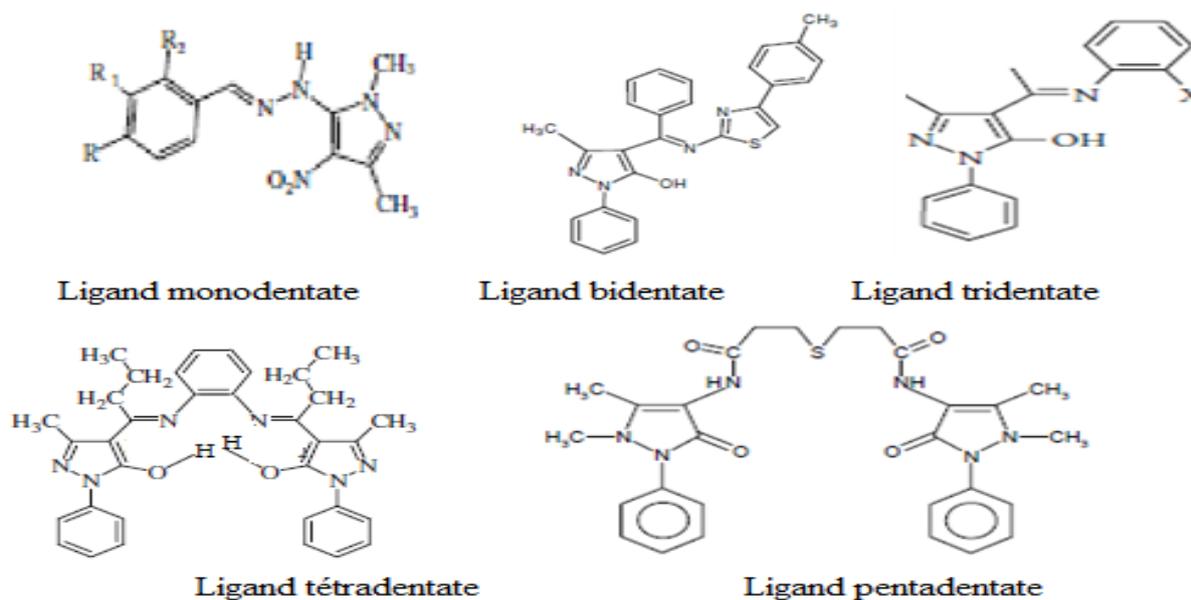


Schéma (I-12): Différents types des ligands bases de Schiff dérivées de pyrazolones.

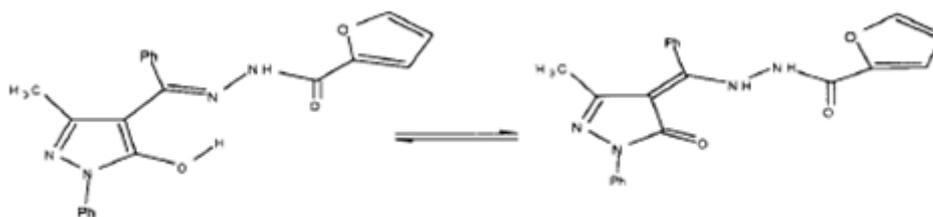


Schéma (I-15): Structures tautomères de la base de Schiff N-(Phényl-3-méthyl-4-benzal-pyrazolone-5)-furoïc hydrazide [71].

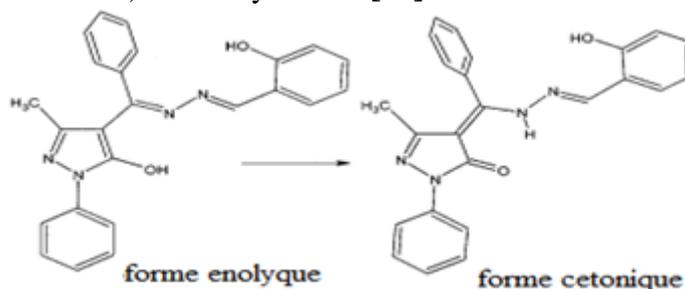
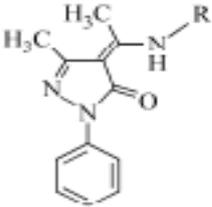
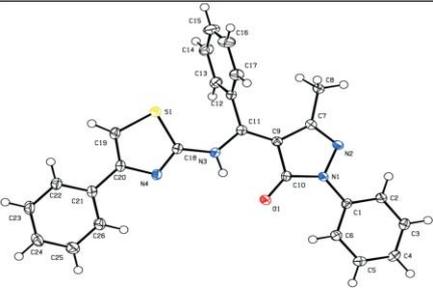
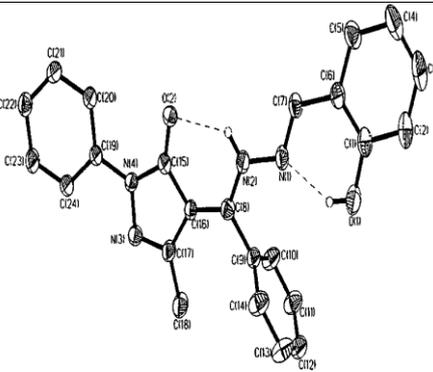
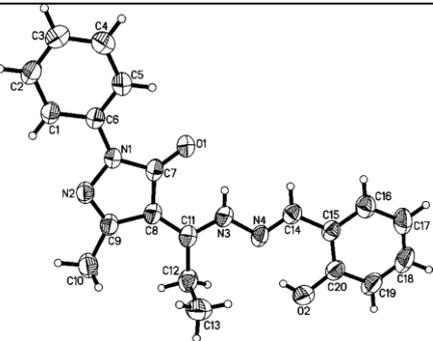


Schéma (I-16): Structures tautomères de la base de Schiff 1-phényl-3-méthyl-4-benzal-pyrazolone-5) de N'hydrazine salicylidene [73].

Tableau (I-1): Exemples de bases de Schiff dérivées du 4-acyl-5-pyrazolones.

Structures Bases de Schiff	Nomenclature	Réf.
	4- {[3,4-Dihydro-5-méthyl-3-oxo-2-phényl-2H-pyrazol-4-ylidene](phényl)méthylamino }-1,5-diméthyl-2-phényl-1H-pyrazol-3(2H)-one.	[69]
	N- (1-phényl-3-méthyl-4-benzal-pyrazolone-5) - furoïc hydrazide	[71]

 <p style="text-align: center;">amine-one(I)</p>	5-méthyl-2-phényl-4- { 1 - [(pyridin-2-ylméthyl) -amino] -éthylidène } -2,4-dihydro-pyrazol-3-one	[70]
	5-methyl-2-phenyl-4-[phenyl-(4-phenylthiazol-2-ylamino)-methylene]-2,4-dihydro-pyrazol-3-one	[72]
	1-phényl-3-méthyl-4-benzal-pyrazolone-5) de N'hydrazine salicylidene (PMBP-SAH)	[73]
	1-phenyl-3-méthyl-4-(salicylaldehydhydrazone)-propenylidene-5-pyrazolone (PMPP-SH)	[75]

Différentes bases de Schiff dérivées d'autres types de pyrazolones ont été préparées aussi par **W.J. Hua et coll.**[74] ont synthétisé trois nouveaux composés photo isométriques dérivants de 4-acyl pyrazolones et du 4-méthylthiosemicarbazone. Les résultats de l'analyse par spectrophotométrie UV-VIS montrent trois bandes d'absorption pour les trois composés apparues respectivement entre 390-480nm, 370-460nm et 415-490nm. Les résultats indiquent que les trois composés montrent des propriétés photochromiques.

De leur côté, **G. Liu et coll.** [75] ont caractérisé par la méthode de diffraction rayon X un cristal (1-phenyl-3-méthyl-4-(salicylaldehydehydrazone)-propenylidene-5-pyrazolone (PMPP-SH). Ils montrent que ce cristal existe principalement sous la forme d'enaminopyrazolone, stabilisée par la liaison intramoléculaire d'hydrogène, plutôt que la forme amine NH (**Schéma (I-17)**).

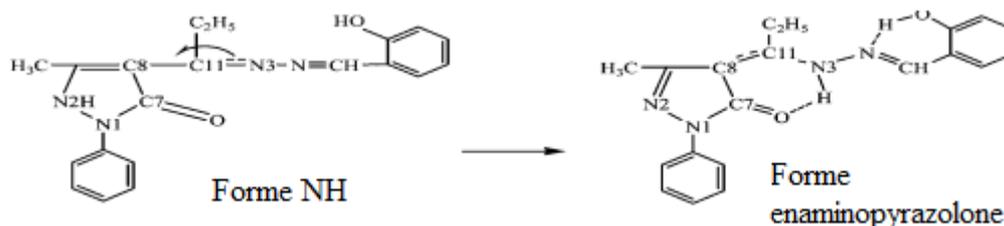


Schéma (I-17): Structure du 1-phenyl-3-méthyl-4-(salicylaldehydehydrazone)-propenylidene-5-pyrazolone (PMPP-SH).

Li Zhang et coll. [76] ont montré que le monocristal [1-phenyl-3-méthyl-4-(salicylidenehydrazide)-phenylethylene-pyrazolone-5 (PMPePSHZ)] présenté sur le **schéma (I-18)** est sous forme enolyque.

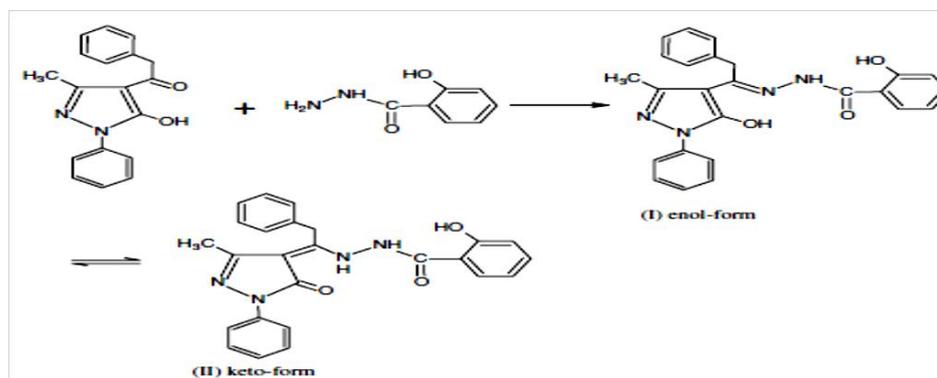


Schéma (I-18): Structure du 1-phenyl-3-méthyl-4-(salicylidenehydrazide)-phenylethylene pyrazolone-5 (PMPePSHZ).

J. Guo et coll. [77] ont rapporté deux structures de composés organiques photochromiques à base de pyrazolones : le (1,3-diphényl-4-(3-fluorophényl)-5-hydroxypyrazole (4-méthylthiosemicarbazone)) et le (1,3-diphényl-4-(3-fluorophényl)-5-hydroxypyrazole (4-éthylthiosemicarbazone)) illustrés en **schéma (I-19)**.

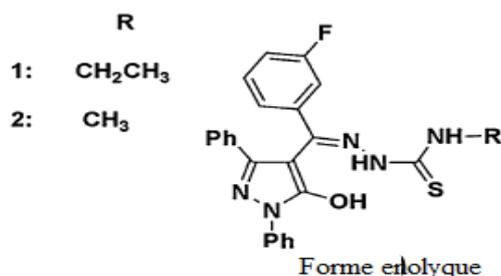


Schéma (I-19): Structures des bases de Schiff [77].

Ces deux composés sont caractérisés par leur photochromisme dans les semi-conducteurs.

R.M. Mahfouz et coll.[78] ont synthétisé le (Z)-4-[1-(4-acétylanilino) éthylidène]-3-méthyl-1-phenyl-1H-pyrazol-5(4H)-one **Schéma (I-20)**.

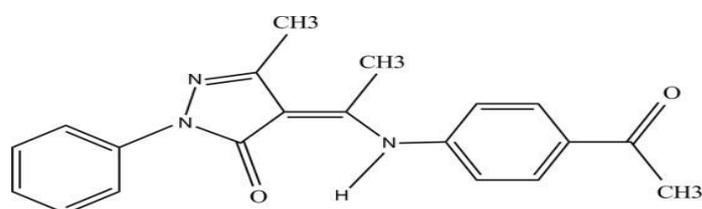


Schéma (I-20): Structure de (Z)-4-[1-(4-acétylanilino) éthylidène]-3-méthyl-1-phenyl-1H-pyrazol-5(4H)-one.

I.3.Complexes de bases de Schiff dérivées de pyrazolone.

I.3.1.Complexes de bases de Schiff dérivées de pyrazolone.

Au cours des dernières années, les chimistes s'intéressent beaucoup aux ligands multidentates dont les pyrazolones et en particulier les 4-acyl pyrazolones qui jouent un rôle important dans la chimie de coordination [79-81]. Ils sont caractérisés par leur remarquable pouvoir de chélation. Cependant, leurs complexes de coordination sont largement appliqués en catalyse et en électro-catalyse[80].

N. Ramant et coll.[79] ont synthétisé des complexes neutres de Cu^{II} , Ni^{II} , Co^{II} , Mn^{II} , Zn^{II} , Cd^{II} , Hg^{II} , VO^{II} , ZrO^{II} et UO_2 (**Schéma (I-21)**) avec une base de Schiff dérivé de 1-phenyl-2,3-diméthyl-4-aminopyrazol-5-one et d'acétoacetanilide de structure:

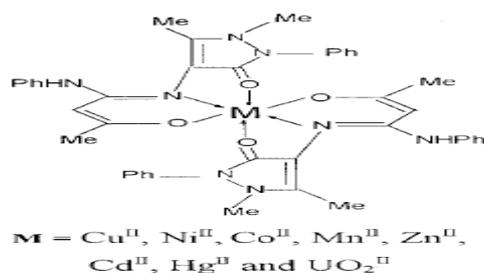


Schéma (I-21): Structure des complexes de pyrazolones.

Le spectre infrarouge du ligand montre une large bande située entre 3500 et 3300 cm^{-1} caractérisant le groupement OH, une bande à 1650 cm^{-1} propre au groupement cétonique de la pyrazolone et une à 3160 cm^{-1} relative à NH. Ces complexes sont monomériques et leurs paramètres électrochimiques ont été déterminés dans le diméthylsulfoxyde (DMSO). L'activité antimicrobienne du ligand et de ses chélates a été testée vis-à-vis des souches bactériennes: *Staphylococcus aureus*, *Klebsiella pneumoniae*, *Bacillus subtilis*, *Escherichia coli*, *Citrobacter ferundii* et *Salmonella typhi*. Il ressort que les complexes sont plus actifs que le ligand libre.

L'activité antioxydante et la réactivité électrochimique d'une série de six complexes de Cu (II) mononucléaires avec des ligands à base de pyrazole -ester diméthylique de l'acide 5-(2-hydroxybenzoyl)-3-méthyl-1-(2-pyridyl)-1H-pyrazol-4-phosphonique, ester méthylique de l'acide 5-(2-hydroxyphényl)-3-méthyl-1-(2-pyridyl)-1H-pyrazole-4-carboxylique et 1-benzothiazol-2-yl-5-(2-hydroxyphényl)-ester méthylique de l'acide 3-méthyl-1H-pyrazole-4-carboxylique, ont été examinés par **B.Kupcewicz et coll.[81]**. Tous ces complexes présentent un potentiel rédox Cu(II)/Cu(I) approprié leur conférant d'agir comme des enzymes antioxydantes. Ces complexes sont des imitations enzymatiques trifonctionnelles possédant des activités catalytiques de type SOD, CAT et GPx.

Les mêmes auteurs ont rapporté des résultats similaires avec d'autres complexes de cuivre avec des pyrazolones méthylesters[82]. L'analyse structurale montre que la présence de substituant phényle dans un cycle pyrazole a contribué à l'allongement de la liaison Cu – N, ce qui peut entraîner différentes réactions. La cytotoxicité des composés obtenus a été évaluée sur trois cellules cancéreuses. Les complexes ont une activité antiproliférative modérée similaire. Tous les complexes, ont été jugés plus actifs contre les lignées cellulaires cancéreuses que les pyrazoles libres.

Les complexes de coordination de l'acide 5-méthylpyrazole-3-carboxylique (Hmpca) avec le cuivre, et le cobalt caractérisés par cristallographie aux rayons X, analyse thermogravimétrique et étude DFT sont étudiés [83]. L'activité antibactérienne et antifongique de ces composés contre huit bactéries (*E. coli*, *S. fecalis*, *B. subtilis*, *K. pneumoniae*, *P. vulgaris*, *S. aureus*, *P. aeruginosa* et *S. typhi*) et deux champignons (*A. flavus* et *C. albicans*) est examinée. La relation structure-activité indique que les complexes ayant une distorsion suffisante de Jahn-Teller avec des valeurs logP élevées, traversent la membrane cellulaire des microbes, créant des dommages intercellulaires. L'activité antitumorale de quatre dérivés de pyrazolone et leurs complexes d'argent correspondants synthétisés et caractérisés par **I.Althagafi et coll.[84]** est examinée et ont été

trouvés dans la gamme nanométrique. Un effet du pouvoir électrique donneur ou accepteur des substituants est noté en corrélation avec la constante de Hamett. De plus, l'activité antitumorale offerte pour le complexe Ag (I)-HL⁴ est prometteuse.

L'intérêt croissant pour le développement de nouveaux matériaux bioactifs possédant des propriétés susceptibles de donner des agents thérapeutiques alternatifs, n'a cessé de croître. Ainsi, des complexes préparés par **O.G. Idemudia et coll.**[44, 85](Figures (I-4)-(I-5)) ont montré une bonne activité antioxydante en utilisant les méthodes de diffusion par disque contre certaines bactéries telles que *Staphylococcus aureus*, *Bacillus pumilus*, *Proteus vulgaris* et *Aeromonashydrophila* pour l'activité antibactérienne et contre radicaux libres 1, 1-diphényl-2-picryl-hydrazyle (DPPH) pour une activité antioxydante.

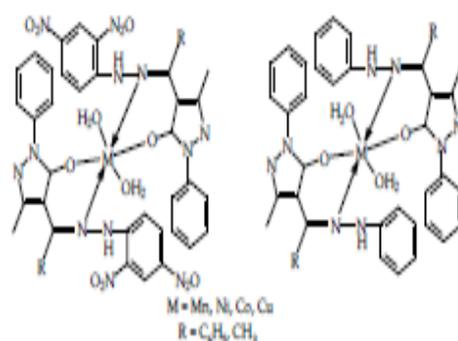


Schéma (I-22): Structures des complexes de métaux de phenylhydrazone.

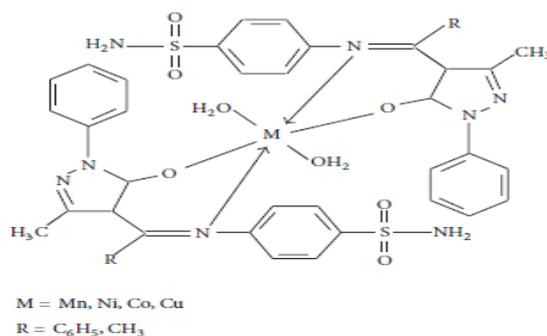


Schéma (I-23): Structures des complexes de métaux de 4-Acetyl-3-methyl-1-phenyl-2-pyrazolin-5-one Sulfanilamide

Il est montré que le mode de coordination est fonction de la nature du groupe acyle en position 4 des pyrazolones[77]. Il en découle des structures distinctives des complexes de Zn (II). Le complexe de zinc avec le ligand N-(1,3-Diphényl-4-benzal-5-pyrazolone)-salicylidènehydrazone et celui avec N-(1,3-diphényl-4-phényléthylène-5-pyrazolone)-salicylidènehydrazone sont mononucléaires et tétranucléaires respectivement. Les complexes de Zn (II) ont des stabilités thermiques et des propriétés de fluorescence différentes.

En outre, les géométries de coordination ont une grande influence sur la structure des produits. De plus de l'effet de substituant du ligand étudié, les résultats suggèrent que l'encombrement stérique du substituant en position 4 affecte la structure des complexes résultants. Les comportements des complexes étudiés, permettent ainsi de comprendre comment la structure moléculaire et les réseaux de coordination résultants peuvent être manipulés en faisant varier la géométrie de coordination des centres métalliques et du ligand[32].

La synthèse et la caractérisation des complexes de dioxovanadium (V) des ligands semicarbazones LH [où, LH = N- (4'-benzoylidène-3'-méthyl-1'-phényl-2'-pyrazolin-5'-one) - semicarbazone (bmphp-semH), N- (4'-butyridène-3'-méthyl-1'-phényl-2'- pyrazolin-5'-one) - semicarbazone (bumphp-semH), N- (4'-iso-butyridène-3'-méthyl-1'-phényl-2'-pyrazolin-5'-one) -semicarbazone (iso-bumphp-semH) ou N- (3'-méthyl-1'-phényl-4'-propionylidène-2'-pyrazolin-5'one) -semicarbazone(mphpp-semH)] est effectuée à partir de solutions mixtes éthanol-méthanol (1/10) par oxydation avec de l'oxygène atmosphérique pendant 2 à 3 jours(Schéma (I-24))[86]. La conception des ligands bases de Schiff pour la présente étude est basée sur la considération que l'ion uranyle, un acide de Lewis dur, a une forte affinité pour les groupes donneurs durs (O, N) afin de former des complexes stables. Il a été démontré que les ligands L₁H, L₂H et L₃H agissent comme bidentate monobasique (N, O), tétradentate dibasique (N₂O₂) et ligand pontant le tétradentate dibasique (N₂O₂), respectivement.

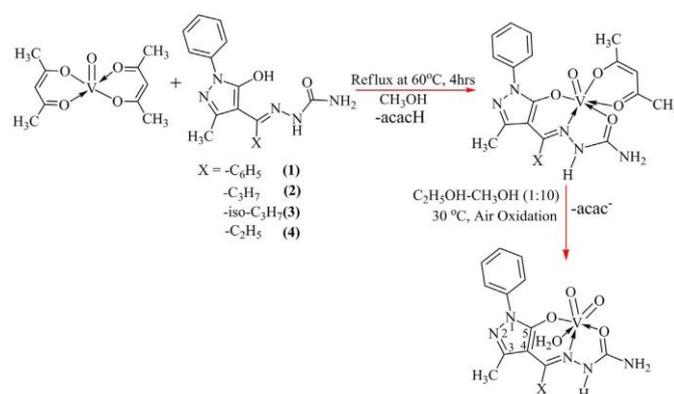


Schéma (I-24): Synthèse des complexes des bases de Schiff de pyrazolones fonctionnalisées.

R.C. Maurya et coll. [42] ont synthétisé deux nouvelles séries de chélates octacoordonnés dioxouranium (VI): (i) mononucléaireschélates de compositions, $[UO_2 (L_1)_2 (H_2O)_2]$ (où $L_1H = N-$ (40-butyrylidène-30-méthyl-10-phényl-20-pyrazoline-50-one) -p-anisidine (bumphp-paH, I), $N-$ (40-butyrylidène-30-méthyl-10-phényl- 20-pyrazoline-50-one)

-m-phénétidine (bumph-mpH, II) ou N- (40-butyrylidène-30-méthyl-10-phényl- 20-pyrazoline-50-one) -p-toluidine (bumph-ptH, III), et $[UO_2 (L_2) (H_2O)_2]$ (où $L_2H_2 = N, NO$ -bis (40-butyrylidène-30-méthyl-10-phényl-20-pyrazolin-50-one) -o-phénylènediamine (bumph-ophdH₂, IV), et (ii) le chélate binucléaire ponté par un ligand de composition $[UO_2 (L_3) (H_2O)_2]_2$ (où $L_3H_2 = N, NO$ -bis (40-butyrylidène-30-méthyl-10-phényl-20-pyrazolin-50-one) -benzidine (bumph-bzH₂, V), sont décrits (**Schéma (I-25)**)

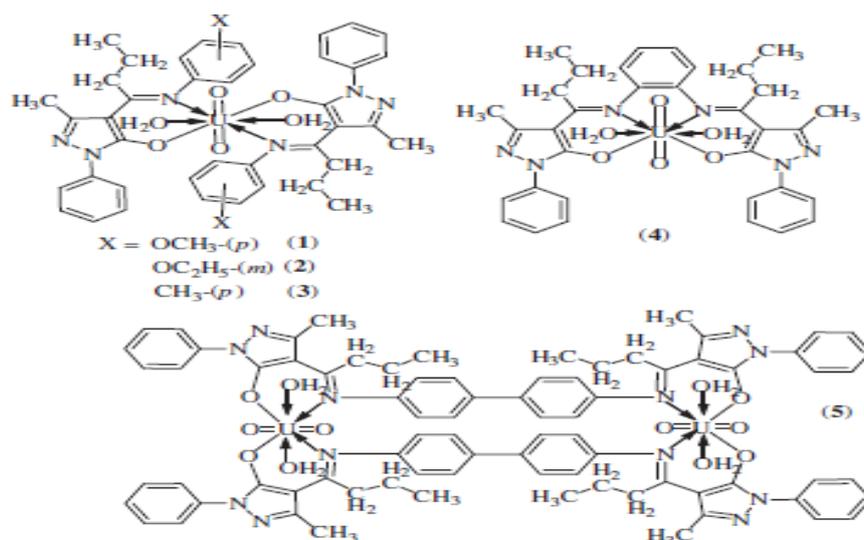


Schéma (I-25): Structures proposées pour les complexes d'uranyle.

Les structures des complexes bases de Schiff de formule générale $[Mo(NO)_2(L)(OH)]$, dans laquelle L est le N- (acide déshydroacétique) -4-aminoantipyrène (dha-aapH), N- (4-acétylidène-3-méthyl-1-phényl-2-pyrazoline-5-one) -4-aminoantipyrine (amphp-aapH) ou N- (3-Méthyl-1-phényl-4-propionylidène-2-pyrazoline-5-one) -4-aminoantipyrine (mphpp-aapH) ont été rapportées [87] (**Schéma (I-18)**). L'étude porte également sur les pouvoirs antimicrobiens et anticancéreux des complexes. Ces derniers présentent des propriétés biologiques puissantes notamment celui contenant le dha-aapH contre les espèces *Aspergillus*, *Pseudomonas*, *E. coli* et *Streptococcus*. Les résultats ont montré une plus activité prononcée contre les *Pseudomonas* et *Streptococcus* par rapport aux deux autres espèces microbiennes.

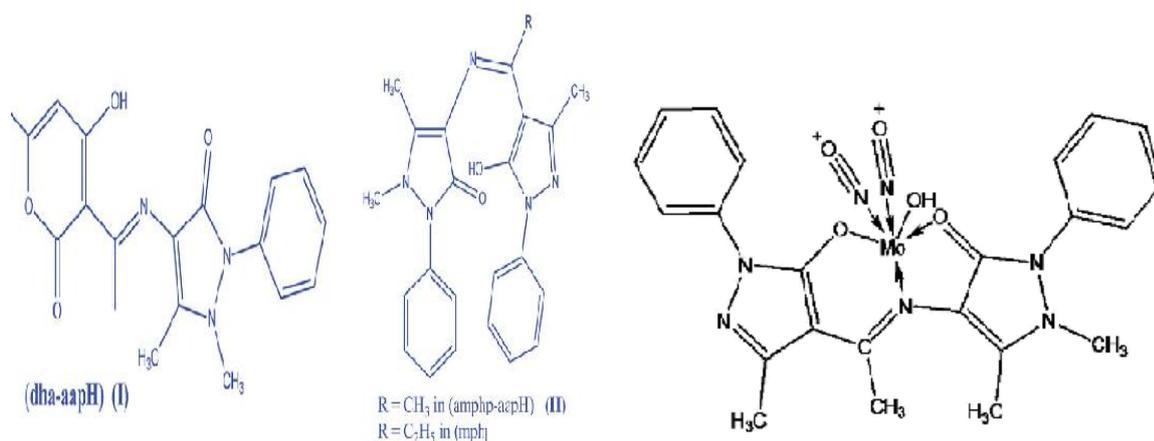


Schéma (I-26): Structures proposées pour les ligands et le complexe de molybdène.

I.3.2. Bilan de quelques travaux électrochimiques antérieurs sur les pyrazolones, les bases de Schiff dérivées des pyrazolones et leurs complexes.

Les propriétés rédox de pyrazole-2-in-5-ones ou pyrazolones- et d'autres composés de structures proches, ont été étudiés moins que les conversions tautomères, interactions acide-base et capacités de complexation, bien qu'il soit connu que diverses applications des dérivés de pyrazole sont dans une large mesure déterminés par les réactions de transfert d'électrons. Par exemple, les pyrazolones présentent une activité antioxydante importante [44, 81, 85]. L'application très large des pyrazolones en chimie analytique est en raison non seulement de leur capacité à complexer, mais aussi de la possibilité de les utiliser comme systèmes rédox [79-81]. Les dérivés pyrazolones-5 sont capables de participer à des réactions d'oxydation radicalaire dans des systèmes biologiques.

Pour mieux situer notre travail et les résultats qui en découlent, il est apparu souhaitable de rappeler quelques résultats connus sur l'électrochimie des β -dicétones notamment des dérivés des pyrazolones et leurs complexes.

I.3.2.1. Réactivité électrochimique des β -dicétones et pyrazolones.

Les premières études électrochimiques des β -dicétones ont porté sur la réduction polarographique de ces composés en milieu protique (hydro alcoolique) [88]. Le but de ces travaux était d'étudier la réactivité de ces systèmes, à savoir la nature et le mode du transfert de charge. Il a été établi que, dans ce milieu, les β -dicétones se réduisent d'abord en une étape monoélectronique, suivie d'une ou plusieurs étapes chimiques conduisant à plusieurs produits dont la nature dépend fortement du pH de la solution et du potentiel appliqué à l'électrode. En milieu non aqueux, en particulier dans l'acétonitrile (AN) et le diméthylsulfoxyde (DMSO), plusieurs auteurs ont effectué des études systématiques sur un grand nombre de β -dicétones.

Ces travaux, entrepris chacun dans une optique différente, ont abouti à de nombreuses conclusions intéressantes. En étudiant la réduction du dibenzoylméthane dans le DMSO, **R.C. Buchta et coll. [89]** ont envisagé un mécanisme où l'anion radical résultant du transfert électronique ($0,5 e^-$ par molécule de β -dicétone) réagit avec la β -dicétone non réduite pour former finalement le dimère pinacolique et l'ion énolate.

De leur côté, **T.E. Neal et R.W. Murray [90]** et à partir de résultats sur la réduction de l'acétylacétone dans l'acétonitrile, ont démontré que le processus à l'électrode est monoélectronique et que le produit final est l'anion énolate (acac⁻).

Plus tard, **A. Kuncaka et coll. [91]** ont rapporté la synthèse et l'étude du (p-dicétone) 1, 10-di (a-cyclohexanone) décane-1, 10-dione et du 3,14-diacétylhexadécane-2,15-dione. Les réductions électrochimiques de ces composés ont été étudiées dans le tétrahydrofurane sur électrode de mercure. Les résultats voltamétriques, coulométriques et d'analyse UV-visible indiquent que la forme réduite générée après échange de deux électrons est les anions correspondants.

A.V. Bukhtiarov et coll. [92] ont étudié la réduction cathodique de nombreuses β -dicétones dans l'acétonitrile, ainsi que d'autres composés organiques contenant un hydrogène mobile, en fonction de la nature de l'électrode de travail. Ils ont clairement montré que le mécanisme de réduction électrochimique de ces composés dépend fortement de la nature de l'électrode de travail utilisée. En effet, il a été établi, par exemple, que lorsque la réduction de l'acétylacétone est effectuée sur une électrode de carbone ou de cadmium, le processus électrochimique est biélectronique et est associé à une réaction de cyclisation intermoléculaire sans déprotonation du produit primaire de la réduction. Au contraire, sur une électrode de platine, la réduction de l'acétylacétone est monoélectronique et suivie d'une déprotonation du produit primaire de la réduction et de la formation de l'énolate comme espèce finale.

Des études très diversifiées ont entrepris l'examen du comportement redox des dérivés pyrazolones et leurs complexes dans des milieux variables et sur différentes électrodes. L'étude électrochimique de la réduction du 1,10-bis (1-phényl-3-méthyl-5 hydroxy-4-pyrazolyl) -1, 10-décanedione par voltamétrie, polarographie et coulométrie effectuée en milieu tétrahydrofurane et sur une électrode de mercure confirme la précédente réduction [93]. En effet, il a été établi que, ces composés se réduisent d'abord en une étape biélectronique irréversible, attribuée à la réduction des groupements carbonyles. Cette étape est suivie d'une réaction chimique rapide qui produit le dianion stable. Des complexes de Co(II) et de Cu(II) générés (**Schéma (I-27)**) avec les dianions sont aussi étudiés.

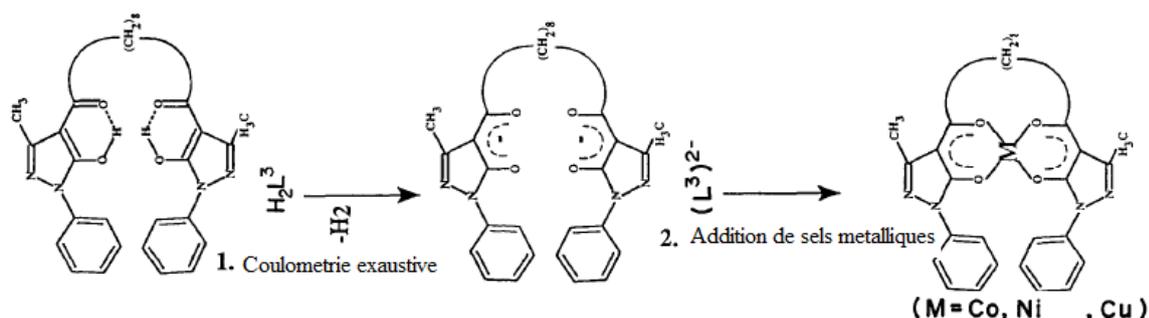


Schéma (I-27): Génération de complexes de Co et de Cu avec le dianion du 1,10-bis(1-phényl-3-méthyl-5-hydroxy-4-pyrazolyl)-1,10-décane-1,10-dione.

En 2003, V. Toropchina et coll. [94] ont publié des travaux de recherche sur les processus de transfert électronique dans une série de pyrazole-2-in-5-ones (pyrazolones-5) et certains de leurs thioanalogues examinés expérimentalement dans l'acétonitrile et l'éthanol par voltamétrie cyclique. Les résultats sont vérifiés théoriquement par la méthode des calculs quantiques. Le comportement électrochimique des thiopyrazolones et de leurs analogues oxygénés diffère. Un effet de la nature de l'électrode, de l'hétéroatome et des substituants exercé sur les potentiels rédox est noté. Des schémas de procédés redox pour les composés étudiés en milieu non aqueux sont suggérés (Schéma (I-28a)- I-28c)). Les schémas tiennent compte de la capacité des pyrazolones-5 à l'autoprotonation. On montre que l'électrooxydation du 1-phényl-3-méthyl-4-benzoylpyrazole-2-in-5-one et de ses thio analogues se produisent de la même manière qu'une oxydation chimique avec la formation de divers dimères. Il est établi qu'en l'absence des substituants actifs lors de l'électro réduction des composés étudiés, le centre réactionnel est le cycle pyrazolone, dont la réduction n'entraîne pas la décomposition du système hétérocyclique.

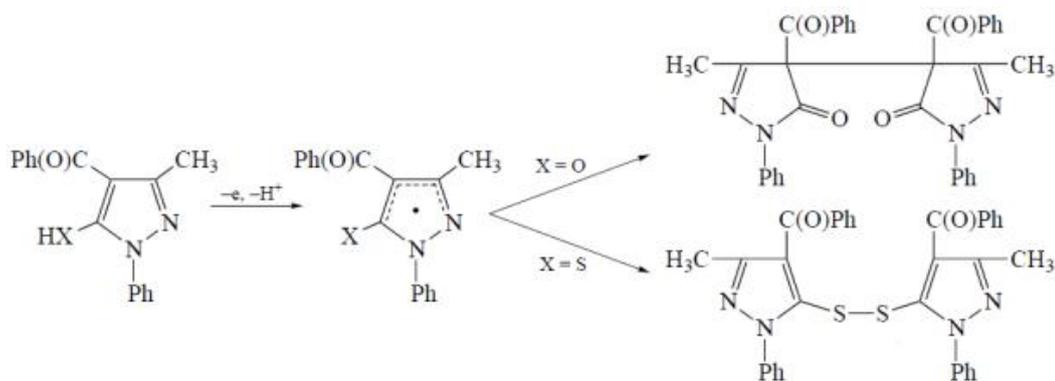


Schéma (I-28a): Mécanisme d'oxydation des pyrazole-2-in-5-ones [94]

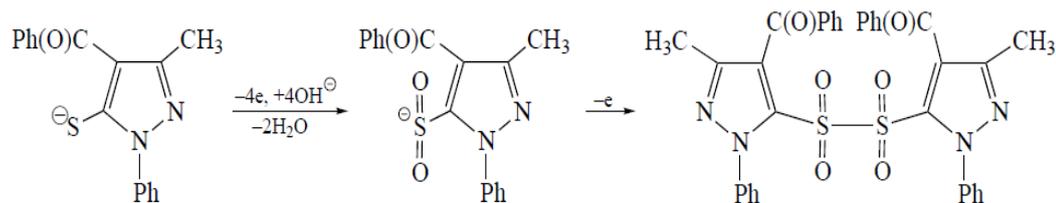


Schéma (I-28b): Mécanisme d'oxydation des thiopyrazole-2-in-5-ones en présence d'excès de base Et_4NOH [94].

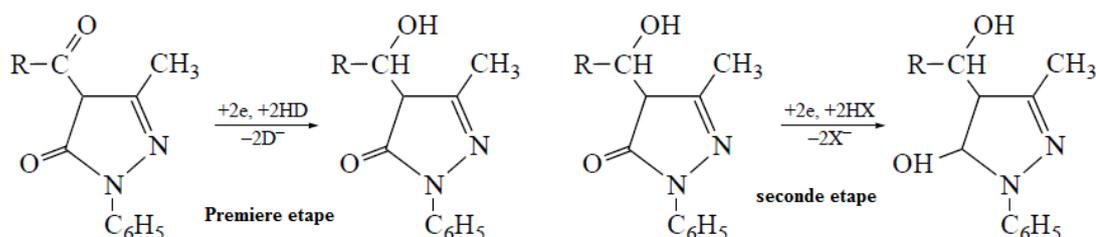


Schéma (I-28c): Mécanisme de réduction des pyrazole-2-in-5-ones [94].

M.M. Ghoneim et coll. [95] ont étudié la réduction électrochimique de quatre colorants pyrazolyl-azoïques dérivés de la 3-acétylamino-1-phényl-5-pyrazolone) (**Schéma (I-29)**) sur une électrode de mercure dans des solutions tampon universel à différents pH contenant 10% de DMF, en utilisant la polarographie, la voltamétrie cyclique et la coulométrie à potentiel contrôlé. Les résultats montrent, que ces composés se réduisent en une étape irréversible attribuée à la réduction du groupe d'azométhine ($-\text{CH}=\text{N}$) en amine correspondante ($-\text{CH}_2-\text{NH}$) suite à la consommation de quatre électrons.

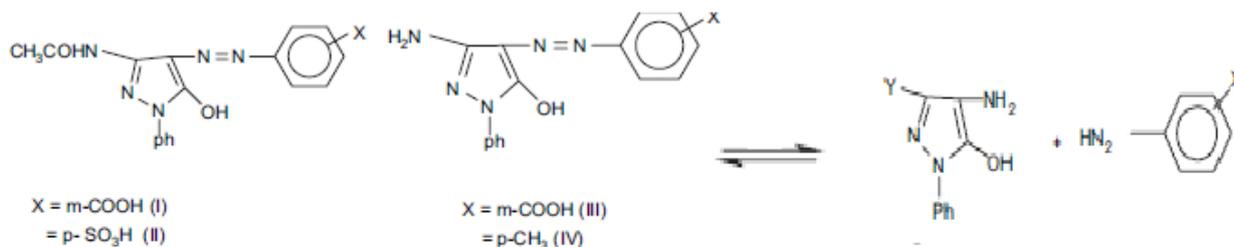


Schéma (I-29): Structure des dérivés de la 3-acétylamino-1-phényl-5-pyrazolone et de leurs produits de réduction [95].

La réduction électrochimique des bases de Schiff (5-phenylpyrazol-3-ylidene]indol-2-ones) (**Schéma (I-30)**) dans le diméthylformamide en présence de 0,1 M de LiCl sur une électrode de mercure rapportée en 2009 par A. K Gupta et coll.[96] confirme la conclusion de cette dernière étude. Ces auteurs ont montré que chaque composé se réduit en une étape bi électronique dont le potentiel est variable selon le substituant. Cette réduction irréversible est attribuée au doublet de l'azote de l'imine conduisant à l'amine selon un mécanisme ECE.

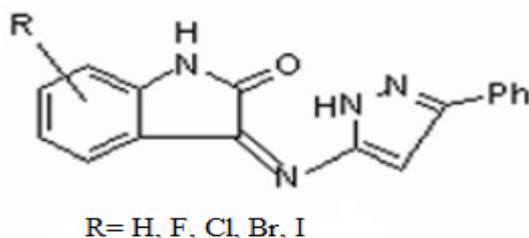


Schéma (I-30): Structure des bases Schiff (5-phenylpyrazol-3-ylimino]indol-2-ones).

L'étude de l'électro-oxydation du métamizole, un précurseur de la drogue largement utilisé dans de nombreux pays comme analgésique dont les propriétés thérapeutiques sont attribuées à sa forme hydrolysée est étudié par **R.P. Bacil et coll. [97]**. Le métamizole présente trois procédés d'oxydation en milieu aqueux (Britton Robinson Buffer) et DMF. Le premier processus est réversible dans le dernier milieu. Un mécanisme d'électrooxydation du métamizole est proposé (**Schéma (I-31)a, b)**)

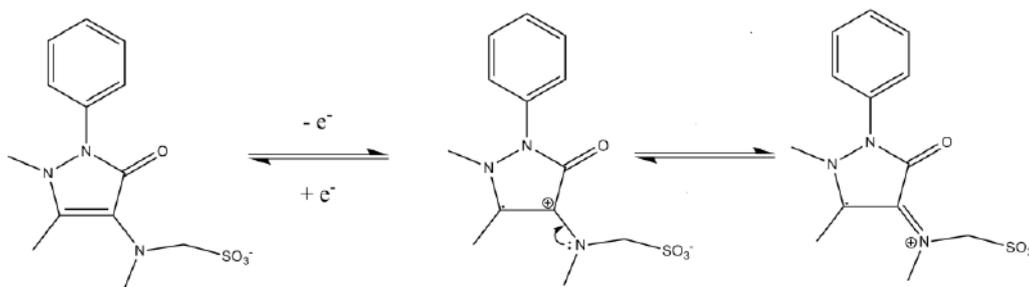


Schéma (I-31a): Mécanisme d'oxydation de métamizole dans DMF [97]

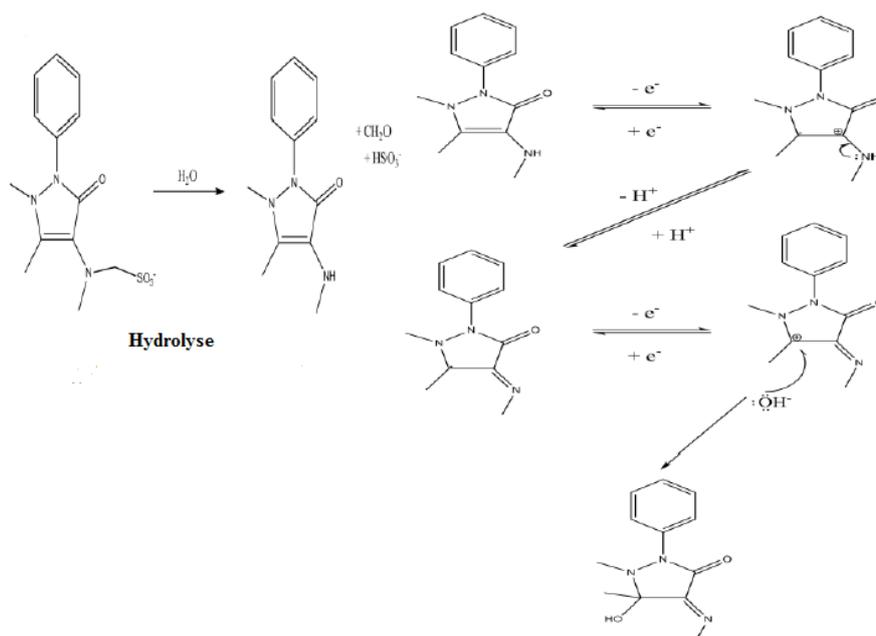


Schéma (I-31b): Mécanisme d'oxydation de métamizole en milieu aqueux (Britton Robinson Buffer) [97]

Une série d'acides {phénylhydrazono) -4,5-dihydro-pyrazol-1-yl] phénoxy} {4- [3-méthyl-5-oxo-4- (4 | 2-oxo-1-pipéridine-1- -ylméthyl-1,2-dihydro-indol-3-ylidène) -hydrazides synthétisés par réaction du Mannich {4- [3-méthyl-5-oxo-4- (4 | (2-oxo-1,2-dihydro-indol-3-ylidène) -hydrazide d'acide phénylhydrazono) -4,5-dihydro-pyrazol-1-yl] -phénoxy} -acétique avec une solution aqueuse de formaldéhyde et une solution de pipéridine dans le diméthylformamide (**Schéma (I-32)**) Le comportement électrochimique de ces composés a été étudié par deux techniques, à savoir la polarographie et la voltamétrie cyclique. Les résultats des deux techniques ont été comparés et les mécanismes de réduction en milieu acide et basique ont été proposés [98].

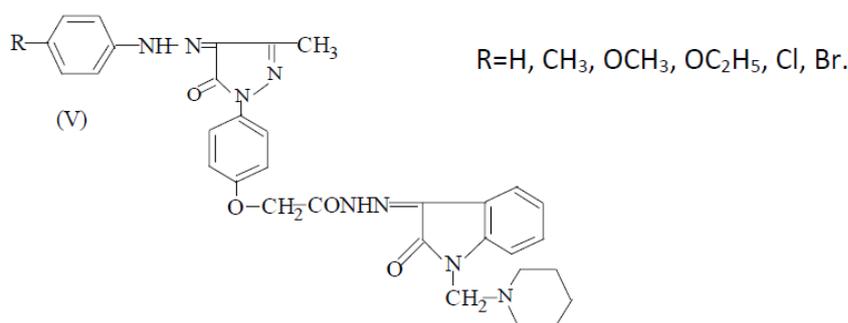


Schéma (I-32): Structure du {phénylhydrazono) -4,5-dihydro-pyrazol-1-yl] phénoxy} {4- [3-méthyl-5-oxo-4- (4 | 2-oxo-1-pipéridine-1- -ylméthyl-1,2-dihydro-indol-3-ylidène) –hydrazides [98]

Récemment, **R.P. Bacil et coll.** [99] ont publié des travaux sur l'oxydation électrochimique de la dipyrone ou [(1,5-diméthyl-3-oxo-2-phénylpyrazol-4-yl)- ethylamino] methanesulfonic acide] symbolisé (MTM) en utilisant de l'antipyrine (1,5-diméthyl-2-phénylpyrazol-3-one) (AA), de la 4-aminoantipyrine (4-amino-1,5-diméthyl-2-phénylpyrazol-3-one) (4AA), de la 4-méthyl-aminoantipyrine (MAA) et de la 4-diméthyl-aminoantipyrine ou (4-(diméthylamino)-1,5- diméthyl-2-phénylpyrazol-3-one) (DMAA), comme molécules modèles pour l'élucidation de tous les signaux voltamétriques du MTM. Cette dernière et les autres pyrazolones présentent jusqu'à quatre étapes électrochimiques d'oxydation. Les voltamogrammes obtenus pour les solutions AA présentent un processus d'oxydation électrochimique irréversible impliquant le transfert d'un seul électron à Epa₃ (commun à tous les dérivés de pyrazolone), car cette molécule ne comporte aucun substituant sur le cycle pyrazolone; par conséquent, la possibilité d'oxydation la plus plausible est dans l'atome d'azote, adjacent au cycle aromatique, avec un mécanisme similaire à celui observé pour l'acétaminophène. Tandis que les amino pyrazolones présentent d'autres processus d'oxydation électrochimique à Epa₀ ou Epa₁. Ces molécules (4-AA, MAA, DMA et MTM) ont

un fragment énamine (-C=C-N-) en tant que substituant du cycle pyrazolone (**Schéma (I-33)**)
 Il est déduit que les processus d'oxydation dans ces molécules impliquent ce fragment énamine. La stabilisation des produits d'oxydation dépend de différents effets: la libération de protons ajoutée à la stabilité thermodynamique, dans le cas de la formation d'imines à Epa₀ (4AA et MAA) et l'hyperconjugaison (stabilisation σ) dans le cas de la formation d'iminium (DMAA) et MTM) à Epa₁. Le processus observé à Epa₀ correspond à l'oxydation des énamines primaires et secondaires dépendant du pH, alors que le processus observé à Epa₁, qui se produit dans les énamines tertiaires, est indépendant du pH. Le potentiel de pic d'oxydation suit l'ordre suivant: MAA < 4AA < DMAA < MTM et il a été démontré que le DMAA en milieu aqueux peut simuler le MTM en milieu aprotique.

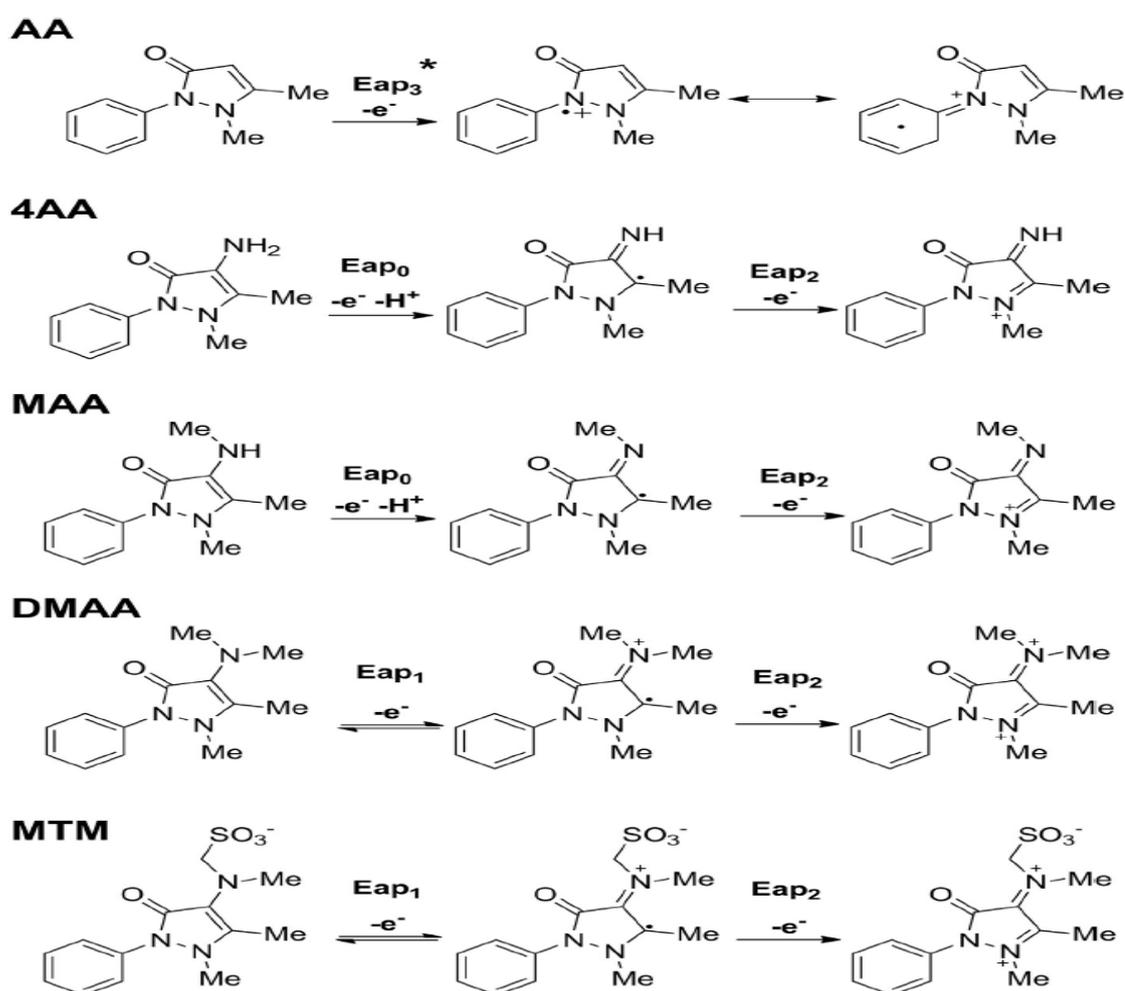
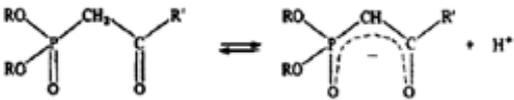
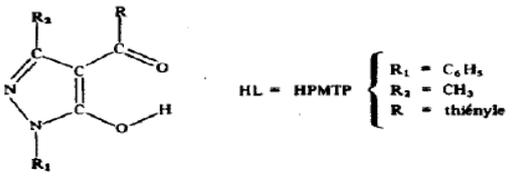
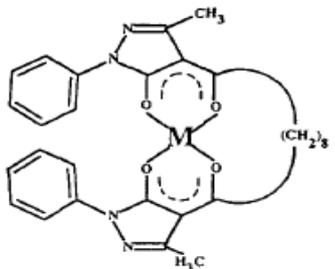
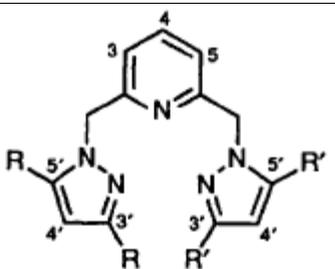
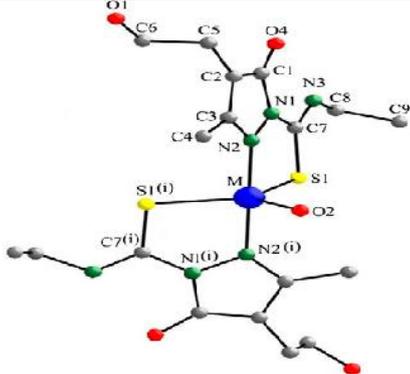
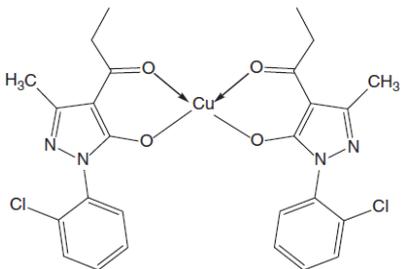
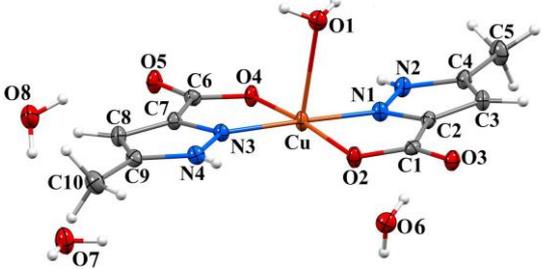


Schéma (I-33): Mécanisme d'oxydation électrochimique des dérivés de l'antipyrine et la dipyrone [99].

Les pyrazolones sont de bons chélatants acides. Dans le tableau (I-2) sont mentionnés quelques travaux sur les propriétés redox des complexes des pyrazolones.

Tableau (I-2): Bilan d'études sur la réactivité des complexes des pyrazolones.

Structures des complexes	Conditions	Résultats	Réf.
<p>$U(VI)O_2L_2$ L = acyf-4-pyrazolone-5 ou β cétosphosphonates</p>  <p>Si $R=Et, R'=C_6H_5$ le ligand est HDEPP</p>  <p>HL = HPMTF $\left\{ \begin{array}{l} R_1 = C_6H_5 \\ R_2 = CH_3 \\ R = \text{thényle} \end{array} \right.$</p>	<p>CP ET=Hg ER=ECS</p>	<p>*Influence notable des propriétés du ligand notamment son acidité affecte le mécanisme de réduction de l'uranyle. *$L'U(V)O_2^+$ se stabilise en présence de β cétosphosphonates</p>	[100]
<p>1,10-bis (1-phényl-3-méthyl-5-hydroxy-4-pyrazolyl) -1, 10-décanedione</p>  <p>[ML](M= Co, Ni ou Cu)</p>	<p>THF ET= Hg</p>	<p>*Pour [CuL], une symétrie planaire carrée faiblement déformée par le tétraèdre a été trouvée, alors que pour [CoL] un octaèdre déformé a été proposé. *Les systèmes redox des couples métalliques ont été déterminés</p>	[93]
 <p>L^1 : $R = R' = H$ L^2 : $R = H$; $R' = Me$ L^3 : $R = R' = Me$</p> <p>$[Ru(L^1)_2][ClO_4]_2 \cdot H_2O$ $[Ru(L^2)_2][ClO_4]_2 \cdot H_2O$ $[Ru(L^3)_2][ClO_4]_2 \cdot H_2O$ $[Ru(L^1)(L^2)][ClO_4]_2 \cdot H_2O$ $[Ru(L^1)(L^3)][ClO_4]_2 \cdot H_2O$ $[Ru(L^2)(L^3)][ClO_4]_2 \cdot H_2O$</p>	<p>CH_3CN ER= (ECS)</p>	<p>*Ru (III) / Ru(II) réversible *n=1 *L^1, L^2, L^3 se réduisent entre (-1,90 et -2,20 V / ECS) Absence de sites accepteurs d'électrons. *$E_{Ru(I) / Ru(0)}$ se déplace de 8mV pour chaque méthyle supplémentaire dans la structure. *L'effet électronique l'emporte sur l'effet stérique.</p>	[101]

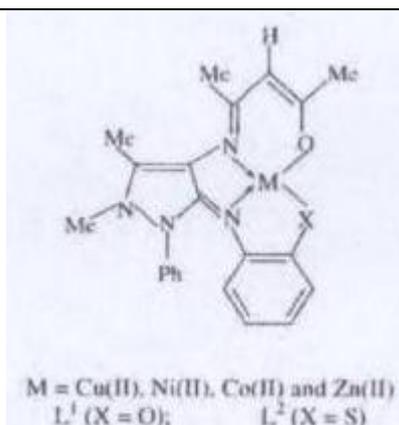
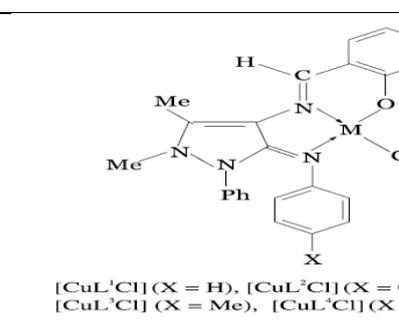
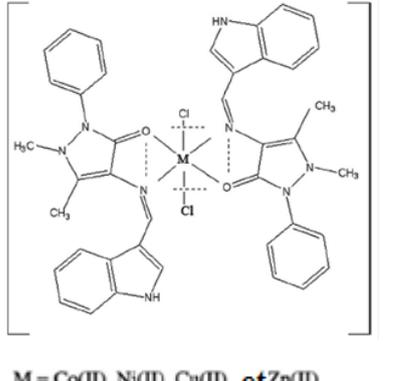
 <p>M = Cu(II) et Ni(II)</p>	<p>15 mM de trisodium citrate et 150 mM de NaCl ER=Ag/AgC I/KCl</p>	<p>Les caractéristiques électrochimiques de tous les complexes sont déterminées</p>	<p>[102]</p>
	<p>DMSO</p>	<p>Les potentiels des couples : Cu(II) / Cu(I) = -0.902V et Cu(I)/Cu(0)= -1.999V Cu(0) / Cu(I)= -0.729 V</p>	<p>[31]</p>
	<p>Methanol ER=Ag/Ag Cl/KCl</p>	<p>Les potentiels des couples : Cu(II) / Cu(I) =-0.561V</p>	<p>[83]</p>

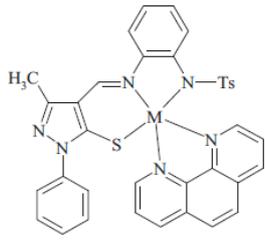
I.3.2.2. Réactivité électrochimique des bases de Schiff dérivées des pyrazolones et leurs complexes métalliques.

L'ensemble des travaux de recherche rapportés sur le comportement redox des bases de Schiff dérivées des pyrazolones et leurs complexes métalliques décrivent l'effet de l'encombrement stérique ou/et électrique des substituants des ligands sur les potentiels d'oxydoréduction des complexes. La réactivité est fonction aussi du milieu d'étude et du type d'électrode de travail utilisée. L'intérêt pour la chimie de coordination des 4-acyl-5-pyrazolones, est en considérable augmentation. En raison de leur quatre positions réactives, les cycles pyrazolone subissent des réactions d'acylation avec des chlorures d'acide et forment des dérivés d'4-acylpyrazolone, qui sont capables pour donner des chélates avec plusieurs cations métalliques de cuivre, cobalt, nickel, fer, uranyle ... En raison de la présence des deux atomes donneurs d'oxygène et du phénomène de tautomérie céto-énolique facile, ils coordonnent facilement les ions métalliques après

déprotonation du groupe énolique. Ainsi des complexes métalliques stables sont formés avec des anneaux à six chaînons chélatés. La réactivité électrochimique des ligands bases de Schiff pyrazoloniques est toujours donnée associée à celle des complexes. Au **tableau (I-3)** sont rassemblés certains résultats d'études qui ont examiné l'activité redox des complexes des bases de Schiff dérivées des pyrazolones.

Tableau (I-3): Bilan de quelques études sur la réactivité des complexes des bases de Schiff dérivées des pyrazolones.

Structures des complexes	Conditions	Résultats	Réf.
 <p>M = Cu(II), Ni(II), Co(II) and Zn(II) L¹ (X = O); L² (X = S)</p>	CH ₃ CN	Les caractéristiques électrochimiques de tous les complexes sont déterminées.	[103]
 <p>[CuL¹Cl] (X = H), [CuL²Cl] (X = Cl), [CuL³Cl] (X = Me), [CuL⁴Cl] (X = NO₂)</p>	CH ₃ CN	*Les potentiels des couples : Cu ^{III} /Cu ^{II} = 0.56 V Cu ^{II} /Cu ^I = -0.7V Cu ^I /Cu ⁰ = -1.22V *Processus redox irréversibles	[104]
 <p>M = Co(II), Ni(II), Cu(II) et Zn(II)</p>	CH ₃ CN ER= Ag/AgCl	*Les potentiels des couples : Co(II)/Co(I) = - 0.439 V Ni(II)/Ni(III) = - 0.397 V *Processus redox irréversibles	[105]

 <p style="text-align: center;">1-5</p> <p>M = Cu(II) (1), Co(II) (2), Ni (II) (3), Zn(II) (4), Cd(II) (5)</p>	Mélange d'acetonitrile- methanol	Electrogenation des complexes	[106]
---	--	----------------------------------	-------

I.4. Corrosion des aciers dans le béton.

La durée de vie des bâtiments en béton armé est limitée par un phénomène très ennuyeux qui est la corrosion des armatures du béton. Celle-ci est causée principalement par la réduction du pH due à la carbonatation du béton par le CO_2 et la pénétration d'espèces agressives telles que les chlorures, les sulfates et l'oxygène. L'utilisation d'inhibiteurs organiques pour protéger les armatures du béton est un moyen simple et efficace. Parmi eux, les hétérocycles contenant des éléments tels que l'azote, l'oxygène et le soufre ainsi que le cycle aromatique dans leurs structures facilitant leur adsorption sur la surface métallique. L'intérêt de la présence de ces composés dans la microstructure du béton ou à sa surface consiste au blocage des pores suite à leur adsorption et la formation d'un film protecteur séparant l'armature de la solution dans les pores. De ce fait, le processus de diffusion des espèces agressives devient difficile et la résistance de la couche diffuse augmente.

Dans cette partie de ce chapitre sont rapportées des généralités et des travaux antérieurs sur le béton et sur la corrosion et la protection des armatures du béton armé. De brefs rappels bibliographiques sur l'application des bases de Schiff dérivées des pyrazolones comme inhibiteurs de corrosion des métaux en présence de chlorures sont mentionnés. Les mécanismes majeurs qui contrôlent la vitesse de corrosion, sont distingués.

I.4.1. Notions sur la corrosion.

La corrosion résulte d'une action chimique ou électrochimique d'un environnement sur les métaux et les alliages. La corrosion est un phénomène qui dépend du matériau utilisé, de la conception de la pièce (forme, traitement, assemblage) et de l'environnement. Elle touche tous les domaines, du circuit intégré au pont en béton armé. Dans les pays industrialisés, les coûts de la corrosion représentent trois à quatre pour-cent du produit national brut.

Ces chiffres prennent en compte:

- Les pertes directes : remplacements des matériaux.
- Les pertes indirectes : réparations, pertes de production.

- Les mesures de protection : utilisation de matériaux plus chers corrodés et des équipements dégradés par la corrosion, résistant à la corrosion, de revêtements et de protection cathodique.
- Les mesures de prévention : surdimensionnement des structures porteuses, inspections, entretiens.

La corrosion n'est pas seulement une source de gaspillage de matières premières et d'énergie, elle peut en plus provoquer des accidents graves ou même mortels et, dans certains cas, contribuer à la pollution de l'environnement naturel. On estime que la corrosion détruit un quart de la production annuelle mondiale d'acier, ce qui représente environ 150 millions de tonnes par an ou encore 5 tonnes par secondes.

La corrosion est un phénomène nuisible: elle détruit le matériau ou réduit ses propriétés, le rendant inutilisable pour une application prévue.

On peut distinguer trois types de corrosion:

- Corrosion chimique.
- Corrosion électrochimique.
- Corrosion bactérienne.

La corrosion électrochimique de l'acier peut être décrite de manière simplifiée, l'acier se dissout selon la réaction suivante:



Quand le fer se corrode, la vitesse est généralement contrôlée par la réaction cathodique, qui en principe est beaucoup plus lente (contrôle cathodique).

En solution désaérée, la réaction cathodique est la suivante:



Cette réaction est assez rapide dans les acides mais elle est lente dans les milieux aqueux neutres ou basiques.

La réaction cathodique peut être accélérée par l'oxygène dissous suivant la réaction suivante:

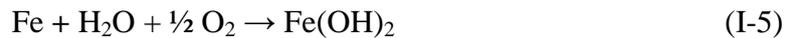
(Processus appelé dépolariation)



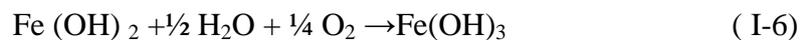
En ajoutant les équations (I-1) et (I-3) qui font intervenir la réaction:



On obtient l'équation (I-5)



L'hydroxyde ferreux, $\text{Fe}(\text{OH})_2$ compose la barrière de diffusion à l'interface métal solution à travers la quelle l' O_2 doit diffuser. Le pH de $\text{Fe}(\text{OH})_2$ saturé est d'environ 9.5. La couleur de $\text{Fe}(\text{OH})_2$ bien que blanche quand il est pur, et normalement verte ou noir-vert à cause d'un début d'oxydation à l'air. La surface extérieure du film d'oxyde exposée à l'oxygène dissous, se transforme d'hydroxyde ferreux en hydroxyde ferrique hydraté ou en hydroxyde ferrique :



L'hydroxyde ferrique hydraté de couleur orange à brun-rouge compose la plus grande partie de la rouille ordinaire. Le $\text{Fe}(\text{OH})_3$ saturé a un pH presque neutre.

I.4.2. Notions sur le béton armé.

Le béton est un composite hétérogène qui résulte du mélange intime du ciment (liant hydraulique), de granulats, de sable, d'eau et éventuellement d'adjuvants. C'est le matériau de construction le plus utilisé au monde, que ce soit en bâtiment ou en travaux publics.

Il existe plusieurs sortes de ciment offrant des caractéristiques différentes. Le plus usuel est le ciment dit "Portland".

L'eau de gâchage peut être un facteur de dégradation si elle contient des ions agressifs. Les adjuvants ou régulateurs de prises comme CaSO_4 et CaCl_2 ragoutés en faibles quantités (5%) peuvent affecter la corrosion des armatures.

Le dosage des différents constituants du béton dépend du type de matériau recherché, déterminé par ses utilisations. En effet, ses propriétés physiques et mécaniques dépendent de sa composition et de facteurs extérieurs, tel que la température.

Le béton armé est l'intime assemblage de barres d'acier (armatures) et de béton afin de compenser la mauvaise tenue de ce dernier à la traction. Cet assemblage est rendu possible grâce à la dilatation comparable des deux matériaux [107].

I.4.3. L'eau interstitielle du béton.

La structure du béton durci comporte des pores de différentes dimensions. Ces derniers renferment une phase aqueuse appelée eau interstitielle fortement alcaline (pH=13,5), ce qui passive normalement les armatures du béton. L'hydratation du ciment entraîne la rupture de certaines liaisons chimiques de constituants anhydres et il s'établit un équilibre

entre la solution interstitielle et la phase hydratée. Suite à ceci la composition de la phase liquide interstitielle évolue en fonction du temps (**Figure (I-1)**).

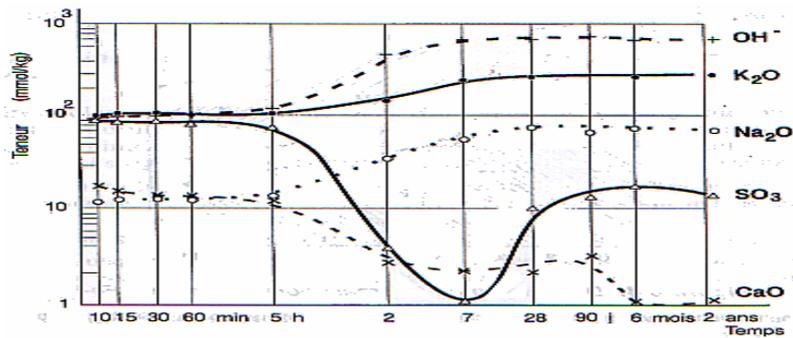


Figure (I-1): Evolution de la composition de la phase interstitielle aqueuse [107].

I.4.4. Vieillessement du béton.

Le vieillissement du béton armé est généralement attribué à la corrosion des armatures métalliques. Des réactions chimiques se produisent aussi au sein de la structure en béton et contribuent fortement à sa fragilisation et à l'apparition de fissures permettant la pénétration des ions chlorure, sulfate et du dioxyde de carbone.

I.4.4.1. Alkali-réaction.

L'alkali-réaction est une attaque chimique qui consiste en par la formation d'un gel gonflant de silico-calco-alkalin résultant de la réaction entre les granulats contenant des formes de silices réactives et la phase liquide interstitielle du béton contenant des alcalins comme le potassium et le sodium. Le gel étant confiné par la pâte de ciment environnante, il en découle des pressions internes, qui peuvent éventuellement conduire à l'apparition de déformations irréversibles, à la fissuration et à la détérioration de la pâte de ciment hydratée. Ce processus est favorisée par une humidité et une teneur en alcalins du béton élevées.

I.4.4.2. Lixiviation.

Le phénomène de lixiviation des bétons correspond à la mise en solution de certains constituants du béton notamment la portlandite, les silicates de calcium hydratés et les aluminates et sulfoaluminates de calcium hydratés. Etant donnée la basicité élevée de la solution contenue dans les pores du béton, la majorité des fluides (eaux de ruissellement sous l'effet de la pluie, eau de mer, eaux souterraines et neige) présentent un milieu acide, entraînant ainsi un déséquilibre chimique au sein de la structure. La formation et l'expansion des sels solubles ou insolubles entraîne alors la dégradation et la fragilisation du matériau cimentaire, en augmentant la porosité interne et en diminuant les propriétés mécaniques du béton.

I.4.5. Processus de la corrosion des aciers dans le béton.

Dans le béton sain, le pH étant de l'ordre de 13 permet de créer un film passif qui protège les armatures contre la corrosion. En présence d'eau et d'oxygène et pour des valeurs de pH inférieures à 10,5, ce film devient instable et peut alors se dégrader au fil du temps. Cette passivation peut être réduite si le béton d'enrobage est atteint par la carbonatation ou la pénétration des ions chlorures (initiation de la corrosion). L'interaction de ces deux phénomènes entre eux change la structure du réseau poreux. En effet, la carbonatation peut affecter la diffusion des chlorures au sein du béton, de par son influence sur la porosité de ce dernier. La surface de l'acier se corrodant fonctionne alors comme une électrode mixte formée d'anodes et de cathodes reliées électriquement par le corps de l'acier lui-même, siège de réactions parallèles et simultanées. L'eau interstitielle dans le béton fonctionne comme un électrolyte complexe. Par conséquent, en présence d'anions agressifs, un accroissement du fonctionnement en pile de corrosion se produit, accompagné d'un potentiel électrochimique à la surface de l'acier.

À l'anode, le fer se dissout dans l'électrolyte puis réagit pour former le produit de corrosion, c'est-à-dire la rouille. Cette réaction à l'anode ne peut avoir lieu que si les électrons libérés sont consommés à la cathode. Il est par conséquent nécessaire d'être en présence d'eau et d'air pour maintenir la réaction (**Figure (I-2)**).

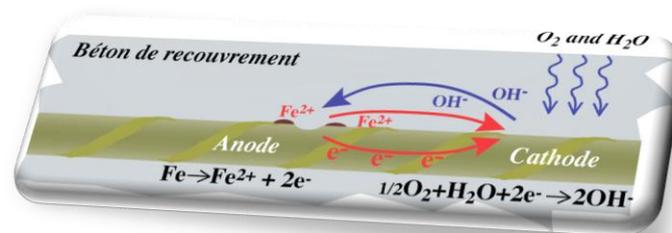


Figure (I-2): Processus de corrosion dans le béton

La transformation du fer en rouille est accompagnée par une augmentation de volume qui peut atteindre 6 fois le volume initial. Ceci peut endommager l'enrobage et le faire éclater. Par conséquent la diffusion de l'oxygène, du dioxyde de carbone et des ions agressifs Cl^- ou/et SO_4^{2-} peut s'accroître et la corrosion de l'armature devient plus rapide.

La corrosion des armatures est le plus souvent de type électrochimique se présentant sous deux formes essentielles :

➤ **Uniforme ou généralisée:** c'est la forme la plus courante qui résulte de l'exposition de l'acier au milieu acide provoquée par la présence d'agents agressifs (pluies acides).

➤ **Par piqures:** Elle se caractérise par une attaque très localisée d'où son nom de "piqûre" et est généralement associée à une rupture locale du film passif qui se produit souvent en présence de chlorures ou lorsque la passivation des armatures est incomplète.

Le contrôle de la corrosion est relié à la disponibilité d'un réactif ou à la cinétique de réaction d'un produit. Dans le béton, la réaction de corrosion est souvent contrôlée par la réduction de l'oxygène et de l'eau (réaction cathodique), parce que la disponibilité des réactifs est reliée à la diffusion dans le béton. **G.S. Duffo et coll. [108]** mentionnent que le processus de corrosion des armatures dans le béton est différent de celui en condition atmosphérique et est similaire à la dégradation de l'acier immergé dans une solution alcaline carbonatée.

La réaction de corrosion qui implique la précipitation des produits de corrosion autour des armatures est complexe. La rouille est composée de plusieurs oxydes et hydroxydes qui possèdent différentes propriétés. Selon les conditions environnementales autour des armatures, la réaction de corrosion peut favoriser la formation de certains produits de corrosion et limiter la précipitation des autres.

La magnétite (Fe_3O_4), maghemite ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$), lepidocrocite ($\gamma\text{-FeOOH}$), goethite ($\alpha\text{-FeOOH}$), akaganeite ($\beta\text{-FeOOH}$) et hematite ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) sont les produits de corrosion typique que l'on retrouve dans le béton. **G.S. Duffo et coll.** en 2004 [108] ont analysé la rouille provenant d'une structure âgée de 65 ans en conditions urbaines. Leurs observations démontrent qu'il y a deux couches de produits de corrosion, une première couche intérieure noire, dense et adhérente, puis une couche extérieure rouge-brun, faible, poreuse et non adhérente. La magnétite (Fe_3O_4) avec des pics de goethite ($\alpha\text{-FeOOH}$) et quelques pics de lepidocrocite ($\gamma\text{-FeOOH}$) prédominent dans la couche de rouille interne alors que dans la couche externe, seulement la lepidocrocite et la goethite ont été trouvées. La présence de ces deux couches est également démontrée précédemment par **T. Marcotte et coll. [109]**.

Les investigations effectuées sur les structures de béton en service démontrent aussi que les oxydes sont habituellement distribués inégalement autour des armatures. Les produits de corrosion semblent diffuser de l'armature pour précipiter dans la matrice cimentaire. Par exemple, **W.J. Chitty et coll. [110]** et **T. Marcotte et coll. [109]** rapportent la présence des produits de corrosion jusqu'à 5mm de l'interface acier béton. De plus, la fissuration influence la distribution des produits de corrosion en permettant aux ions chlorures de migrer dans la fissure.

I.4.5.1. Causes de dépassivation des armatures

Les armatures se situent dans un pH supérieur à 12 (pH du ciment), c'est-à-dire suffisant pour rendre le milieu passivant, mais les processus de chloration et de carbonatation diminuent l'alcalinité du ciment, réduit le pH de la solution interstitielle jusqu'à la valeur près de 9 [111], en progressant vers l'intérieur de l'ouvrage. Lorsque la qualité du béton est mauvaise (porosité importante), l'épaisseur d'enrobage est insuffisante ou qu'un réseau de fissuration permet à l'eau de circuler facilement, la corrosion des armatures est favorisée, d'autant plus en présence de chlorures. Cette corrosion a deux conséquences : le gonflement des armatures provoqué par l'expansion de la rouille et entraînant la dégradation du béton. Cependant la formation de certains composés chimiques a permis d'expliquer le gonflement résultant de la pénétration des ions sulfates. Les sels appelés sels de Conclot formés avec les composants du ciment y sont responsables. Ce gonflement entraînant des tensions au sein du béton, tensions engendrant de la fissuration. Cette fissuration du béton facilite le transport des agents agressifs jusqu'au niveau de l'acier et donc une augmentation de la vitesse de corrosion d'armature.

I.4.5.1.1. Action des chlorures.

La corrosion des armatures engendrée par les ions chlorures est connu pour être la principale cause de dégradation des structures en béton. En fait lorsque la concentration en ions chlorures augmente, la conductivité du béton augmente, favorisant ainsi la diffusion des ions chlorures vers l'armature [112, 113]. Il en résulte alors une corrosion dite par piqûres. Les ions chlorures présents dans le béton peuvent provenir des composants du béton (granulats marins, adjuvants ou accélérateurs de prise incorporés au moment du malaxage) ou encore pénétrer dans l'ouvrage au fil du temps par diffusion à partir du milieu extérieur (eau de mer, sels de déverglace). Leur présence dans l'eau interstitielle détruit le film passif formé à la surface de l'armature métallique [114] initiant ainsi la corrosion par piqûres. En fait, la surface des zones cathodiques (Zones passivés) devient plus importante par rapport à la surface des zone anodiques, il s'ensuit alors une dissolution qui croît en profondeur, formant ainsi des piqûres et des cavernes.

Les ions Cl^- réagissent avec les ions Fe^{2+} pour former du chlorure de fer. Celui-ci réagit avec les ions hydroxyle, pour donner de l'hydroxyde ferreux ($\text{Fe}(\text{OH})_2$) qui s'oxyde et forme des tâches de rouille observées à la surface du béton et qui sont caractéristiques d'une corrosion par action des chlorures selon le mécanisme:





Ces réactions contribuent à la diminution du pH de la solution interstitielle entre 3 et 8. Lorsque la teneur en chlorures atteint ou dépasse une valeur critique ou valeur seuil, le processus de corrosion s'initie. Cette valeur limite est, en réalité, fonction du rapport entre la concentration des ions chlorures et celle des ions hydroxydes présents dans la solution interstitielle. A partir de cette teneur critique en chlorures, une armature peut se corroder localement pour autant qu'elle soit mise en présence d'eau et d'oxygène [112, 115]. Cette teneur critique dépend en partie du pH. L'expérience montre que plus le milieu a un pH élevé, plus la concentration en chlorures doit être élevée afin d'amorcer la corrosion. Cette valeur seuil en chlorures peut également varier en fonction de nombreux facteurs (cations associés aux chlorures, teneur en oxygène, humidité relative, température, degré d'hydratation du ciment, porosité, ajouts, composition de l'acier...). La corrosion des armatures s'amorce dès que la teneur en ions chlorures au niveau des armatures atteint un certain seuil de dépassivation. **M. Saremi et coll. [116]** ont montré qu'un rapport $[\text{Cl}^-]/[\text{OH}^-]$ égal à 0,6 correspond à la valeur seuil pour une solution interstitielle de béton au-delà de laquelle la corrosion par piqûre est initiée. De leur côté **A. Carnot et coll. [117]** ont mis en évidence par impédance électrochimique, la présence de corrosion par piqure d'un acier E24 dans une solution à pH 11, avec un rapport $[\text{Cl}^-]/[\text{OH}^-] = 1,5$. D'une façon pratique, on estime généralement que l'amorçage de la corrosion peut avoir lieu lorsque la teneur totale en chlorures dépasse 0,4% à 0,6% en poids par rapport au ciment [118].

I.4.5.1.2. Carbonatation.

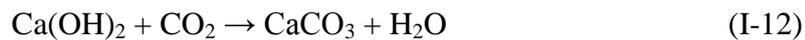
Le dioxyde de carbone (CO_2) présent dans l'air peut pénétrer dans le béton par les pores. En présence d'eau, il provoque une réaction chimique avec la pâte de ciment hydratée, dite de carbonatation. Cette dernière entraîne une diminution de la porosité totale suite à la précipitation de CaCO_3 . Dans les conditions normales de température et d'humidité, le CO_2 se dissout dans la solution interstitielle sous la forme d'acide carbonique H_2CO_3 . Ce diacide se dissocie et libère des ions H^+ dans le milieu ce qui provoque une diminution du pH (pouvant aller jusqu'à des valeurs de 9) [119, 120]. L'abaissement du pH de la solution interstitielle détruit la couche passive environnant l'armature. Néanmoins, la portlandite réagit en tant que tampon et se dissout pour rétablir le pH dans cette solution interstitielle:



Parallèlement à ces réactions, les ions carbonates vont réagir avec les ions calciums libérés par la portlandite pour former de la calcite (carbonate de calcium).



D'où la réaction globale de la carbonatation de la portlandite:



La carbonatation modifie les propriétés du béton telles que la résistance mécanique, le module d'élasticité, ainsi que la porosité capillaire et la perméabilité aux gaz et aux liquides. La présence de cendres volantes et de laitiers peuvent aussi accélérer la vitesse de carbonatation.

J. Ollivier et coll. [121] ont étudié les différents facteurs influençant la vitesse de carbonatation dans le béton. Les plus importants sont:

- * Le rapport E/C: Une grande quantité d'eau conduit à un excès de porosité favorisant la pénétration de gaz et en particulier du CO₂.
- * Le dosage du ciment: plus le dosage en ciment est élevé, plus la quantité de matière susceptible de se carbonater est importante.
- * Le type de ciment: les ciments avec des constituants secondaires (laitiers, cendres volantes, pouzzolane) ont naturellement une teneur en composés susceptibles de se carbonater inférieure à celle du ciment Portland.

I.4.5.1.3. Réaction sulfatique.

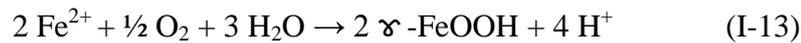
Les ions sulfates peuvent provenir de source externe, telle que les sols, les eaux souterraines, les eaux d'infiltration ou l'atmosphère, ou d'une source interne, telle que les adjuvants, l'eau de gâchage ou le ciment lui-même, agissent aussi sur le mécanisme de dépassement des armatures par la formation de l'ettringite (3CaO.Al₂O₃.3CaOSO₃.32H₂O) ou le gypse (CaSO₄.2H₂O) hydrate à caractère gonflant. Celle-ci résulte de la réaction des sulfates avec les granulats. En milieu alcalin sulfaté, une compétition s'établit entre la croissance/cicatrisation du film d'oxydes par les ions OH⁻ et sa destruction par les ions agressifs SO₄²⁻. Lorsque la concentration en sulfate est suffisamment élevée, le processus de destruction de la couche d'oxydes prédomine, pouvant ainsi induire une corrosion par piqûres du matériau.

I.4.5.2. Autres facteurs influençant la corrosion des armatures.

Les caractéristiques métallurgiques de l'acier, la composition de la solution interstitielle du béton ainsi que les caractéristiques de l'interface acier/béton influencent la tenue à la corrosion des armatures dans le béton. Les facteurs environnementaux (humidité, température, dioxyde de carbone...) ne peuvent pas causer directement et à eux seuls la détérioration du béton et de ses armatures. Quant à la cinétique du processus, elle est fortement influencée par la température, la résistivité du béton ainsi que sa teneur en eau. En plus de la carbonatation, de la pénétration des chlorures et/ou des sulfates plusieurs facteurs peuvent influencer la tenue à la corrosion des armatures métalliques :

I.4.5.2.1. Oxygène

Dissous dans la solution interstitielle, l'oxygène présent à l'interface acier/béton joue un rôle important dans le processus cathodique de réduction. Il est réduit dans un premier temps en ion hydroxyle (Eq.I-3 et Eq.I-4) à la surface du métal puis réagit avec l'ion ferreux (Eq.I-1) pour former l'hydroxyde ferreux (Eq.I-5) ainsi que la lépidocrocite γ -FeOOH selon la réaction:



Ainsi, plus la couche de γ -FeOOH devient importante, plus la réaction (Eq.I-13) est ralentie du fait de la diminution de la surface active et d'autre part par la diminution de la diffusion de l'oxygène due à la présence de cette couche.

I.4.5.2.2. Humidité relative.

L'influence du taux d'humidité se manifeste sur la conductivité ainsi que sur la porosité. L'humidité relative la plus favorable à l'apparition de la corrosion étant de 70% à 80%. Par ailleurs, la pénétration des gaz est plus rapide si le béton n'est pas saturé de liquide. Par conséquent, plus le taux d'humidité augmente, plus la conductivité du béton augmente mais en contre partie la diffusion de l'oxygène vers les armatures devient de plus en plus difficile.

I.4.5.2.3. Température.

Le changement de température influence le degré de saturation (humidité relative) et la résistivité du béton. Ainsi l'effet couplé de ces paramètres doit être considérés. En effet, il est noté que la diminution du courant de corrosion lorsque la température augmente de 40 à 60°C est due à la baisse du degré de saturation en humidité.

I.4.5.2.4. Composition et porosité du béton.

La nature du ciment intervient à deux niveaux: sur la pénétration du dioxyde de carbone (effet tampon exercé par les hydrates du ciment) et des chlorures (fixation des chlorures sur les aluminates et les ferro-aluminates du ciment), ainsi que sur la nature et la stabilité des produits de corrosion liées à la composition de la solution interstitielle [122]. **M.F. Montemor et coll. [123]** ont montré une augmentation d'un facteur 10 de la vitesse de corrosion avec un ciment Portland contenant 50% de cendres volantes par rapport au même ciment sans cendre. Une variation du rapport E/C induit une variation de la porosité du béton et donc de sa perméabilité et de sa diffusivité. L'augmentation du rapport E/C réduit la résistance du béton et conduit à un coefficient de diffusion de l'oxygène plus important. A

humidité relative constante, on observe expérimentalement un accroissement de la corrosion avec le rapport E/C et la porosité [124].

I.4.5.2.5. Résistivité du béton.

La résistivité du béton peut varier de 1 à 10^5 k Ω .cm en fonction du rapport E/C, du type et du dosage de ciment, de la teneur en chlorures, des composants chimiques, de l'humidité et de la température. Elle affecte de manière significative la corrosion des armatures. **R.B. Polder et coll.** [125] ont montré que l'augmentation de la température s'accompagne d'une baisse de la résistivité, du fait principalement de la plus grande mobilité des ions dans la solution porale. L'humidité est aussi un facteur de la résistivité.

I.5. Moyens de lutte contre la corrosion des armatures.

Le processus de corrosion peut être ralenti en agissant sur les réactions électrochimiques. La protection contre la corrosion commence par des études de l'ouvrage et des pièces métalliques pour cerner le problème [126].

I.5.1. Nettoyage des armatures.

Normalement, le nettoyage des armatures corrodées avant le coulage du béton doit atteindre un degré tel que l'armature doit être exempte de toute corrosion. Si cette condition n'est pas remplie, il est possible que le processus de corrosion se poursuive après le coulage, surtout en cas de corrosion induite par les chlorures. Des précautions spéciales devraient être prises durant le nettoyage afin que celui-ci soit efficace. Un moyen d'en vérifier l'efficacité consiste à inspecter les armatures un jour après le nettoyage. Si le lendemain les armatures présentent des traces noires de produit de corrosion, c'est le signe qu'elles n'ont pas été suffisamment nettoyées. Le problème est dû à la production d'acides au cours du processus corrosif.

I.5.2. Méthodes électrochimiques.

La corrosion par les chlorures est le résultat d'une réaction électrochimique. L'introduction d'une anode externe pourrait éliminer ou ralentir la corrosion. Certaines des méthodes qui sont examinées se rapportent à la protection cathodique. Il y a entre autres la protection cathodique par courant imposé, la protection par anode sacrificielle et l'extraction électrochimique des ions chlorures (déchloruration) et la réalcalinisation. Ces deux derniers traitements ont pour objet de remettre à l'état initial de béton, et doivent de préférence être complétés par des mesures additionnelles de protection.

I.5.2.1. Déchloruration ou extraction des chlorures.

Le but de la déchloruration est de diminuer la teneur en chlorures du béton au voisinage des armatures. Pour extraire les chlorures du béton, la polarisation électrique appliquée est assez forte

pour que des ions dissous dans la solution interstitielle du béton puissent migrer. Les anions, tels que les chlorures, vont de l'armature vers l'anode qui est placée dans une pâte facilement détachable qui facilite la migration des chlorures, à la surface du béton. Le courant induit par la polarisation est de l'ordre de quelques A/m^2 de surface d'armature, la durée du traitement est de quelques semaines.

A la cathode et l'anode les réactions sont identiques à celles de la réalcalinisation (à l'anode, il y a en plus le dégagement de chlore). Au sein du béton, il y a migration d'ions: Cl^- , Na^+ , K^+ , Ca^{++} . Les ions chlorures sont récupérés dans la couche externe, puis éliminés. Toutefois, si la pénétration est trop élevée, et dépasse les armatures de peau, la migration des chlorures ne se fera pas correctement. Dans tous les cas, il convient de vérifier l'efficacité du traitement. Les contrôles consistent dans la vérification du profil de concentration en chlorures, avant et après le traitement. C'est surtout la teneur en chlorure au voisinage des armatures qui doit demeurer inférieure à la valeur critique provoquant la corrosion [127, 128].

I.5.2.2. Réalcalinisation.

Le traitement de réalcalinisation concerne le béton d'enrobage dégradé par la carbonatation (due au CO_2 du milieu environnant). Son but est de redonner au béton la valeur de son pH à l'état sain.

Cette méthode a pour objectif de réintroduire une certaine alcalinité au sein du béton, à l'aide de courant électrique. Celui-ci est introduit au travers du réseau d'armatures (cathode, pole négatif), par l'intermédiaire d'un treillis extérieur (anode pole positif), appliqué sur le parement, et d'une solution de carbonate de soude (molaire, soit environ 100g/l), imprégnant une pâte à base de fibres de cellulose (contact électrolytique avec le béton). Le courant est appliqué grâce à un générateur. Les densités de courants sont de l'ordre de 0,5 à 2 A/m^2 de béton, pendant une durée de quelques semaines.

- Sur les armatures, il y a production d'ions hydroxyles, assurant progressivement une alcalinité.
- Sur les treillis, il y a dégagement d'oxygène. Au sein du béton il y a transport d'électrolyte alcalin.

Les contrôles consistent en une cartographie de la profondeur de carbonatation, et d'un examen pétrographique des granulats (risques d'alcali réaction). Ce procédé est particulièrement adapté aux structures fortement carbonatées, mais peu dégradées.

Pour les inconvénients, on peut citer :

- Les risques de formation de fissure dans le béton, du fait des densités de courant élevées,

- Les risques de fragilisation par l'hydrogène (armatures de précontraintes par fils adhérents),
- Les risques d'alcali réaction.

Ces deux traitements ont pour objet de remettre à l'état initial le béton, et doivent sûrement être complétés par des mesures additionnelles de protection [127, 128].

I.5.2.3. Protection cathodique (galvanique ou sacrificielle).

Le principe de la protection cathodique est la création d'une pile électrique entre deux métaux de noblesse différente. L'anode utilisée dans le cas de la protection cathodique galvanique se caractérise par un potentiel supérieur à celui du métal constructif de l'armature. Si ces deux métaux sont raccordés l'un à l'autre par un circuit électrique, le métal le moins noble se sacrifiera au bénéfice de l'armature. En d'autres termes, le dispositif contraint l'armature à remplir la fonction de cathode. Il en résulte un ralentissement considérable de la réaction anodique enregistrée à la surface de l'acier et, partant, un arrêt de la progression de la corrosion qui affecte l'armature.

I.5.2.3.1. Protection cathodique par courant imposé

Quant à la protection cathodique, son but est de permettre la formation d'une couche passivante d'une épaisseur inférieure au millimètre et placée sur l'armature. Il s'agit donc d'une protection permanente et non pas d'un traitement temporaire. Ce traitement suppose donc une demande en courant électrique beaucoup plus faible que dans les traitements d'extraction des chlorures ou de réalcalinisation. Cette polarisation doit s'appliquer de façon permanente. Le courant est de l'ordre de $0,01 \text{ A/m}^2$.

I.5.2.3.2. Protection cathodique par anode sacrificielle.

Elle concerne généralement des structures métalliques enterrées ou immergées, c'est-à-dire placées dans un électrolyte de grand volume. Mais cette protection s'applique aussi aux armatures de béton armé dans des constructions aériennes comme l'indique la **figure (I-17)**.

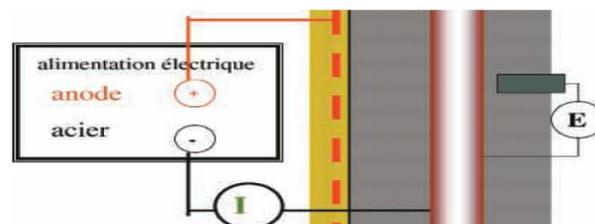


Figure (I-3): Principe de la protection cathodique des armatures dans le béton aérien.

I.5.3. Protection des armatures par les inhibiteurs de corrosion.**I.5.3.1. Inhibiteurs de corrosion.**

Au cours de ces dernières années, l'utilisation des composés organiques empêchant la corrosion s'est développée. Un certain nombre de produits commerciaux sont utilisés comme inhibiteurs de corrosion vis-à-vis de la corrosion des aciers d'armatures [129].

Un inhibiteur de corrosion est une substance chimique ajoutée au milieu réactionnel à une faible concentration, et qui entraîne une diminution de la vitesse de corrosion sans modifier de manière significative la concentration en agents corrosifs contenus dans le milieu agressif.

D'une manière générale un inhibiteur doit:

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

Les inhibiteurs de corrosion peuvent être inorganiques ou/et organiques. Certains composés inorganiques agissent en tant qu'inhibiteurs anodiques, en formant un film d'oxyde sur la surface de l'acier, tandis que d'autres composés empêchent la corrosion par adsorption.

I.5.3.1.1. Inhibiteurs organiques.

Les molécules organiques sont promises comme inhibiteurs de corrosion: leur utilisation est actuellement préférée à celle des inhibiteurs inorganiques pour des raisons d'écotoxicité. Ils possèdent au moins un centre actif susceptible d'échanger des électrons avec le métal, tels que l'azote, l'oxygène, le phosphore ou le soufre. Les groupements fonctionnels usuels, permettant leur fixation sur le métal, sont

- le radical imine (C=NH)
- le radicale amine (-NH₂)
- le radical mercapto (-SH)
- le radical carboxyle (-COOH).

I.5.3.1.2. Inhibiteurs minéraux

Les molécules minérales sont utilisées le plus souvent en milieu proche de la neutralité, 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). Les principaux anions inhibiteurs sont les oxo-anions de type XO_4^{n-} tels les chromates, molybdates, phosphates, silicates, ...etc. Les cations sont essentiellement Ca^{2+} et Zn^{2+} et ceux qui forment des sels insolubles avec certains anions tels que l'hydroxyle OH^- . Nombreux produits efficaces présentent un côté néfaste pour l'environnement.

I.5.3.1.3. Adsorption des molécules inhibitrices à la surface métallique.

L'adsorption est un phénomène de surface universel car toute surface est constituée d'atomes n'ayant pas toutes leurs liaisons chimiques satisfaites. Cette surface a donc tendance à combler ce manque en captant atomes et molécules se trouvant à proximité.

Deux types d'adsorption peuvent être distingués : la physisorption (formation de liaison faible) et la chimisorption. La première, encore appelée adsorption physique conserve l'identité aux molécules adsorbées : trois types de forces sont à distinguer :

- Les forces de dispersion (Van der Waals, London) toujours présentes.
- Les forces polaires, résultant de la présence de champ électrique.
- Les liaisons hydrogènes dues aux groupements hydroxyles ou amines.

La chimisorption, au contraire, consiste en la mise en commun d'électrons entre la partie polaire de la molécule et la surface métallique, ce qui engendre la formation de liaisons chimiques bien stables car elles sont basées sur des énergies de liaison plus importantes. Les électrons proviennent en grande majorité des doublés non appariés des atomes des molécules inhibitrices tels que O, N, S, P, ... (tous ces atomes se distinguant des autres de par leur grande électronégativité). L'adsorption chimique s'accompagne d'une profonde modification de la répartition des charges électriques des molécules adsorbées. La chimisorption est souvent un mécanisme irréversible.

I.5.3.2. Inhibiteurs utilisés dans le béton.

L'utilisation d'inhibiteurs de corrosion est l'une des méthodes les plus appropriées et les plus efficaces pour la protection des structures en béton armé grâce à la facilité d'utilisation, au faible coût et à l'excellent effet de résistance à la corrosion. Les inhibiteurs ajoutés au béton en petites concentrations agissent en stabilisant la surface de l'acier en formant le film protecteur, et certains inhibiteurs réagissent avec le béton formant le complexe, réduisant ainsi la perméabilité du béton. Les inhibiteurs de corrosion sont généralement utilisés comme adjuvants dans le béton pour les nouvelles constructions, mais

ils peuvent également être utilisés pour les réparations en mélangeant avec du béton, pulvérisé sur la surface du béton ou appliquée par traitement de saturation. Les inhibiteurs ralentissent le processus de corrosion en:

- * augmentant le comportement de polarisation anodique ou cathodique.
- * réduisant le mouvement des ions de la surface métallique.
- * augmentant la résistance électrique de la surface métallique.

L'efficacité inhibitrice d'un grand nombre de produits chimiques vis à vis de la corrosion des armatures du béton est étudiée depuis les années 60 [130]. Les premières molécules étudiées furent les chromates, les phosphates, les hypophosphates, les bases (alcalins), les nitrites et les fluorures. Les nitrites de sodium ou de calcium suscitèrent le plus de recherche. Ils s'avérèrent que le premier type entraîne une résistance faible du béton à la compression et engendre de possibles alcalis réactions. Le nitrite de sodium, fut abandonné au profit du nitrite de calcium qui ne modifiait pas les propriétés mécaniques du béton et qui de plus était compatible avec les fumées de silice. Ces inhibiteurs sont des produits qui, ajoutés au béton frais lors de son malaxage (gâchage), ont une action préventive.

La littérature propose un nombre croissant d'études sur diverses molécules organiques potentiellement inhibitrices de la corrosion [131]. La capacité significative d'augmenter la durée de vie des structures avec une seule application de ces inhibiteurs pendant la construction, la réparation ou dans une nouvelle application a été remarquée [132]. C'est dans ce but que les carboxylates d'amines ont été utilisés pour la première fois au début des années 90, mais les alcools d'amines étaient utilisés auparavant. Il est montré que ce type d'inhibiteurs, employés avec certains matériaux retardateurs de prise, fait croître les temps de prise, sans affecter aucune autre propriété du béton.

L'utilisation des revêtements organiques pour protéger les armatures sont souvent utilisés. A titre d'exemple, **P-A. Sadegh et coll.** [133], ont employé un nanocomposite époxy / polyaniline-camphorsulfonate (époxy / PANI-CSA) pour protéger les aciers d'armatures dans un environnement de béton chargé de chlorures de différents types. Après une durée d'examen d'un an, la force de liaison ultime du béton avec les barres de renforcement a été mesurée dans des conditions corrodées et non corrodées. Il ressort que le revêtement époxy / PANI-CSA offre une bonne protection contre la corrosion de l'armature en acier et n'altère pas la résistance du béton. De leur côté, **S.C. Shi et coll.** [134] ont étudié les recouvrements des armatures par des films de bio polymères tels que : l'hydroxypropyl méthylcellulose (HPMC), l'hydroxypropyl méthylcellulose phthalate (HPMCP), et l'hydroxypropyl méthylcellulose acetate succinate (HPMCAS) comme moyen de protection des armatures en

béton vis à vis de la corrosion. La performance des deux composés HPMC et HPMCP est meilleure si l'épaisseur du film est élevée. Néanmoins, le composé HPMCP présente une activité inhibitrice plus grande que son homologue HPMCAS à cause de l'hydrophobicité de la surface et la faible présence des moisissures. Il résulte de cette étude que les dérivés bio polymères sont non nocifs écologiquement et d'une importance notables dans la protection des armatures du béton.

Nombreux sont les composés organiques utilisés pour la protection des armatures du béton [135-149]. Pour prévenir et contrôler la corrosion des barres d'armature dans le béton, les inhibiteurs de corrosion peuvent être utilisés à la fois comme technique préventive s'ils sont ajoutés au béton frais et comme système de réparation s'ils sont appliqués à la surface du béton durci.

La triéthylentetramine (TETA) est un inhibiteur organique utilisé vis-à-vis la corrosion des armatures du béton contaminé par les chlorures en but de réparer des structures en béton [137] en employant la technique réhabilitation électromagnétique bidirectionnelle» (BIEM) et l'extraction électrochimique des chlorures (ECE). Le BIEM est bénéfique pour la migration de TETA vers l'armature dans un béton carbonaté que dans le non carbonaté. La technique BIEM suivie par la technique ECE est favorable pour minimiser les dégâts de rupture du béton et augmenter l'efficacité de réparation des bétons armé carbonaté et contaminé par Cl⁻. Un traitement curatif par application de solutions aqueuses d'inhibiteurs de corrosion à base organique (éthanolamine) sur la surface du béton était rapporté par **J. Kubo et coll. [142]**.

Des inhibiteurs de migration organiques ont été appliqués sur des échantillons de béton et leur pouvoir à contrôler la corrosion a été examinée. Il est montré que les inhibiteurs migrateurs sont capables de retarder la corrosion, mais réduisent peu le taux de corrosion [138].

La carbonatation du béton influe sur l'efficacité de l'inhibiteur par exemple l'éthanolamine et la guanidin [140] ainsi que la N, N-diméthylaminoéthanol (DMEA) [141]. Le pH de la solution interstitielle influe sur le degré d'ionisation des bases organiques et sur leur pouvoir de migration et de neutralisation des ions hydroxyle générés de manière cathodique [140]. N, N-diméthylaminoéthanol (DMEA)

Il est montré que les dérivés du benzotriazole ont un pouvoir inhibiteur influencé par la structure et la concentration, ainsi que par la teneur en ions chlorure [135]. L'inhibition se produit par la formation de complexes de fer-chlorobenzotriazoles et/ou l'adsorption d'espèces déprotonées sur la surface de l'acier selon l'isotherme de Langmuir.

Les résultats de **J. O. O. Abimbola et coll. [136]** ont montré que l'utilisation de produits écologiques tels que l'éthylènediamine tétra acétique disodique (EDTA-Na₂) pour remplacer partiellement le produit chimique toxique Na₂Cr₂O₇ a présenté une meilleure inhibition de la corrosion et une amélioration de la résistance à la compression dans les bétons immergés dans NaCl, par rapport aux bétons immergés dans H₂SO₄. Il ressort de cette étude que le mélange de 2g Na₂Cr₂O₇ + 6g EDTA-Na₂ (représentant un modèle de remplacement partiel de 6g Na₂Cr₂O₇ par 6g d'EDTA-Na₂) présentait une corrosion optimale et une efficacité d'inhibition, $\eta = 99,0\%$, et un très bon avantage d'amélioration de la résistance à la compression dans les bétons immergés dans du NaCl. En revanche, la résistance à la compression comparativement faible le compromis de réduction avec la bonne efficacité d'inhibition de $\eta = 79,9\%$ est favorable à l'utilisation d'un mélange de 6 g d'EDTA-Na₂ uniquement (c'est-à-dire sans addition de Na₂Cr₂O₇) pour inhiber la corrosion de l'acier dans les bétons immergés dans H₂SO₄.

Les analyses effectuées par **J.O. Okeniyi et coll. [149]** ont montré que les adjuvants C₁₀H₁₈N₂Na₂O₁₀ offraient une excellente efficacité pour inhiber la corrosion des armatures d'acier dans un environnement salin.

Des composés tels que les thiosemicarbazides, triéthanolamines, guanidine, acétate d'éthyle [143], le bleu de méthylène et le phosphate trisodique [146] et autres ont été également utilisés [150]. Récemment, **Y. Bellal et coll. [151, 152]** ont publié une recherche concernant l'action inhibitrice de deux bases de Schiff asymétriques dérivées de l'aminonaphtol condensé avec l'acide dihydroacétique ou l'acétylacétone vis-à-vis de la corrosion de l'acier doux F10 en milieu béton. Les résultats sont satisfaisants. L'effet de structure est confirmé et le mécanisme d'action des deux inhibiteurs est démontré.

I.5.3.3. Inhibiteurs utilisés en milieu simulant la solution interstitielle du béton.

L'examen de l'action inhibitrice de certains composés organiques vis-à-vis de la corrosion de l'acier doux en milieu simulant l'eau interstitielle du béton en présence de chlorures a fait l'objet de plusieurs auteurs [153-164]. Le mécanisme d'action des composés étudiés est expliqué par la formation d'une couche protectrice par adsorption engendrant le blocage des sites actifs et l'empêchement de l'arrivée des substances nocives (Cl⁻). Il est noté que :

* L'ammonium quaternaire de l'imidazoline améliore de manière significative la résistance à la polarisation et le potentiel de piqûration et réduit la densité de courant de corrosion [154].

* L' amino-alcool donne une bonne action inhibitrice vis-à-vis de la corrosion de l'acier au carbone immergé dans la solution saturée de Ca(OH)_2 contaminé par différentes concentrations d'ions chlorures [160].

* Le calcium lignosulfonate ($\text{C}_{20}\text{H}_{24}\text{CaO}_{10}\text{S}_2$) et le sodium oleate ($\text{C}_{17}\text{H}_{33}\text{CO}_2\text{Na}$) utilisés comme inhibiteurs de corrosion d'un acier au carbone dans une solution saturée de Ca(OH)_2 en présence de 0.1M en NaCl (pH 12.5) réduisent efficacement la densité de courant à une concentration optimum de 10^{-3}M [161].

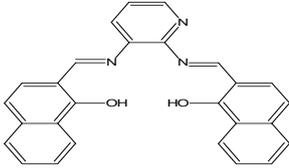
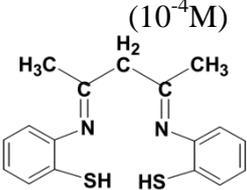
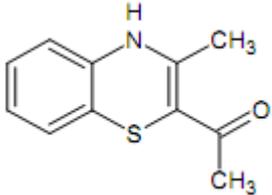
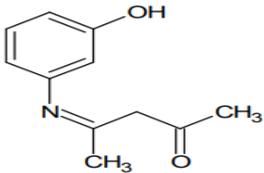
* L'effet de la structure principalement la présence ou l'absence des sites aromatiques est démontré. Un dépôt superficiel de deux polymères synthétisés de polyester, à savoir le Poly (glycérol azealate) (PGAZ) et le 4- (1- (Le 9-oxodécanoate de 4-méthoxyphényl) cyclohexyl) phényle (MPOD) utilisés à différentes concentrations étudié par **C.B.N. Unnisa et coll.**[162] par spectroscopie d'impédance électrochimique et polarisation potentiodynamique. L'influence de la structure sur l'action inhibitrice de ces composés vis-à-vis de la corrosion des armatures du béton est élucidée. L'augmentation des valeurs de la résistance de transfert de charge (R_{ct}) suggère la formation d'une monocouche barrière. Les diagrammes de Tafel ont montré une inhibition cathodique. L'adsorption obéit à l'isotherme d'adsorption de Langmuir. Les deux méthodes utilisées ont confirmé que l'efficacité maximale d'inhibition est de 71,81% pour la MPOD et de 57,64% pour la PGAZ.

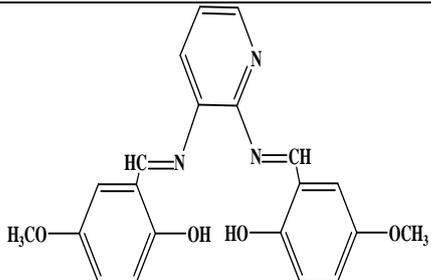
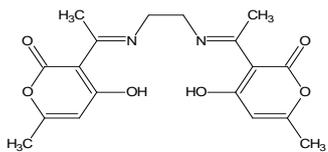
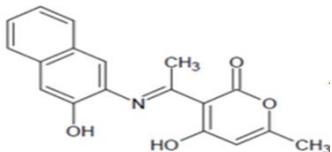
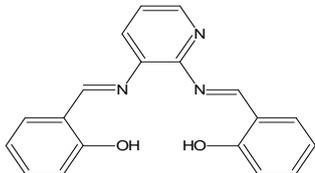
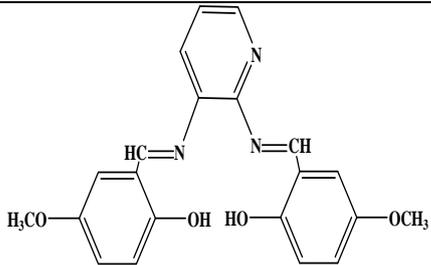
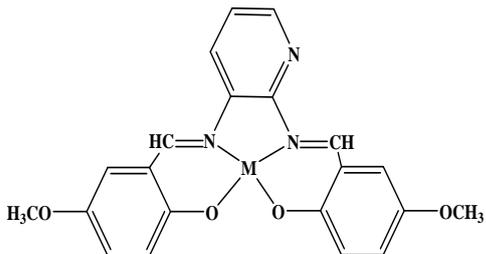
*Le N, N'-Diméthylaminoéthanol (DMEA) a des propriétés inhibitrices intéressantes contre la corrosion de l'acier au carbone dans une solution simulée des pores du béton contaminée par des ions chlorures de l'eau de mer de la méditerranée (0,5M), à différentes températures. L'efficacité d'inhibition (IE%) augmente lorsque la concentration de DMEA augmente; il atteint sa valeur moyenne maximale de 80% à environ 0,125M. L'inhibition de la corrosion de l'acier au carbone par le DMEA se produit par la chimisorption des molécules d'inhibiteur sur les sites actifs, selon l'isotherme de Langmuir. Les paramètres d'activation sont déterminés [163].

* Huit inhibiteurs organiques sont testés pour le contrôle du taux de corrosion de l'acier dans une solution agressive simulant celle des pores du béton par méthode d'injection. Il est montré que le bromure de tétrabutylammonium (TBA-B) et le tétraméthylammonium chlorure (TMA-C) ont surpassé les autres produits chimiques [164]. Les bases de Schiff qui ont fait l'objet de certaines recherches en milieu basique ou simulant l'eau interstitielle des pores du béton [165-168] ont-elles aussi mené à des conclusions intéressantes.

Récemment, des travaux de recherche sur l'étude de l'efficacité inhibitrice de la corrosion de l'acier F10 par de nouvelles bases de Schiff synthétisées et caractérisées pour la première fois par différentes méthodes physico-chimiques au laboratoire d'électrochimie d'ingénierie, moléculaire et catalyse redox (LEIMCR) ont été réalisés en milieu basique simulant l'eau interstitielle des pores du béton en présence et en absence de différentes concentrations en chlorures (**Tableau (I-4)**) [169-176].

Tableau I-4: Quelques inhibiteurs bases de Schiff étudiés au laboratoire LEIMCR.

Inhibiteurs	Ions agressifs	τ_{inh} (%)	Référence
bis 2,3 (2-hydroxylimin-ométhyl naphthaléne) pyridine 	Chlorures Sulfates	92.04 89.21	[170]
Bis 2,4 (2- iminoben-zenethiol) pentane (10 ⁻⁴ M) 	Chlorures Sulfates Nitrates	98.5 62.37 56	[171]
2-Acetyl-3-methyl-4H-1,4-benzothiazine 	Chlorures	78%	[172]
2-Oxo-4-pentylidene-3' -iminophenol 	Chlorures	92.84	[172]

	<p>Sulfates Nitrates</p>		<p>[173]</p>
<p>1, 2-dehydroxyacetic acide éthylène diamine ($10^{-6}M$)</p>  <p>3-amino -2-Naphtol</p>  <p>dehydroxyacétique ($10^{-6}M$)</p>	<p>Chlorures</p>	<p>97.86 98.74</p>	<p>[174]</p>
<p>2,3-bis(3-hydroxybenzylidèneamine) pyridine ($10^{-5} M$)</p> 	<p>Chlorures Sulfates</p>	<p>70.05 69.01</p>	<p>[175]</p>
  <p>M =Fe(II).</p>	<p>Chlorures</p>	<p>88% 79%</p>	<p>[176]</p>

Ces études ont confirmé et mis en évidence l'influence de la structure notamment la nature des substituants (pouvoir électrique : donneur ou accepteur d'électrons) et la longueur de chaîne carbonée sur l'efficacité inhibitrice des bases de Schiff étudiées vis-à-vis de la corrosion de l'acier doux en solution simulant le béton. L'étude de l'effet de la concentration, du temps d'immersion et de la température est réalisée pour confirmer l'efficacité inhibitrice de ces composés contre la corrosion au niveau des armatures ainsi que pour élucider le mécanisme d'action.

De bons taux d'inhibition sont déterminés. Ces composés agissent par adsorption en formant des liaisons covalentes entre les doublets électroniques libres des hétéroatomes notamment de l'azote de l'azométhine et/ou les électrons π de des cycles aromatiques des substituants avec l'orbitale d vacante des atomes de fer. Les substituants dans la molécule renforcent ces liaisons par le pouvoir donneur d'électron. Dans tous les cas, le processus d'adsorption est spontané, exothermique et obéit à l'isotherme de Langmuir. En général, les bases de Schiff étudiées sont des inhibiteurs cathodiques en milieu basique simulant l'eau interstitielle des pores du béton en présence et en absence de chlorures.

De manière générale, les mécanismes d'interaction des inhibiteurs avec un film protecteur en acier passivé doivent être mieux compris. Pour cela, des méthodes de calcul théorique de la chimie quantique (DFT) et de simulation de la dynamique moléculaire (MD) ont été utilisées. Il s'agit de simuler les données électrochimiques, d'élucider le processus d'adsorption et d'expliquer le mécanisme d'inhibition de la corrosion dans plusieurs milieux industriels, notamment dans une solution alcaline riche en chlorure simulant la solution porale du béton [177, 178]. Des études de simulations quantiques en dynamique chimique et moléculaire ont été rapportées sur les performances d'inhibition de certains inhibiteurs organiques contre la corrosion du fer [161, 165-168, 178-180]. Il ressort que les interactions donneur-accepteur se produisent entre les paires d'électrons libres des atomes d'azote et les électrons π de l'hétérocyclique et l'orbitale d vacant des atomes de fer. L'adsorption des bases de Schiff suit un mécanisme physico-chimique spontané, exothermique et obéit à l'isotherme de Langmuir. Les bases de Schiff sont un type d'inhibiteur cathodique dans NaOH. Il est démontré que la zone contenant les atomes de N et O est le principal site de coordination du métal [180].

I.6. Application des pyrazolones dans l'inhibition de la corrosion.

Autre que leurs applications très diversifiées en catalyse et électro-catalyse, en extraction ainsi qu'en médecine et pharmacie, les acylpyrazolones trouvent une grande place dans la protection des métaux dans divers milieux.

La structure des pyrazolones permet à ce type de composés hétérocycliques d'engendrer des liaisons de coordination avec les métaux. Ainsi, ils peuvent être adsorbés facilement sur des surfaces métalliques. Ceci leur confère une de bonnes propriétés inhibitrices de la corrosion.

I.6.1. Inhibition de la corrosion par les pyrazolones.

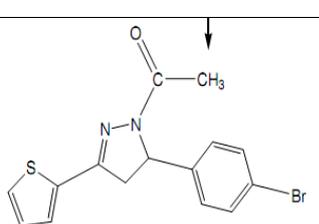
Les études effectuées sont focalisées principalement sur l'inhibition des aciers doux en milieu acide [51-63, 180-183]. Quelques exemples de molécules appliquées en corrosion sont cités dans le **tableau (I-5)**. Les pyrazolones sont aussi de bons inhibiteurs de la corrosion du cuivre [62, 184, 185].

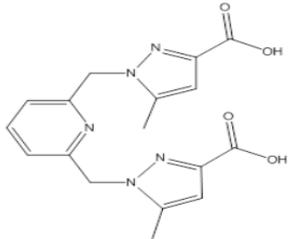
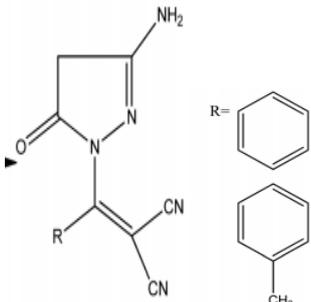
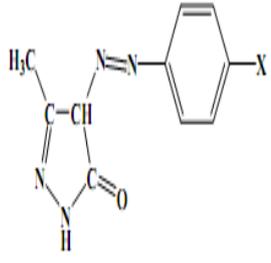
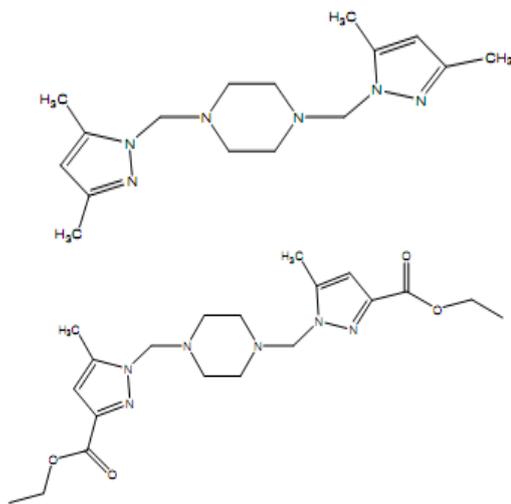
I.6.2. Inhibition de la corrosion par les bases de Schiff dérivées des pyrazolones.

De la littérature, sont relevés quelques travaux sur l'étude de l'efficacité inhibitrice de la corrosion en milieu acide par certains composés organiques bases de Schiff dérivées de pyrazolone [52, 186-188].

L'efficacité inhibitrice du 4-aminoantipyrine, nommé 2-(1,5-diméthyl-4-(2-méthylbenzylidène) amino)-2-phenyl-1H-pyrazol-3(2H)-ylidène) hydrazinecarbothioamide vis à vis de la corrosion de l'acier doux est examinée en milieu H_2SO_4 1M [186]. Ce composé inhibe à faible concentration. Le taux d'inhibition maximale est de 93%. L'efficacité diminue avec la température indiquant que l'adsorption de cet inhibiteur mixte s'effectue par un processus intermédiaire entre la physisorption et la chimisorption. Le processus d'adsorption suit l'isotherme de Langmuir. Le mécanisme d'action de cette base de Schiff est présenté en **schéma (I-34)**.

Tableau (I-5): Quelques pyrazolones inhibiteurs de corrosion.

Composés	Milieux d'étude	Taux d'inhibition	Références
	H_2SO_4 1M HCl 1M	89% 78%	[51]

	HCl 1M	93%	[53]
1-phenyl-3-methyl-5-pyrazolone	H ₂ SO ₄ 0.5M	98.4%	[54]
	HCl 15%	92% 65%	[56]
 <p>X = OCH₃ = CH₃ = H = NO₂</p>	HCl 1M	77.5% 71.9% 66% 60.1%	[181]
	HCl 1M	91% 92.5%	[182]

Ces mêmes conclusions ont été constatées par **M.R. Ezhilarasi et coll.** [52] qui ont étudié l'effet du solvant sur le pouvoir inhibiteur de 1-acétyl-4,5-dihydro-5-phényl-3-(thiophén-2yl) pyrazoles (**Schéma (I-35)**) vis-à-vis de la corrosion de l'acier doux en solution molaire de H₂SO₄ et de HCl.

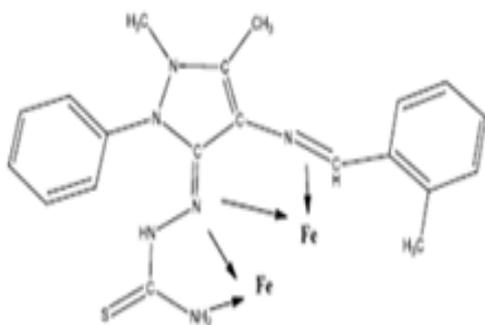


Schéma (I-34): Mécanisme d'action du 2-(1,5-diméthyl-4-(2-méthylbenzylidène)amino)-2-phényl-1H-pyrazol-3(2H)-ylidène) hydrazinecarbothioamide[186]

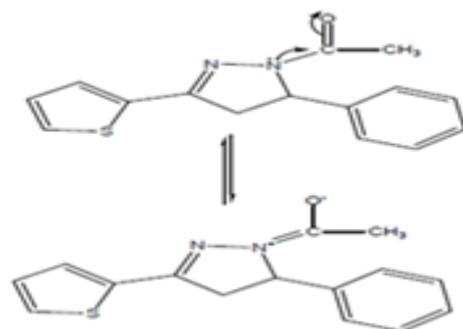


Schéma (I-35): 1-acétyl-4,5-dihydro-5-phényl-3-(thiophén-2yl) pyrazole[52]

L'influence de la substitution sur les pouvoirs d'inhibition de trois autres dérivés de pyrazole (DPA, DPM et DPF) (**Schéma (I-36)**) contre la corrosion de l'acier doux dans HCl 1M est examiné par **S.A. Mrani et coll.** [187]. Les taux d'inhibition trouvés évoluent de la même manière précédente avec la concentration et la température et peuvent atteindre une valeur limite de 97% pour l'inhibiteur DPA à 10^{-3} M. Comme toute base de Schiff, ces dérivés de pyrazoles sont de type mixte. L'adsorption des pyrazoles à la surface de l'acier se fait par un processus intermédiaire entre la physisorption et la chimisorption. Il est noté que l'adsorption des molécules à la surface de l'acier se fait suite au déplacement et la substitution de molécules d'eau. Des études de surface ont montré que la couche inhibitrice est constituée d'un mélange d'oxyde de fer et d'hydroxyde de fer dans lequel sont incorporés les atomes d'azote et de fluor. Le pouvoir inhibiteur des composés étudiés évolue selon la séquence suivante: DPA > DPM > DPF. Les études par DFT sont menées pour la forme protonée des molécules d'inhibiteur en considérant que, dans un milieu acide, les hétéroatomes des inhibiteurs organiques subissent facilement une protonation. Les études expérimentales et de théorie de la densité fonctionnelle (DFT) sont en bon accord.

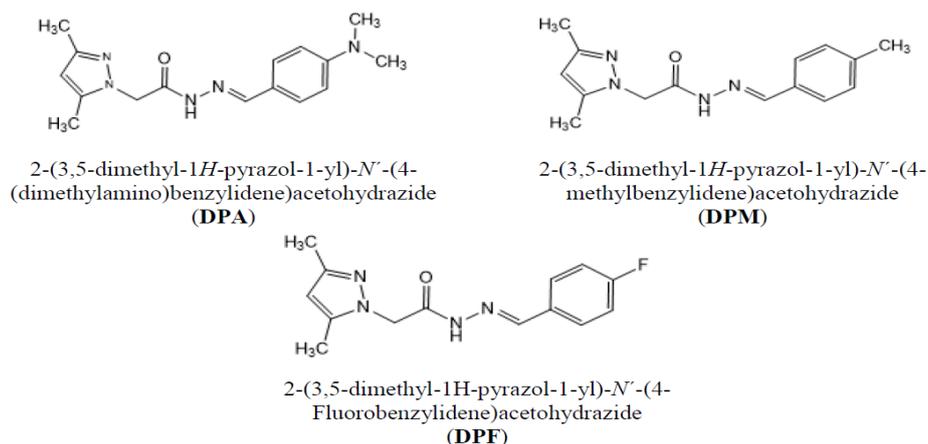


Schéma (I-36): Structures des bases de Schiff dérivées de pyrazole [187].

Récemment, **W. Al Zoubi et coll. [188]** ont rapporté et expliqué l'application des imines cycliques et acycliques et leurs complexes métalliques dans la protection des métaux et leurs alliages contre la corrosion dans des environnements corrosifs. Les modes d'action de différentes structures chimiques bases de Schiff utilisées comme inhibiteurs organiques telles que celle présentée à titre d'exemple en **schéma (I-37)** ont été explicités.

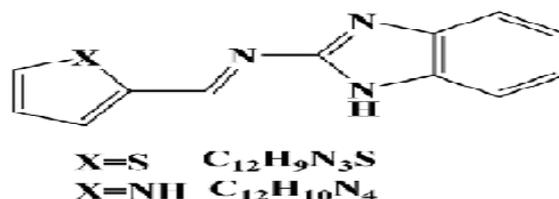


Schéma (I-37): Structures des bases de Schiff [188].

Dans une même objective, **S. Kashyap et coll.[64]** rapportent des travaux de recherche concernant les propriétés inhibitrices de certains complexes bases de Schiff de métaux à savoir ceux du cuivre, zinc, nickel et cobalt avec la base de Schiff formée par le 4-amino antipyrine et le 2,4-dihydroxybenzaldéhyde ou le 2-hydroxy-1-naphtalaldéhyde (**Schéma (I-38)**) vis-à-vis de la corrosion de l'aluminium dans H_2SO_4 2M. L'effet de type de métal complexant sur les taux d'inhibition des complexes a été examiné. Une séquence est déduite : Les complexes de cuivre et du nickel présentent les meilleures activités inhibitrices. L'efficacité d'inhibition augmente avec la concentration et la température de l'inhibiteur. Ceci suggère un processus d'adsorption chimique.

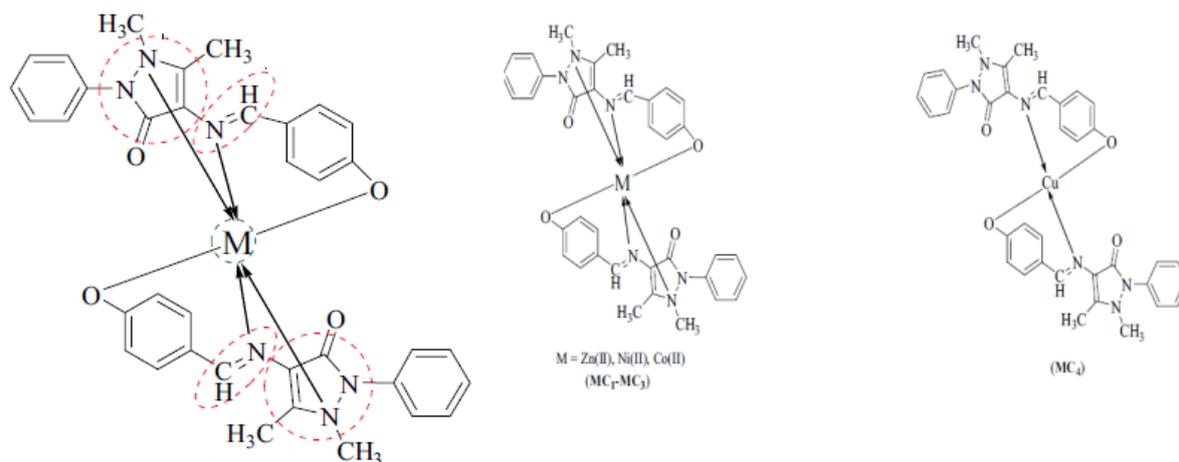


Schéma (I-38): Sites d'adsorption et structures des complexes [64].

Enfin, le pouvoir inhibiteur des ligands et des complexes (**Schéma (I-39)**) sur la corrosion de l'aluminium dans H_2SO_4 2M a été étudié par **K.Y. El-Baradie et coll.** [65]. Les complexes de cobalt (II), de nickel (II) et de cuivre (II) des bases de Schiff L-histidine dérivés de 2,4-dihydroxybenzaldéhyde et de 2-hydroxy-1-naphtaldéhyde présentent des taux d'inhibition promoteurs. Leur mécanisme d'inhibition est une chimisorption.

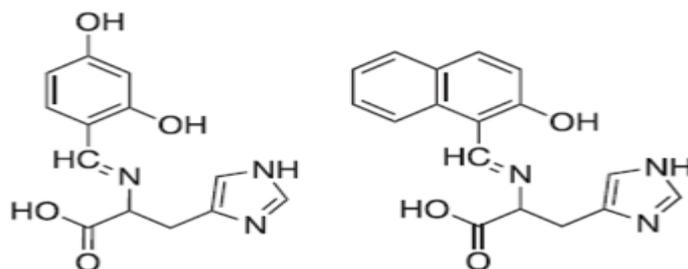


Schéma (I-39): Structures des ligands [65].

Au vu de cette synthèse bibliographique, il n'y a aucune recherche rapportée sur l'utilisation des bases de Schiff dérivées de pyrazolones comme inhibiteurs de corrosion des armatures en milieu béton ou simulant la solution porale. D'où l'objectif de notre travail qui consiste en la synthèse, la caractérisation et l'étude de la réactivité redox et des propriétés inhibitrices vis-à-vis de la corrosion d'un acier de construction en milieu basique simulant l'eau interstitielle des pores du béton, de quatre bases de Schiff dérivées d'acylpyrazolone (HPMBP) et celle du complexe d'uranyle avec ce dernier.

Références:

- [1]: R. Ciganda, M.A Garralda, L. Ibarlucea, E Pinilla, Torres MR. Dalton Trans, 39 (2010) 7226.
- [2]: Y.Y Maruo, J. Nakamura, M. Uchiyama, Talanta, 74 (2008) 1141.
- [3]: D. Korobko, D.J. Hadjipavlou-Litina, L. Logoyda, Asian J Pharm. Clin. Res, 11 (6) (2018) 448.
- [4]: L. Knorr, Ber. Dtsch. Chem. Ges, 16 (2) (1883) 2597.
- [5]: L. Knorr, Ber Dtsch. Chem. Ges, 17(3) (1884). 2032.
- [6]: L. Knorr, Ber. Dtsch. Chem. Ges, 18(4) (1885). 311.
- [7]: L. Knorr, Justus Liebigs Ann. Chem., 238 (1887) 137.
- [8]: G. Mariappan, B.P Saha, L. Sutharson, S. Garg, L. Pandey, D. Kumar, J Pharm Res 3 (2010) 2856
- [9]: M. Arnost, A. Pierce, E. Haar, D. Lauffer, J.Madden, K. Tanner, J. Green, M. Bioorg. Med. Chem, 20 (2010) 1661.
- [10]: H. Kawai, H Nakai, M. Suga, S. Yuki, T. Watanabe , K.I. Saito, J. Pharmacol. Exp. Ther 281 (1997) 921.
- [11]: A .Gursoy, S. Demirayak, G . Capan, K. Erol, K. Vural, Eur. J .Med. Chem. 35 (2000) 359.
- [12]: M. Hilmy, B. Jahn-Schmid, K. Pittertschatscher, B. Bohle, K Grubmayr, F. Ferreira, H. Ebne , C. Ebner, J. Allergy Clin. Immunol, 111 (2003) 882.
- [13]: D. Castagnolo, F. Manetti, M. Radi, B. Bechi, M. Pagano, AD. Logu, R. Meleddu, M. Sadd , M. Botta, M. Bioorg. Med. Chem, 17 (2009) 5716.
- [14]: N. Parekh, K. Maheria, P. Patel, M. Rathod , Int J Pharm Tech Res. 3 (2011) 540.
- [15]: G. Mariappan, B.P. Saha, L. Sutharson, A. Haldar , Indian J Chem, 49 (2010) 1671.
- [16]: A. Ansari, A. Ali, M. Asif, New J. Chem. 41 (2017) 16.
- [17]: P. Manojkumar, T.K. Ravi, G. Subbuchettiar, Acta Pharm., 59 (2009) 159.
- [18]: Y. Kakiuchi, N. Sasaki, M. H. Satoh-Masuoka, Murofushi, K. Murakami-Murofushi,. Biochem. Biophys. Res. Commun, 320 (2004) 1351.
- [19]: L. Hua-Ying, L. Jin-Yu, L. Yue, L. Zhang, L. Jin-Yao, J. Dian-Zeng, X. Guan-Cheng, RSC Advances. (2016) 1.
- [20]: T.W. Wu, L.H. Zeng, J. Wu, K.P. Fung, J. Acoust. Soc. Am., 71(2002) 2249.
- [21]: Y.R. Prasad, R. AL, L. Prasoona, K. Murali, P.R. Kumar, M. Bioorg. Med. Chem 15 (2005) 5030.
- [22]: Kh. Karrouchi, S. Radi, Y. Ramli , J. Taoufik , Y.N. Mabkhot , F.A. Al-aizari, M. Ansar, Molecules, 23 (2018) 134.
- [23] : J.R. Walker, K.E. Fairfull-Smith, K. Anzai, S. Lau, P.J. White, P.J. Scammells, S.E Bottel, Med. Chem. Comm. 2 (2011) 436.

Références:

- [24]: G. Kuçukguze, S. Rollas, H. Erdeniz, M. Kiraz, A.C. Ekinçi, A. Vidin, *Eur J Med Chem.* 35 (2000) 761.
- [25]: C.S.R. Venkata, V.R.A. Rao, 186 (2011) 489.
- [26]: F. Marchetti, C. Pettinari, R. Pettinari, *Coord. Chem. Rev.* 249 (2005) 2909.
- [27]: B.S. Jensen, *Acta Chem. Scand.* 13 (1959) 1668.
- [28]: E.C. Okafor, *Spectrochim. Acta* 37A (1981) 945.
- [29]: E.C. Okafor, *Spectrochim. Acta* 37A (1981) 939.
- [30]: A.I.C. Ehirim, C.O. Ibe, I.O. Achinihu, M.O.C. Ogwuegbu, *IOSR-JAC* 7 (2014) 22.
- [31]: K. Nakum, R.N. Jadeja, *De Gruyter*, 73(10) (2018) 713.
- [32]: L. Zhang, G-Ch. Xu, Y. Yang, J-X Guo, D-Z Jia, *Dalton Trans.* (2013).
- [33]: S. Parihar, S.K. Gupta, R.N. Jadeja, P. K. Jha, *Spectrochim Acta A Mol Biomol.* 128 (2014) 447.
- [34]: S. Nishihama, T. Hirai, I. Komasa, *Ind. Eng. Chem. Res.* 40 (2001) 3085.
- [35]: M. Atanassova, V. Kurtuva, I. Billard, *Anal Sci.* 31(2015) 917.
- [36]: M. Atanassova, V. Kurtuva, *RSC Adv.* 6 (2016) 11303.
- [37]: J.P. Brunette, M. Taheri, G. Goetz-Grandmont, M.J.F. Leroy, *Solvent Extr Ion Exc.* 3(3) (1985) 309.
- [38]: S. Miyazaki, H. Mukai, S. Umitani, S. Kihara, M. Matsui, *Inorg. Chem.* 28 (1989) 3014.
- [39]: M.A. Petrova, V.B. Kurteva, L.A. Lubenov, *Ind. Eng. Chem. Res.* 50(2011) 12170.
- [40]: M.Y. Mirza, F.I.K. Nwabaue, *J. Inorg. nucl. Chem.* 43 (1981) 1817.
- [41]: A. Jamwal, A. Javed, V. Bhardwaj *J. Pharm. Bio. Sci.* 3 (2013) 114.
- [42]: R.C. Maurya, B. Shukla, J. Chourasia, S. Roy, P. Bohre, S. Sahu, M.H. Martin, *Arab J Chem.* 8 (2015) 655.
- [43]: P. Warbhe, R. Deshmukh, *IJPSR.* 8(1) (2017) 217.
- [44]: O.G. Idemudia, A. P. Sadimenko, E. C. Hosten, *Int. J. Mol. Sci.* 17 (2016) 687.
- [45]: S. Parihar, R. N. Jadeja, V.K. Gupta, *RSC Adv*, 4 (2014) 10295.
- [46]: S.E. Allen, R. R. Walvoord, R. Padilla-Salinas, M. C. Kozlowski, *Chem. Rev.* 113 (2013), 6234.
- [47]: G. Jie, B. Feng, Ch. Ying, Ch. Tao, M. Rui, L. Pan, H. Xiaobing, L. Zhenzhen, M. Jianlan, Y. Chunjie, *Appl. Organometal. Chem.* 28 (2014) 584.
- [48]: F. Bao, X. Lu, B. Kang, Q. Wu, *Eur. Polym. J.* 42 (2006) 928.
- [49]: A.S. Thakar, K. K. Singh, K.T. Joshi, A.M. Pancholi, K.S. Pandya, *E-J Chem.* 7(4) (2010) 1396.
- [50]: K. S. Girisha, B. Kalluraya, *Synthetic Communications.* 42 (2012) 3097.

Références:

- [51]: M. R. Ezhilarasi, B. Prabha, T. Santhi, *Sci Trans.* 4(3) (2015) 758.
- [52]: M. R. Ezhilarasi, B. Prabha, T. Santhi. *Res. J. Chem. Sci.* 5(5) (2015) 1-12.
- [53]: M. El Azzouzi, A. Aouniti, M. El Massaoudi, S. Radi, B. Hammouti, M.A. Quraishi, H. Bendaif, Y. El Ouadi, *Int. J. Corros. Scale Inhib.* 6(2017)463.
- [54]: Y. Zhang, Y. Cheng, F.Ma, K. Cao, *Int. J. Electrochem. Sci.*, 14 (2019) 999.
- [55]: M. Yadava, R.R. Sinhaa, T.K. Sarkara, N. Tiwaria, *J Adhes Sci Technol.* (2015)1.
- [56]: M. A. Quraishi, A. Singh, S. Ramkumar, I.B. Obote, *RSC Adv.*6 (2016) 24130.
- [57]: A.S. Fouda, A.A. Al-Sarawy, E.E. El-Katori, *Desall.* 201(2006)1.
- [58]: R. Chadli, M. Elazouzi, I. Khelladi, A.M. Elhourri, H. Elmsellem, A. Aouniti, J. Kajima Mulengi, B. Hammouti, *Port. Electrochim. Acta* 35 (2017) 65.
- [59]: O.O. Jams, K.O. Ajanaku, K.O. Ogunniran, O.O. Ajani, T.O. Siyanbola, M.O. John, *Appl Sci Res.* 6(8) (2011) 910.
- [60]: H. Elmsellem, K. Karrouchi, A. Aouniti, B. Hammouti, S. Radi, J. Taoufik, M. Ansar, M. Dahmani, H. Steli, B. El Mahi, *Der Pharma Chemica*, 7(10) (2015)237.
- [61]: D. Nalini, K.S. Kohilah, S. Ramkumar, *Port. Electrochim. Acta* 32 (2014) 109.
- [62]: H. Lgaz, R. Salghi, A. Chaouiki, Shubhalaxmi, S. Jodeh, K. S . Bhat, *Cogent Engineering*, (2018) 1.
- [63]: M. Abdallah, *Mater. Chem. Phys.* 82 (2003) 786.
- [64]: S. Kashyap, S. Kumar, K. Ramasamy, S. Meng Lim, S.A. A. Shah, H. Om, B . Narasimhan, *Chem Cent J.* 12(2018) 117.
- [65]: K. Y. El-Baradie, N.A. El-Wakiel, H. A. El-Ghamry, *Appl. Organometal. Chem.* (2014)
- [66]: H. S. Schiff. *Ann. Chim.*, (Paris), 131,(1864) 118.
- [67]: N. L. Allinger. *Chimie organique*, Edition M graw-Hill, Paris (1976).
- [68]: P. A. Vigato, S. Tamburini. *Coordination Chemistry Reviews.* 248(2004)1717.
- [69]: J-L. Wang, Y. Yang, X. Zhang and F-M Miao. *Acta Cryst.* E59 (2003) o430.
- [70]: A. S. Amarasekara, O. S. Owereh, K. A. Lyssenko, and T. V. Timofeeva, *J Struct Chem* 50(6) (2009) 1159.
- [71]: L. Lang, J. Ya-Li, J. Dian-Zeng, Y. Kai-Bei, *Chinese J. Struct. Chem.* 22(5) (2003) 568.
- [72]: A.S. Thakara, H. B. Friedricha, Krishnalal T. Joshib , G. E.M. Maguire, *S. Afr. J. Chem.* 68 (2015) 39.
- [73]: L. Liu, D. Jia, Y. Qiao, Y. Ji, K. Yu, *J Chem Crystallogr.* 32(8) (2002).
- [74]: W. J. Hua, L. Lang, L.G. Fei, G.J. Xi, J. D. Zeng, *Sci China Ser B-Chem.*51(7) (2008) 661.
- [75]: G. Liu, L. Liu, D. Jia, , K. Yu, *J Chem Crystallogr.* 3(56) (2005).
- [76]: L. Zhang, G-Ch. Xu, L.Liu, G-F. Liu, D-Z. Jia, *J Chem Crystallogr.* 38 (2008) 151.
- [77]: J. Guo, L. Liu, D. Jia, G. Liu, *Struct Chem* 20 (2009) 393.

Références:

- [78]: R. M. Mahfouz, Z. Demircioğlu, M.S. Abbady, O. Büyükgüngör., *Acta Cryst.* 71 (2015) 94.
- [79]: N. Raman, A. Kulandaisamy, A. Shunmugasundaram. *Indian J. Technol.* 26 (2001)131.
- [80]: S. M. O. Quintal, H. I. S. Nogueira, H. M. Carapuça, V. Felix, M. G. B. Drew, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 0 (2001) 3196.
- [81]: B. Kupcewicz, K. Sobiesiak, K. Malinowska, K. Koprowska, M. Czyz, B. Keppler, E. Budzisz, *Med Chem Res.* 22 (2013) 2395.
- [82]: B. Kupcewicz, M. Ciolkowski, B. T. Karwowski, M. Rozalski, U. Krajewska, I.-P. Lorenz, P. Mayer, E. Budzisz. *J. Mol. Struct.* **1052** (2013) 32.
- [83]: A. Santra, P. Brandao, H. Jana, G. Mondal, P. Bera, A. Jana, P. Bera, *J. Coord. Chem.* 71 (2018) 648.
- [84]: I. Althagafi, N.M. El-Metwaly, M. G. Elghalban, T.A. Farghaly, A.M. Khedr, *Bioinorg Chem Appl.*(2018)1.
- [85]: O.G. Idemudia, A.P. Sadimenko, A. J. Afolayan, E. C. Hosten, *Bioinorg Chem Appl.* (2015) 1.
- [86]: J.M. Mir, R.Ch. Maurya, P.K. Vishwakarma, D.K. Rajak, B.A. Malik, P.S. Jaget, P. Bohre, *J Theor Comput Sci*, 4 (2017) 1.
- [87]: J. M. Mir, R.Ch. Maurya, *RSC Adv.* 8 (2018) 35102.
- [88]: a) W. R. Jr, S. M. Kipnes, *Anal. Chem.*, 27 (1955) 1916.
b) H. Adkins, F.W. COX, *J. AM. Chem. Soc.*, 60 (1938) 115.
- [89]: R.C. Buchta, D.H. Evans, *J. Electrochem. Soc.*, (1970) 1494.
- [90]: T.E. Neal, R.W. Murray, *Anal. Chem.* 42 (1970) 1654.
- [91]: A. Kuncaka, A. Louati, M. Gross, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 89(24) (1993) 4299.
- [92]: A. V. Bukhtiarov, V.N. Golyshin, A.P. Tomilov, O.V. Kuzmin, *State Sci. Res.* (1988) 139. .
- [93]: A. Louat, A. Kuncaka, M. Gross, C. Haubtmann, M. Bernard, J-J. Andre, J-P. Brunette, *J. org. chem.* 486 (1995) 95
- [94]: A.V. Toropchina, V. V. Yanilkin, V. I. Morozov, L. P. Sysoeva, A. I. Movchan, B. I. Buzykin, G. A. Chmutova, *Rus. J. Electrochem.*, 39(2003)1320.
- [95]: M.M. Ghoneim, H.S. El-Desoky, S.A. Amer, H.F. Rizk, A.D. Habazy, *Dyes and Pigments* 77 (2008) 493.
- [96]: A.K. Gupta, R.S. Sindal, *J. Chem. SCI.*, 121 (2009) 347.
- [97]: R. P. Bacil, R. M. Buoro, R. P. da Silva, D. B. Medinas, A. W. O. Lima, S. H. P. Serrano, *ECS Transactions*, 43(1) (2012) 251.
- [98]: K. Naik, A.R. Guru prasad, Y. Spoorthy, L. R.K.R. Ravindranath, *J. Electrochem. Sci. Eng.* 3(2) (2013) 57.

Références:

- [99]: R. P. Bacil , R.M. Buoro, O. S. Campos, M. A. Ramos, C. G. Sanz, S.H.P. Serrano, *Electrochim Acta*, 273 (2018) 358.
- [100]: S. Marouani, A. Louax, J. P. Brunette, M. Gross, *Electrochim Acta*, 33 (1988) 1675.
- [101]: S. Mahapatra, R. Mukherjee, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* (1992) 2337.
- [102]: S. Akcha, L. Hammal, S. Triki, L. Lezama, B. Nedjar-Kolli, O.B. Baitich, *J. Coord. Chem.* (2015)1.
- [103]: N. Raman , K. Kulandaisamy, K. Jeyasubramanian, *Indian J. Chem.* 41(2002) 942.
- [104]: N. Raman, A. Kulandaisamy, Ch. Thangaraja, *Transition Metal Chemistry*, 29 (2004) 129.
- [105]: M. Sivasankaran Nair, D. Arish, J. Johnson, *J. Saudi Chem. Soc.* 20 (2016) 591.
- [106]: V.G. Vlasenko, D.A. Garnovskii , G.G. Aleksandrov , N.I. Makarova , S.I. Levchenkov, A.L. Trigub, Ya.V. Zubavichus, A.I. Uraev , Yu.V. Koshchienko , A.S. Burlov, *Polyhedron*, 157 (2019) 6.
- [107]: J. Baron, J. P. Ollivier, *La Durabilité des Béton*, éd. Ponts et chaussées, Paris (1992) 179.
- [108]: G. S. Duffo, W. Morris, I. Raspini , C. Saragovi, *Corros Sci.* 46(2004)9.
- [109]: T. Marcotte, C. M. Hansson, *J. Mater. Sci.* 38 (2003)4765.
- [110]: W. J. Chitty, P. Dillman, V. L'hostis, C. Lombard, *Corros Sci.* 47(2005)1555.
- [111]: A. Satta , R. Vitaliani, *Cement Concrete Res.* 35 (2005) 958.
- [112]: A.K. Y Song, H.W. Chloride threshold level for corrosion of steel in concrete. *Corros Sci.*49(11)(2005)4113.
- [113]: H.Song, Chloride Threshold Value for Steel Corrosion considering Chemical Properties of Concrete. *Ksce J Civ Eng.* 29 (1) (2009) 75.
- [114]: P.G. Isgor, O. B. Bensebaa, F. Kingston, *Corros Sci.* 58(2012) 159.
- [115]: X.J. Jiang, L. Wang, W. Xu, Y. Jiang, Y. *Mag Concrete Res.* 63(12) (2011) 905.
- [116]: M. Saremi, E. Mahallati, A study on chloride-induced depassivation of mild steel in simulated concrete pore solution. *Cement Concrete Res.*32 (12) (2011) 1915.
- [117]: Carnot, A. Mécanismes de corrosion des aciers constitutifs des moules pour les bétons, en présence d'un agent de démoulage. Thèse Université Paris 6, (2003).
- [118]: S. E. Hussain, A. S. AlGahtani, Rasheeduzzafar, *Aci Mater J.* 93 (6) (1996)534.
- [119]: M.T. Liang, W. L. Jin, R. J. Yang, N. M. Huang, *Cement Concrete Res.*35(9) (2003)1827.
- [120]: I-S. Yoon, O. Copuroglu, K.-B Park, *Atmos. Environ.*, 41 (34) (2007)7274.
- [121]: Ollivier, J.; Vichot, A., *La durabilité des bétons*. Association technique de l'industrie des liants hydrauliques 2008.

Références:

- [122]: B. Huet, Comportement à la corrosion des armatures dans un béton carbonaté. Influence de la chimie de la solution interstitielle et d'une barrière de transport. Institut national des sciences appliquées de Lyon, 2005.
- [123]: M. F. Montemor, A. M. P. Simoes, M. G. S Ferreira, *Corrosion*, 54 (5) (1998) 347.
- [124]: S. Goni, C. Alonso, C. Andrade, European Symposium: Corrosion and Deterioration of buildings. CSTB-CEFRACOR, 1990.
- [125]: R. B. Polder, *Construction and Building Materials*, 15 (2-3) (2001)125.
- [126]: R. Ivchievz, *Technique de lutte contre la corrosion*, (1980).
- [127]: A. Raharinaivo, G. Arliguie, T. Chaussadent, G. Grimaldi, V. Pollet, G. Tache, *La corrosion et la Protection des Aciers dans le Béton*, éd. Collection du Laboratoire Central des ponts et Chaussées, (1998).
- [128]: R. Cresson, T. Gudin, G. Tache, "Corrosion et protection des métaux dans le bâtiment", CATED, Publications Techniques Construction, (1998)120.
- [129]: M. James, J.L. Gaidis, *Cement and Concrete Composites* 26 (2004) 181.
- [130]: H-S. Lee, V. Saraswathy, (2018).
- [131]: B. Normand, N. Piber, M. Wery, C. Richard, *Prévention et lutte contre la corrosion*, (2004) 19.
- [132]: O. S. B. Al-Amoudi, M. Maslehuddin, A. N. Lashari, A. Almusallam, *Cem. Concr. Comp.*, 25 (2003) 439.
- [133]: P-A. Sadegh, C. Dehghanian, A. Kosari, *Corros. Sci.*, 90 (2015) 239.
- [134]: S-C. Shi, C-C. Su, *Materials*, 9 (2016) 612.
- [135]: S. M. Abd El Haleem, S. Abd El Wanees, A. Bahgat, *Corros. Sci.*, 87 (2014).
- [136]: J. O. O. Abimbola, P. I. Popoola, C. A. Loto, *Energy Procedia*, 119 (2017) 972.
- [137]: C. Xu, W. L. Jin, H. L. Wang, H. T. Wu, N. Huang, Z. Y. Li, J. H. Mao, *Constr. Build.Mater.*, 115 (2016) 602.
- [138]: M. Ormellese, F. Bolzoni, S. Goidanich, M. P. Pedeferri, A. Brenna, *Sci. Technol.*, 46 (2011).
- [139]: A. S. S. Sekar, Dr. V. K. Siva Subramanian, M. Abul kalam, B. Ajithkumar, S. J. Gnanaraj, K. P. H. Pragash, *IJESC.*, 8 (2018) 4.
- [140]: S. Sawada, C. L. Page, M. M. Page, *Corros. Sci.*, 47 (2005) 2063.
- [141]: E. Rakanta, Th. Zafeiropoulou, G. Batis, *Constr. Build. Mater.*, 44 (2013) 507.
- [142]: J. Kubo, Y. Tanaka, C. L. Page, M. M. Page, *Constr. Build. Mater.*, 39 (2013) 2.
- [143]: G. Mangaiyarkarasi, S. Muralidharan, *Procedia Eng.*, 86 (2014) 615.
- [144]: J. Abdul Bari, M. Velumani, B. Monisha, *Int. J. Eng. Tech. Sci. Res.*, 4 (2017) 1.
- [145]: C. A. Jeyasehar, V. Madhavan, *AJCE (bhrc).*, 15 (2014) 363.
- [146]: E. Volpy, C. Foadelli, S. Trasatti, D. A. Koleva, *Ind. Eng. Chem. Res.* 56 (2017) 5778.

Références:

- [147]: U. M. Angst, M. Büchler, J. Schlumpf, B. Marazzani, *Mater. Struct.* 49 (2016) 2807.
- [148]: J. Meyer, Brian Cherry International Concrete Symposium, 12 (2017) 1.
- [149]: J. O. Okeniyi, *J. Assoc. Arab Univ. Basic Appl.* (2014).
- [150]: H-S. Lee, V. Saraswathy, S-J. Kwon, S. Karthick, *Corrosion Inhibitors for Reinforced Concrete*, livre *Corrosion Inhibitors, Principles and Recent Applications*, (2017).
- [151]: Y. Bellal, S. Keraghel, F. Benghanem, L. Toukal, G. Sığircık, R. Bourzami, A. Ourari, *Int. J. Electrochem. Sci.*, 13 (2018) 7218.
- [152]: Y. Bellal, Thèse de doctorat, Université Ferhat Abbas Sétif-1, 2019.
- [153]: M. Ormellese, L. Lazzari, S. Goidanich, G. Fumagalli, A. Brenna, *Corros. Sci.* 51 (2009) 2959.
- [154]: F-l. Fei, J. Hu, J-x. Wei, Q-j. Yu, Z-s. Chen, *Constr. Build. Mater.* 70 (2014) 43.
- [155]: M. Mahdavian, R. Naderi, *Corrosion inhibition of mild steel in sodium chloride solution by some zinc complexes*, *Corros. Sci.* 53 (2011) 1194.
- [156]: H. Zheng, W. Li, F. Ma, Q. Kong, *Constr. Build. Mater.*, (2012) 36.
- [157]: J-H. Li, B. Zhao, J. Hu, H. Zhang, S-G. Dong, R-G. Du, C-J. Lin, *Int. J. Electrochem. Sci.*, (2015) 10.
- [158]: L. B. Mechmeche, L. Dhouibi, M. Ben Ouezdou, E. Triki, F. Zucchi, *Cement Concrete Comp.* 30 (2008) 167.
- [159]: H. Zheng, W. Li, F. Ma, Q. Kong, *Cement Concrete RES.* 55 (2014) 10.
- [160]: J. Caí, C. Chen, j. Liu, J. Liu, *Corros. Eng. Sci. Techn.*, 49 (2014).
- [161]: Y. Wang, Y. Zuo, *Corros. Sci.*, 118 (2017) 24.
- [162]: C. B. N. Unnisa, G. N. Devi, V. Hemapriya, S. Chitra, Ill-M. Chung, S-H. Kim, M. Prabakaran, *Constr. Build. Mater.*, 165 (2018) 866.
- [163]: M. Hassoune, A. Bezzar, L. Sail, F. Ghomari, *J. Adhes. Sci. Technol.* (2017).
- [164]: T. Pan, T.A. Nguyen, Shi X. *Assessment of electrical injection of corrosion inhibitor for corrosion protection of reinforced concrete.* TRB. (2008).
- [165]: L. H. Madkour, S. K. Elroby, *J.C.S.E.* 17(2014) 1.
- [166]: L. H. Madkour, S. Kaya, C. Kaya, L. Guo, *J. Taiwan. Inst. Chem. Eng.* 68 (2016) 461.
- [167]: L.H. Madkour, S. K. Elroby, *Int. J. Ind. Chem.* 6 (2015) 165.
- [168]: L.H. Madkour, U.A. Zinhome, *J. C.S. E.* 13 (2010).
- [169]: N. Belhadj, Thèse de Magister, Université Ferhat Abbas Sétif-1, (2005).
- [170]: R. Benramdane, Thèse de Magister, Université Ferhat Abbas Sétif-1, (2007).
- [171]: A. Addala, Thèse de Magister, Université Ferhat Abbas Sétif-1, (2008).
- [172]: S. Saadoune, Thèse de Magister, Université Ferhat Abbas Sétif-1, (2010).
- [173]: Kh. Daideche, Thèse de Magister, Université Ferhat Abbas Sétif-1, (2010).
- [174]: Y. Bellal, Thèse de Magister, Université Ferhat Abbas Sétif-1, (2011).

Références:

- [175]: M. Berarma, Thèse de Magister, Université Ferhat Abbas Sétif-1, (2014).
- [176]: R. Benramdane, Thèse de doctorat, Université Ferhat Abbas Sétif-1, 2016.
- [177]: M. V. Diamanti, E. A. P. Rosales, G. Raffaini, F. Ganazzoli, A. Brenna, M. Pedferri, M. Ormellese, *Corros. Sci.* 100 (2015) 231.
- [178]: A. S. Fouda, G. Y. Elewady, K. Shalabi, H. K. Abd El-Aziz, *Rsc. Adv.* 5 (2015) 36957.
- [179]: L. Feng, H. Wang, F. Wang, *Electrochim. Acta*, 58 (2011) 427.
- [180]: S. Kaya, C. Kaya, L. Guo, F. Kandemirli, B. Tüzün, İ. Uğurlu, L. H. Madkour, M. Saraçoğlu, *J. Mol. Liquids.* 219 (2016) 497.
- [181]: A.S. Fouda, A.A. Al-Sarawy, E.E. El-Katori, *Desal.* 201 (2006) 1.
- [182]: M. Bouklah, M. Kaddouri, Y. Toubi, B. Hammouti, S. Radi, E. E. Ebenso. *Int. J. Electrochem. Sci.*, 8 (2013) 7437.
- [183]: A.M. Eldesoky, M.M. Ghoneim, M.A. Diab, A.A. El-Bindary, A.Z. El-Sonbati, M.K. Abd El-Kader, *J. Mater. Environ. Sci.* 6 (10) (2015) 3066.
- [184]: Y. Xu, S. Zhang, L. Guo, B. Tan, C. Liao, Y. Zhou, L.H. Madkour, *nt. J. Corros. Scale Inhib.*, 7 (2018) 236.
- [185]: E. Geler, D.S. Azambuja, *Corrosion Science* 42 (2000) 631.
- [186]: A.A. Al-Amiery, A.A.H. Kadhum, A.h.Kadhum, A. Mohamad, Ch.K. How, S.Junaedi, *Materials.* 7(2014) 787.
- [187]: S.A. Mrani, S. El Arrouji, K. Karrouchi, F. El Hajjaji, K.I. Alaoui, Z. Rais, M. Taleb *Int. J. Corros. Scale Inhib.*, 7 (2018) 542.
- [188]: W. Al Zoubi, S.G. Mohamed, A.A.S. Al-Hamdani, A.P. Mahendradhanya, Y. G. Ko, *RSC Adv.*, 8 (2018) 23294.

Chapitre II

***Techniques de Caractérisation et Conditions
Opératoires.***

II. Méthodes Expérimentales et Conditions Opératoires.**II.1. Introduction.**

Un bref rappel sur les principes théoriques des différentes techniques utilisées pour l'identification et la caractérisation des ligands et complexe synthétisés ainsi que pour l'étude électrochimique est donné ci-dessous. Ceci est suivi par une description des conditions opératoires utilisées pour réaliser toutes les expériences.

II.2. Techniques physico-chimiques utilisées.**II.2.1. Spectrophotométrie d'absorption ultraviolet-visible (UV-vis)**

La spectrophotométrie ultraviolet-visible est à la fois une méthode d'analyse quantitative et qualitative. Elle est fondée essentiellement sur le phénomène d'absorption d'énergie lumineuse par une substance. Lorsqu'une molécule absorbe une partie d'énergie de la radiation électromagnétique, l'absorption d'énergie est automatiquement accompagnée d'une transition électronique d'un niveau fondamental à un niveau d'énergie supérieur. Ces changements, dans la structure électronique, sont produits à l'échelle moléculaire de la matière et sont fidèlement décrit par la relation suivante:

$$\Delta E = E_2 - E_1 = h\nu = hc / \lambda \quad (\text{relation de Planck}) \quad (\text{II-1})$$

avec:

λ : Longueur d'onde de la radiation.

ν : Fréquence de la radiation

c : Vitesse de la lumière.

h : constante de Planck.

$(E_2 - E_1)$: Energie de passage d'un niveau énergétique à l'autre.

Les résultats quantitatifs des mesures d'absorption concernant les solutions sont exprimés par la loi de Beer-Lambert [1].

$$\text{Log}(I_0/I) = \epsilon IC \quad (\text{II-2})$$

L'énergie absorbée est :

$$I = I_0 e^{-2.3\epsilon IC} \quad (\text{II-3})$$

avec :

ϵ : coefficient d'absorbance.

I : Intensité de la radiation après absorption.

I_0 : Intensité de la radiation avant absorption.

C : Concentration de la solution.

Les applications de cette technique d'analyse se résument en ce qui suit:

- * L'étude des équilibres en solution diluée.
- * Le contrôle de la purification d'une substance quantitative.
- * L'identification et la détermination des différents composés d'un mélange.

II.2.2. Spectroscopie infrarouge (IR).

La spectroscopie infrarouge (IR) est la technique usuelle appliquée aux molécules organiques qui permet de donner des informations sur les groupements fonctionnels présents dans une structure. Les modes de vibration d'un groupement chimique dépendent fortement du reste de la molécule. Chaque molécule produit un spectre d'adsorption qui lui est caractéristique [2]. Le phénomène d'absorption dans l'infra rouge est lié à la variation de l'énergie de vibration moléculaire. Cette vibration implique une variation du moment dipolaire. Les radiations infrarouges constituent la partie du spectre électromagnétique dont les longueurs d'ondes sont supérieures à celles du visible et inférieures à celles des ondes radio ultracourtes. Le domaine qui représente le plus grand intérêt pour le chimiste est très limité et s'étend de 4000 à 660 cm^{-1} . L'absorption en infrarouge s'observe aussi pour des complexes métalliques qui sont généralement actifs dans la région infrarouge de grandes longueurs d'ondes. C'est une technique utilisée pour:

- * L'identification des groupements fonctionnels d'un produit inconnu.
- * Le suivi d'un processus réactionnel par l'observation de la disparition ou de l'apparition des bandes caractéristiques d'un groupement fonctionnel.

II.2.3. Chromatographie sur couche mince (CCM).

La chromatographie sur couche mince est une méthode d'analyse qui est basée sur le phénomène d'adsorption où la phase mobile est un solvant ou un mélange de solvants (éluant) et une phase stationnaire, gel de silice fixée sur une plaque de verre ou une feuille semi-rigide d'aluminium [3]. L'éluant monte à travers la phase stationnaire, essentiellement par capillarité. Chaque composant de l'échantillon se déplace à sa propre vitesse derrière le front du solvant. Cette vitesse dépend d'une part, des forces électrostatiques retenant le composant sur la plaque stationnaire et, d'autre part, de sa solubilité dans la phase mobile. Les composés se déplacent donc alternativement de la phase stationnaire à la phase mobile, l'action de rétention de la phase stationnaire étant principalement contrôlée par des phénomènes d'adsorption. Généralement, en chromatographie sur couche mince, les substances de faible polarité migrent plus rapidement que les composants polaires. Ainsi, chaque tache observée sur la plaque aura sa constante physique, exprimée sous forme de facteur de rétention (R_f) qui

est défini par l'expression suivante [4]:

$$R_f = d_{\text{sub}} / d_{\text{sol}} \quad (\text{II-4})$$

d_{sub} : Distance parcourue par le composé (mesurée de la ligne de dépôt au centre de la tache)

d_{sol} : Distance parcourue par l'éluant (solvant ou mélange de solvants).

II.2.4. Spectroscopie de masse (SM).

La spectroscopie de masse désigne une méthode d'analyse qui repose sur la détermination des masses des espèces atomiques ou moléculaires individuelles de l'échantillon analysé. Ce qui permet de recueillir des informations sur sa nature, sa composition et même sur sa structure [5].

Le principe consiste en la formation d'ions par un bombardement des molécules (A) neutres du composé à analyser à l'aide d'un faisceau d'électrons. Ainsi, les molécules neutres A vont alors se transformer en ions A^+ ayant perdu un électron. Les ions A^+ vont pouvoir se scinder en plusieurs groupements (chargé + ou non) plus petits, ou bien se réarranger. On accélère alors ces particules. Actuellement, les détecteurs sont gérés par des interfaces informatisés permettent d'obtenir directement un spectre étalé et calibré sur lequel sont représentés, sous forme de pics, toutes les masses (m/z) des fragments issus de la molécule mère [6]. Le pic parent est le pic moléculaire, c'est-à-dire le pic correspondant à la masse de la molécule analysée.

II.2.5. Mesure du point de fusion.

Le point de fusion normal (T_F) d'un composé est la température à laquelle il passe de l'état solide à l'état liquide sous une pression atmosphérique de 101.3KPa. Il dépend de la disposition des molécules dans un solide. L'empilement est une propriété qui détermine à quel point les molécules forment un réseau compacte dans le solide [7].

II.2.6. Analyse élémentaire.

L'analyse élémentaire est la branche la plus ancienne de la chimie analytique organique. On détermine les pourcentages centésimaux des différents éléments présents dans la molécule, afin d'évaluer son degré de pureté.

II.2.7. Diffraction des rayons X (DRX).

Les rayons X sont des rayonnements électromagnétiques de courtes longueurs d'ondes. Ces longueurs d'ondes sont produites par les transitions électroniques impliquant les électrons dans les orbitales voisines du noyau de l'atome. Lorsque les rayons frappent la première couche d'atomes de la surface d'un solide cristallin avec un angle θ , une certaine quantité des rayons est réfléchi.

La spectroscopie de diffraction des rayons-X est utilisée pour identifier la structure cristalline des matériaux et déterminer leur degré de cristallinité.

II.3. Techniques électrochimiques utilisées.

II.3.1. Voltampérométrie cyclique (VC).

La voltampérométrie cyclique se définit comme une méthode analytique transitoire sur une électrode stationnaire dans laquelle le potentiel de l'électrode indicatrice varie linéairement en fonction du temps selon la relation :

$$E = E_i \pm vt \quad (\text{II-5})$$

où: E_i : potentiel initial (volt),

v : vitesse de balayage (V/s) et

t : temps (s)

Le principe général de la voltampérométrie cyclique est l'obtention d'une réponse (le courant) à l'excitation (le potentiel) responsable de la réaction électrochimique désirée. Cette opération est réalisée en effectuant un balayage de potentiel. Dans cette méthode, la diffusion est le seul mode de transport mise en jeu pour les substances électroactives. La migration est assurée par un électrolyte support. La voltampérométrie cyclique permet d'apprécier le degré de réversibilité du processus électrochimique en appliquant un signal triangulaire à une électrode immobile dans une solution non agitée. L'allure générale de la courbe voltampérométrique (voltampérogramme) ainsi que ses principales grandeurs sont représentés par la **figure (II-1)**.

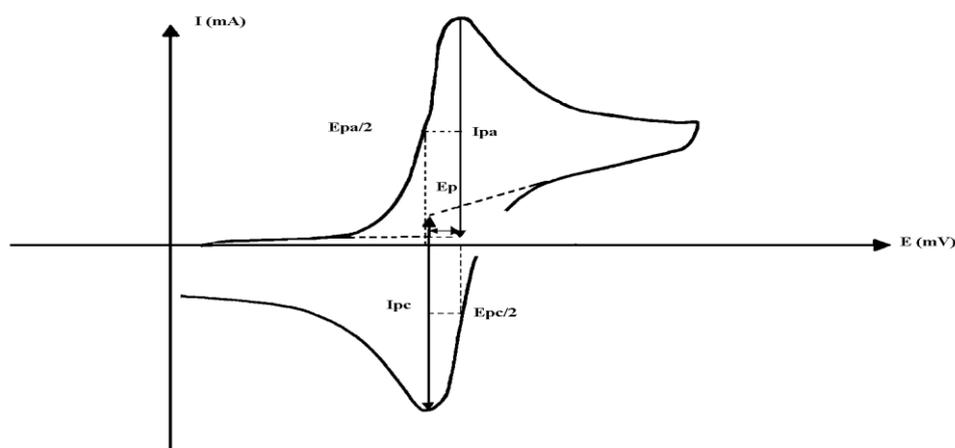


Figure (II-1): Caractéristiques électrochimiques d'un voltampérogramme cyclique.

- I_{pa} , I_{pc} : Courants de pic anodique et cathodique
- E_{pa} , E_{pc} : Potentiels de pic anodique et cathodique
- $E_{pa/2}$, $E_{pc/2}$: Les potentiels à mi-hauteur des pics anodiques et cathodiques
- ΔE_p : Différence de potentiel entre E_{pa} et E_{pc} .

II.3.1.1. Expressions mathématiques du courant et du potentiel de pic.

➤ Cas d'un système électrochimique rapide (réversible)

Le courant de pic est donné par l'expression suivante:

$$I_p = 0,269 \cdot n^{3/2} \cdot A \cdot D_{ox}^{1/2} \cdot C_{ox} \cdot v^{1/2} \quad (\text{II-6})$$

où: I_p : Courant du pic en ampère (A),

n : Nombre d'électrons,

v : Vitesse de balayage (V/s),

A : Aire de l'électrode en cm^2 ,

C_{ox} : Concentration de l'espèce électroactive en mmol.l^{-1} ,

D_{ox} : Coefficient de diffusion de l'espèce électroactive en cm^2s^{-1} .

Le potentiel de pic est donnée par :

$$E_p = E_{1/2} - \frac{0,029}{n} \text{ (Volt)} \quad (\text{II-7})$$

La différence des potentiels de pic d'oxydation et de réduction s'exprime par:

$$E_{pc} - E_{pa} = \frac{0,058}{n} \text{ (Volt)} \quad (\text{II-8})$$

Le rapport des courants anodique et cathodique est $I_{pa}/I_{pc} = 1$.

Les principales caractéristiques du pic correspondant à un échange électronique rapide sont donc la proportionnalité du courant de pic à la concentration initiale et à la racine carrée de la vitesse de balayage et l'indépendance du potentiel de pic et de demi-pic et de sa forme avec la vitesse de balayage. La différence entre le potentiel du pic de réduction et le potentiel de réoxydation est également indépendante de la vitesse de balayage. Aucune information cinétique sur le transfert d'électrons ne peut être obtenue dans ce cas.

➤ Cas d'un système électrochimique lent (irréversible)

Lorsque le transfert électronique est suffisamment lent vis-à-vis de la diffusion, le courant de pic reste proportionnel à la concentration analytique de l'espèce ox et à la racine carrée de la vitesse de balayage à 25°C par exemple.

$$I_p = 0,299 \cdot (\alpha n)^{1/2} \cdot A \cdot (D_{ox})^{1/2} \cdot C_{ox} \cdot v^{1/2} \quad (\text{II-9})$$

La forme de la courbe $I=f(E)$ reste indépendante de la vitesse de balayage mais dépend désormais du coefficient de transfert α .

$$\left| E_{Pc} - E_{P/2} \right| = \frac{0,048}{\alpha n} \text{ (volt)} \quad (\text{II-10})$$

Le potentiel de pic par contre dépend de la vitesse de balayage

$$E_{Pc} = E_0 - \frac{1}{\alpha} \left\{ 0,067 - 0,059 \log K_S \frac{f_{ox}}{D_{ox}^{1/2}} + \frac{0,059}{2} \log(\alpha n V) \right\} \quad (\text{II-11})$$

avec α : Coefficient de transfert, K_S : Constante de vitesse standard de la réaction électrochimique et f_{ox} : Facteur d'activité caractérisant l'espèce réduite en solution.

➤ **Cas d'un système électrochimique semi – rapide (quasi-réversible)**

A 25 °C, on a les relations suivantes:

$$I_p = 0,269. n^{3/2} . A. D_{ox}^{1/2} . C_{ox} . v^{1/2} K(\Lambda, \alpha) \quad (\text{II-12})$$

$$E_p = E_{1/2} - \frac{0,029}{n} E(\Lambda, \alpha) \text{ (Volt)} \quad (\text{II-13})$$

$K(\Lambda, \alpha)$: Constante de vitesse en fonction de α et du paramètre adimensionnée Λ introduit par **Matsuda [8]**.

II.3.1.2. Critères de discrimination entre les différents systèmes et mécanismes réactionnels.

➤ Nature de l'étape limitante

Si $I_p = f(v^{1/2})$ est une droite, le transfert de charge est contrôlé par la diffusion.

Si $I_p = f(v^{1/2})$ est une courbe de concavité tournée vers l'axe des vitesses, une réaction chimique est couplée au transfert de charge.

Si $I_p = f(v^{1/2})$ est une courbe dont la concavité est tournée vers l'axe des courants, le processus à l'électrode comporte un transfert de charge accompagné d'un phénomène d'adsorption.

➤ Cinétique du processus à l'électrode

Si $E_p = f(\log v^{1/2})$ est une droite de pente nulle, le système est rapide.

Si $E_p = f(\log v^{1/2})$ est une droite de pente différente de zéro et égale $\frac{30}{\alpha n}$ mV, le système est lent.

Si $E_p = f(\log v^{1/2})$ est une courbe et $I_p = f(v^{1/2})$ est une droite, le système est semi-rapide.

II.3.1.3. Détermination de la vitesse de corrosion.

L'équation de Butler-Volmer donne une relation entre le potentiel et la densité de courant(*i*).

$$i = i_a + i_c \quad (II-14)$$

D'après la loi de Faraday, la densité de courant à l'électrode *i*, est proportionnelle à la vitesse de réaction *v* (mol m⁻²s⁻¹).

$$i = n F v = F (v_a - v_c) \quad (II-15)$$

avec: *n*: nombre d'électrons échangés,

F: Faraday = 96500,

v_a: vitesse d'oxydation

v_c: vitesse de réduction.

Les vitesses *v_a* et *v_c* sont respectivement proportionnelles aux concentrations de M et Mⁿ⁺ à la surface de l'électrode et elles suivent la loi d'Arrhenius.

$$v_a = K_a C_{red,s} \exp\left(-\frac{\Delta G_a^*}{RT}\right) \quad (II-16)$$

$$v_c = K_c C_{ox,s} \exp\left(-\frac{\Delta G_c^*}{RT}\right) \quad (II-17)$$

où: *K_a* et *K_c*: sont des constantes, *C_{ox,s}*: Concentration de l'espèce qui s'oxyde et *C_{red,s}*: Concentration de l'espèce qui se réduit.

ΔG_a^* et ΔG_c^* les enthalpies libres d'activation des réactions partielles anodiques et cathodiques.

L'enthalpie libre d'activation dépend de la différence de potentiel à travers la double couche $\Delta\phi$. Les équations suivantes permettent d'exprimer les enthalpies libres d'activation:

$$\Delta G_a^* = \Delta G_{a,ch}^* - \alpha F \Delta\phi \quad (II-18)$$

$$\Delta G_c^* = \Delta G_{c,ch}^* - (1-\alpha) F \Delta\phi \quad (II-19)$$

$\Delta G_{a,ch}^*$ et $\Delta G_{c,ch}^*$: représentent les enthalpies libres d'activation chimique.

α : coefficient de transfert de charge ($0 < \alpha < 1$).

A l'équilibre, la vitesse de réaction est nulle. Cela ne signifie pas pour autant l'arrêt des réactions partielles:

$$E = E_{rev}: \quad i = i_a + i_c = 0 \quad (II-20)$$

Par conséquent:

$$i_{a(rev)} = -i_{c(rev)} = i_0 \quad (II-21)$$

L'équation (II-21) définit la densité de courant d'échange i_0 d'une réaction d'électrode. Cette nouvelle caractérise la vitesse du transfert de charges à l'équilibre.

Donc :

$$i_0 = nF K_a C_{\text{red,b}} \exp\left(\frac{\alpha F}{RT} E_{\text{rev}}\right) = nF K_c C_{\text{Ox,b}} \exp\left(\frac{(1-\alpha)F}{RT} E_{\text{rev}}\right) \quad (\text{II-22})$$

Sous condition d'équilibre, la concentration des espèces Ox et Red impliquées dans la réaction de transfert de charges est la même à la surface de l'électrode (indice s) qu'à l'intérieur de la solution (indice b).

Si la concentration des réactifs et des produits est uniforme dans l'électrolyte on a:

$$i = i_0 \exp\left(\frac{\eta}{\beta_a}\right) - i_0 \exp\left(\frac{\eta}{\beta_c}\right) \quad (\text{II-23})$$

η : la surtension ($\eta = E - E_{\text{rev}}$)

β_a et β_c : les coefficients de Tafel anodique et cathodique.

$$\beta_a = \frac{RT}{\alpha nF} \quad (\text{II-24})$$

$$\beta_c = \frac{RT}{(1-\alpha)nF} \quad (\text{II-25})$$

L'équation (II-30) définie pour un transfert de charge pur peut être appliquée à un phénomène mixte, entre l'oxydation du métal et la réduction d'un élément de la solution dit moteur de corrosion. On se ramène à une équation de la forme:

$$i = i_{\text{corr}} \left[\exp(\alpha nF(e - e_{\text{corr}}) / RT) - \exp(-\beta nF(e - e_{\text{corr}}) / RT) \right] \quad (\text{II-26})$$

avec: i_{corr} : courant de corrosion,

e_{corr} : potentiel de corrosion,

α : coefficients de transfert anodique du couple redox (M/M^{n+})

β : coefficients de transfert cathodique du couple redox présent dans le système.

La détermination de i_{corr} passe par des cas particuliers d'application de la relation (II-33). Les lois de Tafel et de Stern et Geary sont établies dans ce but.

a/ Loi de Tafel

Les courbes de polarisation présentent une portion linéaire dans des domaines de potentiels éloignés du potentiel de corrosion (e_{corr}). Ces domaines sont appelés domaines de Tafel. Ils s'obtiennent à partir des tracés des courbes logarithmiques définies pour des systèmes gouvernés par le transfert de charge pur, pour des surtensions élevées $e \gg e_{\text{corr}}$

(domaine anodique) ou $e \ll e_{\text{corr}}$ (domaine cathodique), et permettent de calculer les pentes de Tafel (β_a et β_c).

$$\eta \gg 0$$

$$i = i_{\text{corr}} \exp (\alpha n F (e - e_{\text{corr}}) / RT) \tag{II-27}$$

$$\ln i = \ln i_{\text{corr}} + \alpha n F (e - e_{\text{corr}}) / RT \tag{II-28}$$

On a alors:

$$e - e_{\text{corr}} = (\ln i - \ln i_{\text{corr}}) RT / \alpha n \tag{II-29}$$

La relation (28) montre une variation linéaire $\ln i = f(e)$, qui correspond à la loi de Tafel, celle-ci est souvent mise sous la forme:

$$\eta_a = a + \beta_a \log i \tag{II-30}$$

β_a : pente anodique de la droite de Tafel = $2,3 RT / \alpha n F$

$$\eta \ll 0 \quad i = i_{\text{corr}} \exp (-\beta_n F (e - e_{\text{corr}}) / RT) \tag{II-31}$$

d'où:

$$\eta_c = b + \beta_c \log i \tag{II-32}$$

β_c : pente cathodique de la droite de Tafel

L'extrapolation de ces droites au potentiel de corrosion « e_{corr} » où elles se coupent nous donnent le courant de corrosion « i_{corr} ». 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 (II.2)**).

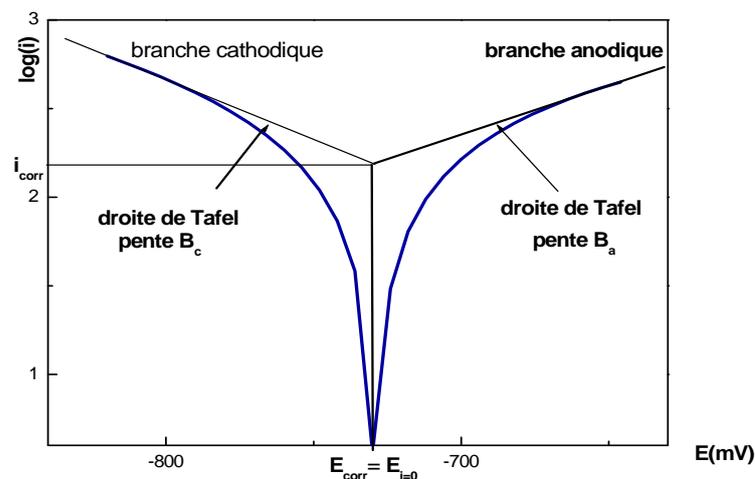


Figure (II-2): Présentation des droites de Tafel.

b / Loi de Stern et Geary

Cette relation est établie pour la mesure de la résistance de polarisation (Rp).

La loi de Stern et Geary utilise une propriété particulière de la courbe $i=f(e)$ au voisinage du potentiel de corrosion. En effet, lorsque le potentiel appliqué est tel que: $e - e_{corr} = \Delta e$ qui tend vers zéro, un développement limite au premier ordre de l'équation (II-36) aboutit à la relation de Stern et Geary.

$$i = i_{corr} [[(e-e_{corr}) / \beta_a] - [(e - e_{corr}) / \beta_c]] \tag{II-33}$$

$$\Delta i = i_{corr} [[(1+2,3 \Delta e) / \beta_a] - [(1+2,3\Delta e) / \beta_c]] \tag{II-34}$$

$$\Delta e / \Delta i = 2,3 i_{corr} (1/\beta_a + 1/\beta_c) = 2,3 / (\beta_a + \beta_c) \cdot 1/i_{corr} \tag{II-35}$$

$\Delta e / \Delta i$: correspond à la résistance de polarisation (Rp)

donc:

$$R_p = (1 / 2,3 i_{corr}) \beta_a \beta_c / (\beta_a + \beta_c) = \beta_a \beta_c / 2,3 (\beta_a + \beta_c) i_{corr} \tag{II-36}$$

L'expression (II-36) établit une relation de proportionnalité inverse cependant, la valeur de i_{corr} ne peut être déduite de la valeur de Rp que si la quantité $(\beta_a \beta_c / (\beta_a + \beta_c))$ est connue, c'est à dire si les valeurs des pentes de Tafel sont elles mêmes connues. Dans le cas contraire, on peut cependant remarquer que le rapport $(\beta_a \beta_c / 2,3 (\beta_a + \beta_c))$ est toujours centré autour d'une valeur moyenne de 10 mV avec des écarts extrêmes de ± 10 mV. Il sera donc toujours possible, à partir de la mesure de Rp de déterminer avec une bonne précision la valeur du courant de corrosion, on aura:

$$i_{corr} = \beta / R_p \tag{II-37}$$

II.3.1.4. Détermination du taux d'inhibition de la corrosion.

En présence d'un inhibiteur de corrosion, le courant de corrosion (i_{corr}) est réduit à des valeurs suffisamment faibles et à partir de l'exploitation des droites de Tafel nous pouvons évaluer le taux d'inhibition de la corrosion, et ce suivant l'expression:

$$\tau_{inh}(\%) = \frac{i_{corr} - i'_{corr}}{i_{corr}} \times 100 \tag{II-38}$$

avec :

$\tau_{inh}(\%)$: Le taux d'inhibition

i_{corr} : Courant de corrosion en absence d'inhibiteur

i'_{corr} : Courant de corrosion en présence d'inhibiteur

II.3.2. Spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE).

La spectroscopie d'impédance électrochimique est une technique classiquement employée pour détailler les mécanismes intervenant dans différents processus électrochimiques [9, 10]. Cette méthode fait appel aux analogies qui existent, sous certaines conditions de linéarité et de stabilité du système, entre une réaction électrochimique et un circuit électrique équivalent comportant des résistances et des capacités associées, suivant un schéma plus ou moins complexe qui dépend des différentes étapes intervenant au cours de la réaction. Ce schéma électrique décrit alors le comportement de la chaîne électrochimique lorsqu'elle est soumise à une perturbation temporelle de l'intensité ou du potentiel, de pulsation $2\pi f$, par l'intermédiaire de sa fonction de transfert, un nombre complexe, noté Z ($2\pi f$), qui dépend de la pulsation $2\pi f$ (**Figure (II-3)**).

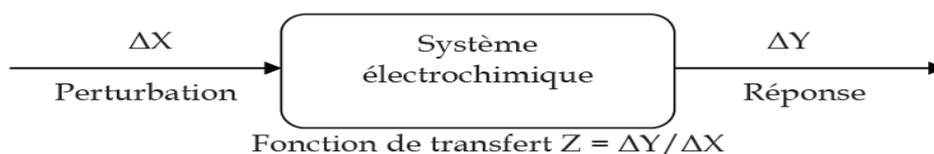


Figure (II-3) : Principe général de la spectroscopie d'impédance électrochimique..

Expérimentalement, cette méthode consiste donc à imposer, à une cellule électrochimique, une tension sinusoïdale E de pulsation $2\pi f$ (ou un courant sinusoïdal I) et à mesurer le courant résultant I (ou la tension E). Le signal d'entrée est donné par :

$$e = E \cdot \sin(\omega t) \quad (\text{II-39})$$

et on obtient un signal de réponse qui correspond à un courant purement sinusoïdal sous la forme:

$$i = I \cdot \sin(\omega t + \varphi) \quad (\text{II-40})$$

où:

φ : angle de phase.

ω : la pulsation, ($\omega = 2\pi f$).

Au cours de cette étude, le rapport entre le signal de sortie et celui d'entrée décrit la fonction de transfert et l'impédance de système (**Figure(II-4)**).

$$Z = e/i \quad (\text{II-41})$$

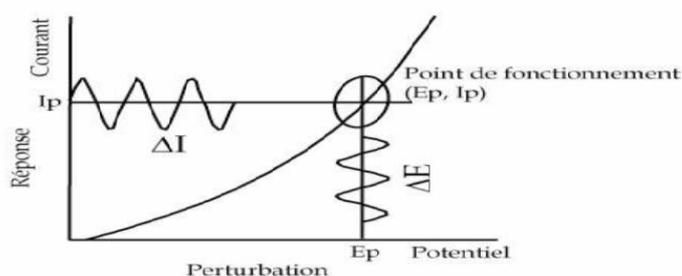


Figure (II-4) : Schéma de fonctionnement de la SIE représentant la perturbation sinusoïdale en potentiel et sa réponse en courant.

L'analyse du comportement électrochimique par les méthodes d'impédances consiste à modéliser la cellule électrochimique par un circuit électrique équivalent. Différents modèles ont été proposés, ces circuits sont des modifications de circuit équivalent classiques de Randles qui est le prototype de circuit équivalent pour les systèmes électrochimiques simples (**Figure(II-5)**).

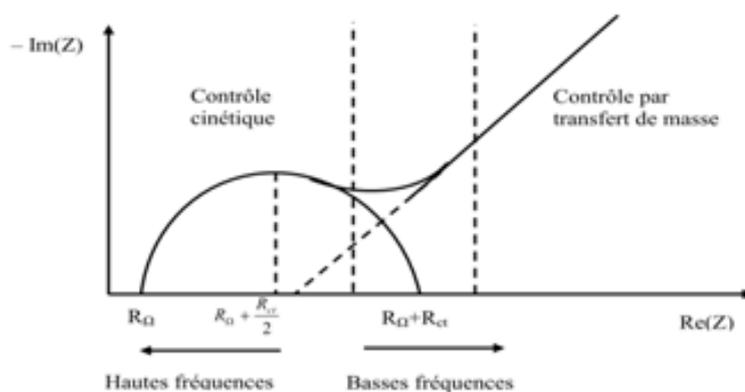


Figure (II-5): Diagramme d'impédance pour un système électrochimique équivalent au circuit de Randles.

En prenant en considération la capacité de la double couche (C_{dl}), on est conduit au circuit équivalent de Randles (**Figure (II-6)**) où l'impédance faradique (Z_f) du circuit est remplacée par la résistance de transfert de charge (R_{ct}) en série avec l'impédance de Warburg. On peut montrer que la partie hautes fréquences du diagramme d'impédance est un demi-cercle similaire à celui qui est obtenu dans le cas d'un circuit RC parallèle ou en série et la partie basse fréquence est une impédance de Warburg. L'extrapolation de la droite à 45°; représente l'impédance de Warburg dans le plan complexe.

Différentes formes peuvent être obtenues pour le diagramme d'impédance dépendant des valeurs relatives des paramètres de charges et de diffusion. De ce fait, l'obtention des grandeurs électrochimiques par simple extrapolation de la droite à 45° peut être difficile.

Ce circuit comprend une résistance de l'électrolyte (R_e), une impédance faradique caractérisée par une résistance de transfert de charge (R_{ct}) et une impédance de diffusion (impédance de Warburg, Z_w) parallèle avec une capacité de double couche (C_{dl}).

Une courbe réelle d'une impédance dans le plan complexe combine les caractéristiques des deux limites considérées, ainsi comme l'illustre la **figure (II-6)**:

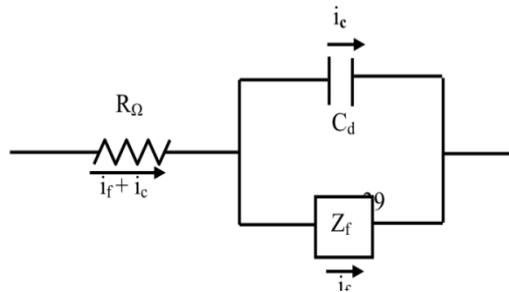


Figure (II-6): Circuit équivalente d'une cellule électrochimique.

On a introduit des éléments en parallèle pour rendre compte de ce que le courant total traversant l'interface de l'électrode de travail est la somme de contributions distinctes d'un processus faradique (i_f), et de la charge du la double couche (i_c). La capacité de la double couche (C_{dl}) correspond exactement à une capacité pure. Le processus faradique doit être considéré comme une impédance générale (Z). Comme le courant global traverse aussi une résistance non composée de la solution, il faut introduire (R_e) en série dans le circuit.

Deux représentations graphiques de la fonction de transfert $Z(2\pi f)$ sont couramment utilisées.

- L'une, en coordonnées cartésiennes, représente la partie imaginaire $-Im Z(2\pi f)$ en fonction de la partie réelle de la fonction de transfert $Re Z(2\pi f)$. Il s'agit de la représentation dans le plan de Nyquist.

- L'autre, dans le plan de Bode, représente le logarithme du module de la fonction de transfert $\ln [Z(2\pi f)]$ ainsi que la phase φ en fonction du logarithme de la fréquence $\ln (f)$. Seule la représentation dans le plan de Nyquist a été utilisée dans notre cas. L'interprétation des diagrammes permet de déterminer les différents processus qui ont lieu à l'électrode.

Dans certains cas, notamment lorsque les constantes de temps des étapes élémentaires sont mal découplées, il est nécessaire de modéliser l'impédance du système électrochimique par celle d'un circuit électrique équivalent.

Dans le cas de notre cellule, des diagrammes d'impédance à circuit ouvert ont été tracés dans le domaine allant de 100KHz à 5mHz au moyen d'un Voltalab PGZ 301.les données sont traitées par le logiciel Zview.

II.4. Description des conditions opératoires.**II.4.1. Spectrophotométrie UV-visible.**

Les spectres UV-visible ont été enregistrés dans le DMF à température ambiante à l'aide d'un spectrophotomètre UV –300 UNICOM relié à un microordinateur version vision 32. La concentration des produits est de $C = 10^{-4}$ mol/l prise dans une cellule en quartz de 1cm d'épaisseur.

II.4.2. Spectroscopie infrarouge.

Les spectres IR ont été réalisés avec un appareil de type PERKIN-ELMER série (1000) FTIR à l'état solide avec une pastille de KBr, dans laquelle est dispersé notre produit (1mg dans 150mg de KBr) ramenée à une pression de 10 tonnes /cm⁻¹.

II.4.3. Chromatographie sur couche mince.

La pureté du ligand a été contrôlée par CCM en utilisant le dichlorométhane/méthanol comme éluant et des plaques en gel de silice. La révélation des produits est obtenue en utilisant une lampe UV multibandes 365 nm model VL-6.L.

II.4.4. Mesure du point de fusion.

Les points de fusion ont été effectués à l'aide d'un appareil à plaque chauffante (à gradient de température de 60 à 260°C) appelé BANC KOFLER préalablement étalonné.

II.4.5. Analyse cristallographique.

L'obtention des monocristaux pour nos ligands et complexe nous a permis de déterminer leurs structures par diffraction des rayons X à l'aide d'un diffractomètre Bruker APEX CCD II, équipé d'un monochromateur en graphite utilisant la radiation K α de Mo ($\lambda = 0,71073$ Å). La résolution structurale a été réalisée à l'aide des méthodes directes en utilisant les programmes SIR2002.

Les graphiques moléculaires ont été construits en utilisant l'Ortep-3 [11], le diamant [12] et le PLATON 98 (Spek, 1998) [13] et le MERCURY [14]. L'ensemble des calculs de géométrie (distances inter-atomiques, angles de liaisons, plans moyens, etc.) a été réalisé à l'aide des programmes CRYSTALS[15], SHELXL-97 [16]. Les structures ont été résolues en utilisant le programme SHELXS-97 (Sheldrick, 1997,1990) [17] et affinée par SHELXL-97 (Sheldrick, 1997, 2008) [15]. L'affinement des cellules unitaires utilisant toutes les réflexions observées et la réduction des données ont été réalisées en utilisant le Denzo (Nonius B.V., 1998) [18]. Tous les atomes autres que l'hydrogène ont été affinés anisotropiquement, mais ceux d'hydrogène n'ont été inclus que dans des positions géométriques.

II.4.6. Voltampérométrie cyclique.

II.4.6.1. Cellule de mesure et électrodes.

L'étude des propriétés électrochimiques des ligands a été effectuée par voltampérométrie cyclique dans une cellule en verre parcourue par l'azote qui sert à chasser l'oxygène gazeux qui pourrait être électro actif. Cette cellule permettant l'introduction de trois électrodes :

- L'électrode de travail (ET) qui est une électrode de platine de 2mm de diamètre. Cette électrode est polie avant chaque utilisation à l'aide d'une pâte diamantée, lavée à l'acétone et ensuite à l'eau distillée et essuyée.
- L'électrode auxiliaire (EA) est constituée d'un fil de platine.
- L'électrode de référence (ER), au calomel en solution aqueuse saturée en KCl (ECS). Cette électrode est reliée à la solution par l'intermédiaire d'un pont de jonction rempli du même solvant et du même électrolyte support que la solution d'étude. La jonction entre le pont et la solution est réalisée par l'intermédiaire d'une céramique de très faible porosité. Ceci permet de maintenir le potentiel de jonction constant et d'éviter la diffusion de la solution aqueuse de l'électrode vers la solution étudiée.

II.4.6.2. Dispositif expérimental.

L'appareillage de mesure utilisé pour l'étude électrochimique consiste en un ensemble Voltalab^R40 (potentiostat/ galvanostat PGP 201 de marque Radiometer analytical assisté par micro-ordinateur et piloté par le logiciel Voltmaster4) permettant de faire des mesures électrochimiques et de traiter les données ainsi que la détermination des différents paramètres électrochimiques (**Figure (II-7)**).

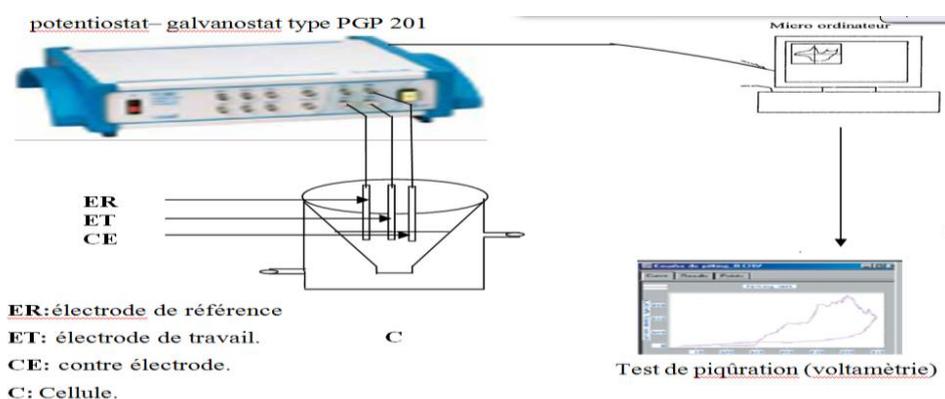


Figure (II-7): Dispositif expérimental pour l'étude électrochimique.

II.4.7. Solvants et électrolyte support.**a- Solvants**

Toute étude électrochimique impose que le milieu formé par le solvant et l'électrolyte support présente un domaine d'électro activité le plus large possible et une bonne conductivité.

De ce fait, le solvant ne doit être ni oxydable ni réductible dans le domaine de potentiel exploré. Il doit posséder une bonne stabilité thermique, solubiliser les espèces électro actives et l'électrolyte support et ne doit être ni trop visqueux ni volatil pour éviter les variations de concentration en produit pendant les mesures. Les solvants les plus appropriés sont les solvants fortement dissociant c'est-à-dire de constantes diélectriques et moments dipolaires assez élevés.

En tenant compte de ces caractéristiques, nous avons choisi le diméthyl formamide (DMF) et l'acétonitrile (AN).

*** Diméthylformamide (DMF) :**

C'est un solvant aprotique, très utilisé en électrochimie. Ses propriétés physicochimiques sont très voisines de celles de l'AN. Le DMF utilisé est de marque FLUKA >99%

Le diméthylformamide a les propriétés physico- chimiques données au **tableau (II-1)**:

***Acétonitrile (AN)**

C'est un solvant plus volatil que le DMF, ce qui facilite son utilisation pour des préparations par voie chimique. Son domaine d'électro activité est plus étendu que celui du diméthylformamide. Ses propriétés physico-chimiques sont rassemblées au **tableau (II-1)**.

Tableau (II-1) : Propriétés physico- chimiques du DMF.

Solvant	Masses molaire (g/mol)	T _f (°C)	T _{eb} (°C)	d à (20°C)	Viscosité à 30°C
DMF	73.10	-61	153	0.994	7.96
CH ₃ CN	41.05	- 3.8	81.6	0.780	3.45

b- Electrolyte support

Le choix de l'électrolyte support est basé sur les propriétés suivantes:

* Il doit être soluble et dissocié dans les solvants pour assurer une bonne conductivité à une concentration de 50 à 100 fois grande que celle de l'espèce électroactive.

* Il doit présenter un domaine d'électro activité le plus large possible.

Pour ces raisons nous avons choisi pour l'étude électrochimique par voltampérométrie cyclique en différents milieux organiques le tétra butyle ammonium hexa fluorophosphates $[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3]_4\text{NPF}_6$ 98% (Bu_4NPF_6) utilisé sans traitement préalable.

II.4.8. Conditions d'étude de corrosion.

II.4.8.1. Matériau examiné et milieu d'étude.

Le matériau étudié dans cette étude est l'acier ordinaire utilisé dans la construction, de diamètre $\Phi = 6$ mm symbolisé F10 (selon la nomination du complexe sidérurgique d'EL HADJAR). Sa composition chimique en éléments autres que le fer est donnée dans le **tableau (II-2)**.

Tableau (II-2): Composition de l'acier de construction F10.

éléments	C	S	Mn	Si
%	0,1	0,07	0,07	0,15

Le milieu d'étude est une solution alcaline simulant l'eau interstitielle des pores du béton contaminée d'ions chlorures à 0.8M.

La solution électrolytique est préparée presque avec la même composition chimique que celle de la phase liquide interstitielle d'un béton âgé de 7 jours. Elle est composée de 39 g/l d'hydroxyde de potassium (KOH) et de 0,128 g/l d'oxyde de calcium (CaO).

Le pH de la solution simulant l'eau interstitielle du béton est de l'ordre de 13,5. Toutes les mesures ont été réalisées à température ambiante et en milieu aéré.

II.4.8.2. Inhibiteurs étudiés.

Les inhibiteurs utilisés dans notre étude sont synthétisés et caractérisés au laboratoire d'Electrochimie d'Ingénierie Moléculaire et de Catalyse Redox (LEIMCR) à savoir le 3-méthyl-1-phenyl-benzoyl-4-pyrazolone-5 (HPMBP) et la base de Schiff 4-[(3-hydroxy phenyl amino) phenyl methylene]-5methyl-2phenyl-pyrazol-3-one (B_3). Ces composés sont utilisés avec des concentrations: $10^{-6} \text{ M} < C_{\text{inhib}} < 10^{-3} \text{ M}$.

II.4.8.3. Dispositif de mesure.

Le même montage (**Figure (II-7)**) est utilisé pour les tests de corrosion à la différence que l'électrode de travail est un disque d'acier doux de construction de 6mm de diamètre, l'électrode de référence est un système de mercure-oxyde mercurieux (Hg/HgO) de type TACUSSEL et la contre électrode est constituée d'une plaque de platine.

II.4.8.4. Préparation de la surface.

Afin d'obtenir des résultats fiables et reproductibles, l'électrode de travail subit avant chaque essai, un prétraitement, qui consiste en un décapage chimique dans l'acide fluorhydrique (HF) pendant 10 à 20 secondes puis d'un polissage mécanique à l'aide d'un papier abrasif de différentes granulométries (150, 400 et 800) suivi d'un rinçage à l'eau distillée et d'un polissage avec la pâte d'alumine (Al_2O_3). On rince de nouveau l'électrode à l'eau distillée. Sa surface devient alors lisse et brillante.

II.4.8.5. Conditions de polarisation.

Les mesures voltampérométriques sont issues de polarisation dans les domaines cathodique (- 1000 à 0 mV/Hg/HgO) et anodique (0 à 1200 mV/Hg/HgO). Le découpage des voltamogrammes cycliques s'avère très utile pour illustrer les pics d'oxydation. Les courbes globales ont été tracées dans un domaine de balayage allant de -1000 à 1200 mV/Hg/HgO.

II.4.8.6. Choix de la vitesse de balayage.

Nous avons travaillé avec une vitesse de balayage des potentiels de 10 mV/s. Cette dernière nous permet une bonne reproductibilité des résultats sans masquer les phénomènes cinétiques à l'interface solution-électrolyte.

Références:

- [1]: R.M. Silverstein, G. C. Basler, T. C. Morill. Identification Spectrométrique de Composés Organiques, 5 Edition, (1998) France.
- [2]: Eyclopaedia Universalis. Chim. analy, (2004).
- [3]: G. Charlot, cours de chimie analytique, tome II Masson, (1971).
- [4]: J.M. Bobbitt, A.E.Soh Warting, R.J.Grityter, Introduction à la chromatographie, Gauthier-villar Editeur (1972).
- [5]: B. Paula Yurkanis, Chimie organique: fondements et applications, Éditeur(2012).
- [6]: D. R. Browning, Méthodes Spectroscopiques, Masson, Paris,(1974).
- [7]:B. Paula Yurkanis, Chimie organique: fondements et applications, Éditeur(2012).
- [8]: H. Matsuda, Y.Ayabe, Z. Electrochem. 59 (1955) 494.
- [9]: S. Franger, thèse de Doctorat, université Paris 6, France (2001).
- [10]:V. Mei-Wen Huang W, Shao-Ling, E. Mark. Orazem, N. Pébère, B. Tribollet et V. Vivier, Electrochimica Acta. 56 (2011) 8048.
- [11]: L.J. Farrugia, J. Appl. Cryst., 30 (1997) 565.
- [12]: K. Brandenburg, M. Berndt, Diamond. Crystal Impact, Bonn, Germany, (2001).
- [13] :A. L. Spek, Acta Cryst. **65** (2009)148.
- [14] G.M. Sheldrick, Acta Cryst., 46 (1997) 467.
- [15]: G.M. Sheldrick, Acta Cryst., 64 (2008) 112.
- [16]: C.F. Macrae, I. J.Bruno, J.A. Chisholm, P.R. Edgington, P. McCabe, E. Pidcock, L. R-Monge, R. Taylor, J. Streek, P.A. Wood, J. Appl. Cryst., 41 (2008) 466.
- [17]: G.M Sheldrick Acta Cryst., Sect. A 46, 467-473 (1997)
- [18]: Hooft, R. W. W. COLLECT. Nonius BV, Delft, The Netherlands. (1998).

Chapitre III

Synthèse et Caractérisation

III.1.Introduction

Ce troisième chapitre décrit la synthèse et la caractérisation physicochimique de cinq ligands et un complexe d'uranyle. Il comporte aussi l'étude structurale par diffraction des rayons X des ligands et complexe obtenus.

III.2. Synthèse, caractérisation et étude cristallographique des ligands dérivés des pyrazolones et du complexe d'uranyle.

III.2.1. Synthèse des ligands et du complexe d'uranyle.

III.2.1.a. Synthèse du 3-méthyl-1-phenyl-benzoyl-4-pyrazolone-5 (HPMBP).

La synthèse de ce composé est réalisée selon la méthode décrite par **B.S. Jensen [1]**. C'est une réaction qui s'effectue en une seule étape à partir du 3-méthyl-1-phényl-pyrazolone-5 (H₂PMP) et du chlorure de benzoyle en présence d'hydroxyde de calcium et de dioxane. Le schéma réactionnel de la synthèse est représenté par l'équation suivante (**Schéma (III-1)**).

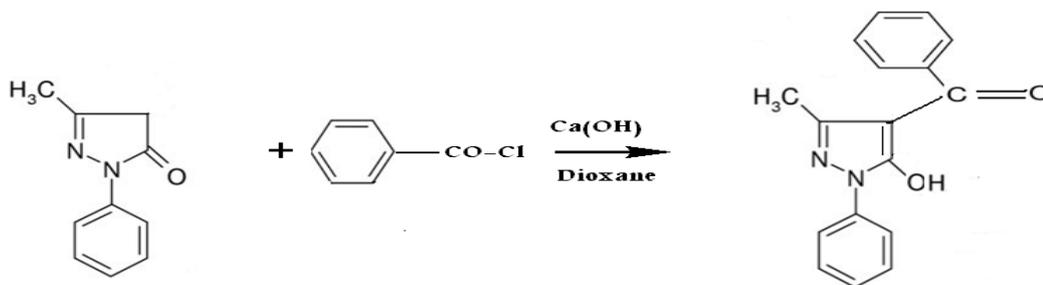
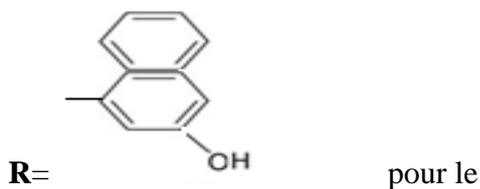
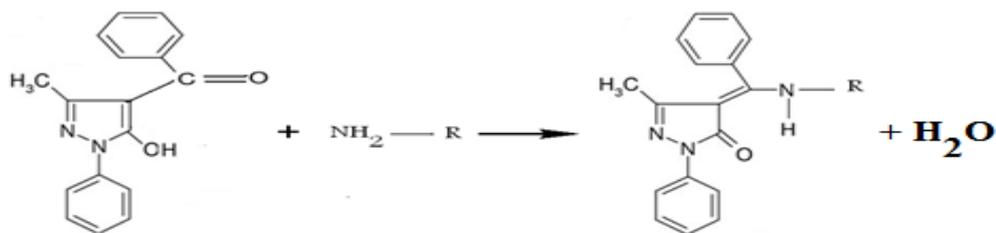


Schéma (III-1): Schéma de synthèse du HPMBP

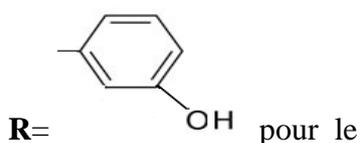
Dans un ballon de 250ml muni d'un réfrigérant assurant le reflux, 15g de H₂PMP sont dissous par chauffage (température du bain d'huile environ 75°C) dans 70 ml de dioxane. A ce milieu réactionnel chaud, on ajoute lentement 12g de Ca(OH)₂ à l'aide d'une ampoule à brome. On ajoute ensuite goutte à goutte 9,9ml de chlorure de benzoyle C₆H₅COCl tout en agitant. Lorsque la réaction est terminée, le contenu du ballon, encore chaud, est mis dans 200ml de HCl 2N. Ensuite on secoue pendant 30 min pour détruire les complexes de calcium qui se seraient formés et obtenir la séparation du produit final de couleur brunâtre. Le produit obtenu est filtré puis lavé encore par HCl 2N pour détruire des traces éventuelles de sel de calcium non décomposé.

III.2.1.b. Synthèse des ligands bases de Schiff

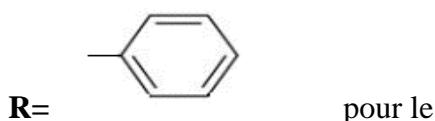
Le schéma réactionnel de la synthèse des ligands bases de Schiff dérivées du HPMBP est représenté ci-dessous **Schéma (III-2)**:



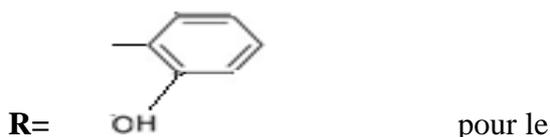
4-[(3-naphtol amino) phenyl methylene]-5methyl-→2phenyl-pyrazol-3-one (**B₂**)



4-[(3-hydroxy phenyl amino) phenyl methylene]-5methyl-→2phenyl-pyrazol-3-one (**B₃**)



4-[(phenyl amino) phenyl methylene]-5methyl-2phenyl-pyrazol-3-one (**B₄**)



4-[(2-hydroxy phenyl amino) phenyl methylene]-5methyl-→2phenyl-pyrazol-3-one (**B₆**)

Schéma (III-2): Schéma de synthèse des ligands bases de Schiff dérivées du HPMBP.

Dans un ballon de 100 ml, contenant (1mole) de HPMBP dissous dans 10mL d'éthanol, on ajoute (1mol) de 3-amino phénol ou aniline solubilisé dans 10mL d'éthanol. Le mélange soumis à une agitation magnétique est porté au reflux pendant une heure. Un précipité d'une couleur jaune clair est observé à la fin de la réaction. Le brut réactionnel est ensuite filtré, lavé avec l'éthanol et séché. Tous ces ligands sont recristallisés dans un mélange d'éthanol/eau.

III.2.1.c. Synthèse du complexe d'uranyle.

Le Schéma réactionnel de préparation du complexe d'uranyle est illustré dans la réaction suivante (**Schéma (III-3)**).

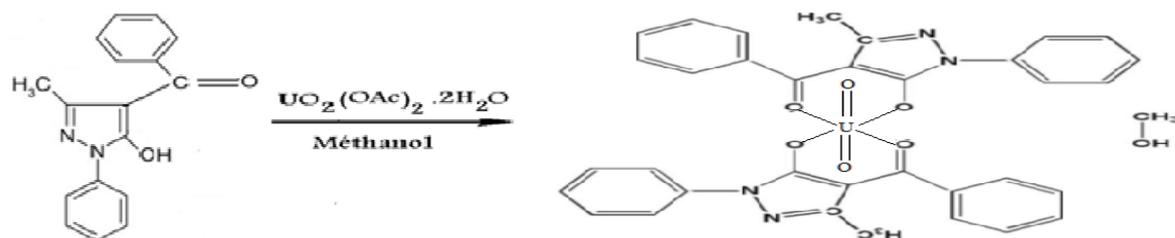


Schéma (III-3): Schéma de synthèse du complexe d'uranyle

Dans un ballon de 50 ml, contenant 139mg (0,5 mmole) de HPMBP dissous dans 10ml de méthanol (MeOH), sont ajoutés 106mg (0,25 mmol) d'acétate d'uranyle hydraté. Le mélange est soumis à une agitation magnétique est porté au reflux pendant une nuit. Un précipité d'une couleur bordeaux est observé à la fin de la réaction. Le brut réactionnel est ensuite filtré, lavé avec le méthanol et séché. Ce complexe est recristallisé dans un mélange méthanol/eau.

III.2.2. Caractérisation spectrale des composés synthétisés et identification de leurs structures.

III.2.2.1. Caractérisations physico-chimiques et microanalyse.

Les principales caractéristiques physico-chimiques des composés préparés sont regroupées dans le **tableau (III-1)**. Les résultats de la microanalyse (**Tableau (III-2)**) ont permis d'identifier les produits élaborés et de proposer leurs structures chimiques.

Tableau (III-1): Caractéristiques physico-chimiques des ligands et du complexe d'uranyle synthétisés.

Composés	Couleur	Rendement de la réaction	R _f	T _f
HPMBP	Jaune	73.49%	0.56	115°C
B ₃	Jaune	75 %	43	239°C
B ₄	Jaune	69 %	31	172°C
B ₆	Jaune	71%	44	
B ₂	Jaune	68%	42	
C ₁	Orange	66%		

R_f : Rapport frontal par rapport à l'éluant CH₂Cl₂/MeOH : 9.5/0.5 ; v/v

T_f : Température de fusion.

Tableau (III-2): Résultat de la microanalyse des ligands et du complexe d'uranyle.

Composés	%C	%H		%N
		Calculé (trouvé)		
HPMBP	73.38 (73.83)	5.03 (4.94)		10.07 (10.17)
B ₃	74.78 (74.34)	5.18 (5.20)		11.37 (11.33)
B ₂	68.49 (68.49)	5.085 (4.966)		8.474 (8.472)
B ₆	74.78 (74.91)	5.184 (5.502)		11.37 (10.80)
C ₁	48.68 (52.18)	4.164 (3.26)		10.92 (10.92)

III.2.2.2. Caractérisation par spectroscopie de masse.

Le spectre de masse du ligand B₃ (**Figure (III-1)**) présente un pic correspondant à une masse moléculaire (M⁺) m/z égale à 370,165. Aussi le spectre de masse du complexe C₁ (**Figure (III-2)**) présente un pic correspondant à une masse moléculaire (M⁺) m/z égale à 925,311. Ces masses sont identiques respectivement à celles du ligand B₃ et du complexe C₁ proposés. Les résultats de la spectroscopie de masse corroborent avec ceux de l'analyse chimique et confirment ainsi les structures proposées quant aux molécules B₃ et C₁.

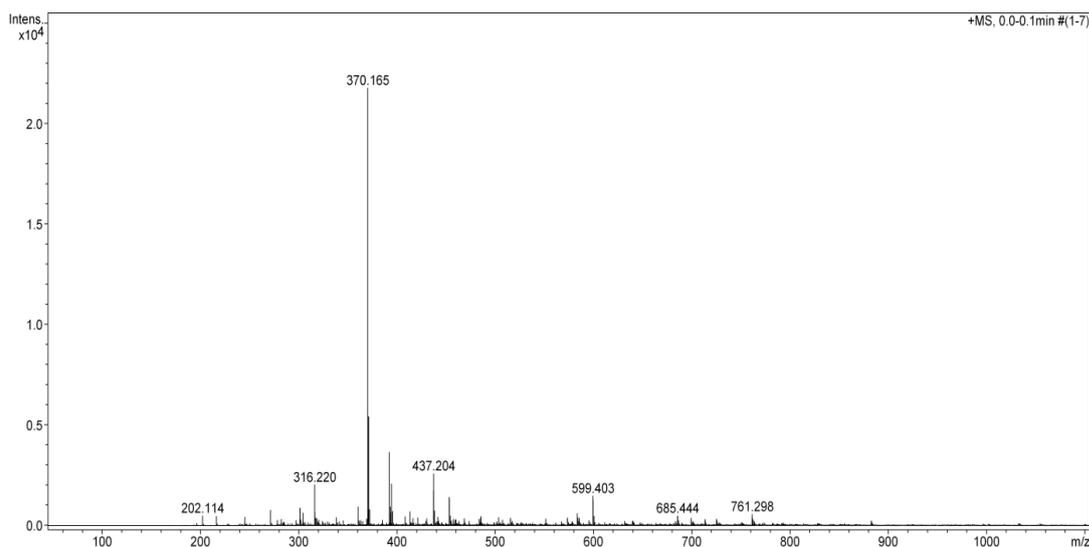


Figure (III-1): Spectre de masse du ligand B₃.

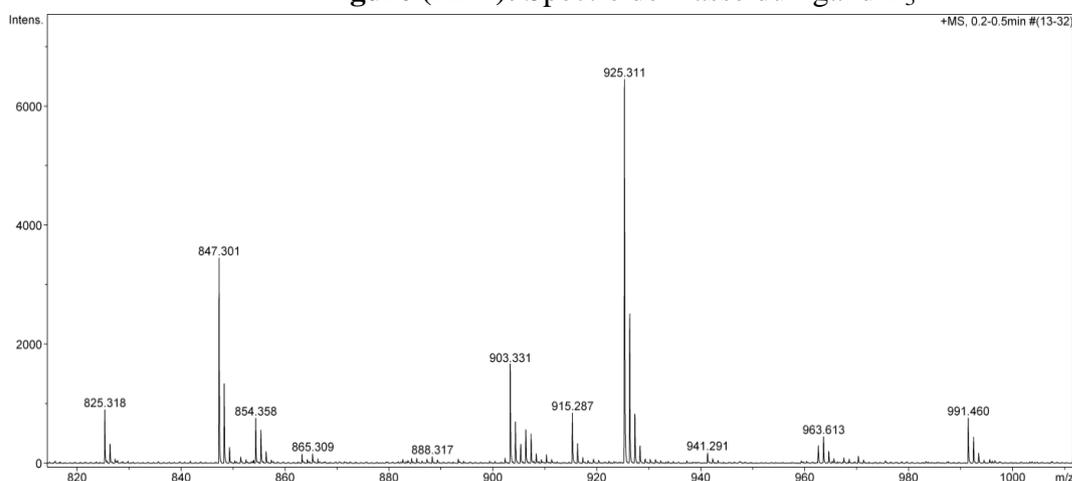


Figure (III-2): Spectre de masse du complexe C₁.

III.2.2.3. Caractérisation par spectroscopie d'absorption UV-Visible.

Le spectre d'absorption du ligand HPMBP (**Figure (III-3)**) montre une bande principale vers 288nm et une autre bande vers 355nm qui peuvent être attribuées à une transition électronique du type $\pi \rightarrow \pi^*$ et $n \rightarrow \pi^*$. La présence des groupements phényle dans la structure du HPMBP est responsable du décalage des deux bandes situées à 235nm et 280nm pour les produits pyrazolones dont la structure est exempt de phényle [2, 3]. Les spectres des bases de Schiff préparées et comme exemple ceux du ligand B₃ (**Figure (III.4)**)

et du ligand B₄ (Figure (III.5)) présentent deux bandes d'absorption. La première vers 275nm et 245nm nm due à la transition $\pi \rightarrow \pi^*$ du cycle benzénique et la deuxième à 329nm et 323nm pour B₃ et B₄ respectivement attribuées à la transition de type $n \rightarrow \pi^*$ de la fonction C=N [4, 5].

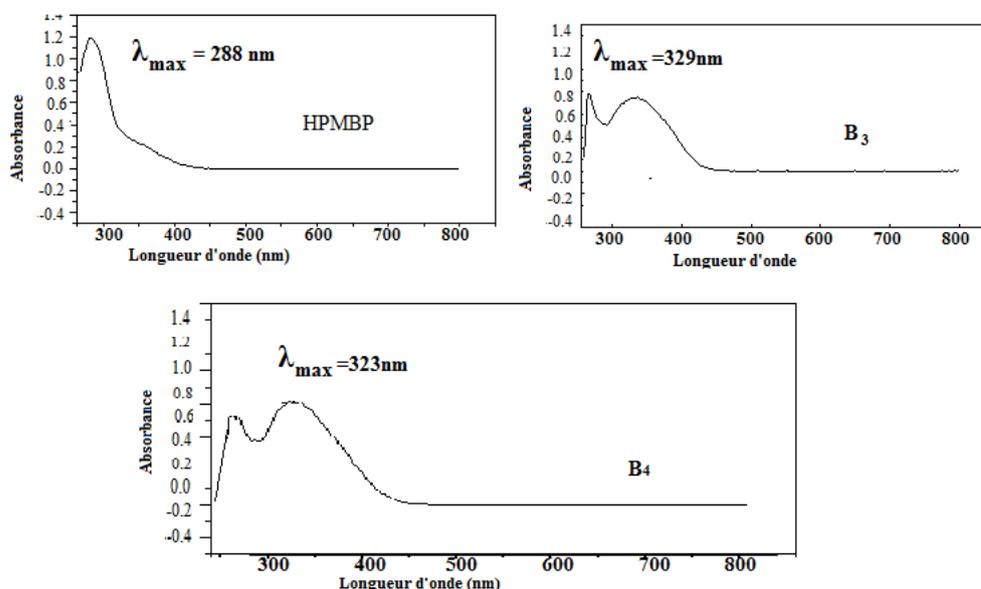


Figure (III-3): Spectres UV-Vis de HPMBP, B₃ et B₄.

III.2.2.4. Caractérisation par spectroscopie d'absorption infra- rouge.

Les bandes caractéristiques obtenues par l'analyse IR des ligands HPMBP, B₃, B₄ sont rassemblées au tableau (III-3).

Tableau (III-3): Caractéristiques principales de l'analyse par spectroscopie IR.

HPMBP			B ₃			B ₄		
3430cm ⁻¹	(O-H)	[6]	3400cm ⁻¹	(O-H)	[10]	3400cm ⁻¹	(O-H)	[10]
1600cm ⁻¹	(C=O)	[6-11]	1610cm ⁻¹	(C=O)	[6-11]	1620cm ⁻¹	(C=O)	[6-11]
1500cm ⁻¹	(C=C)	[6]	1500cm ⁻¹	(C=C)	[10]	1500cm ⁻¹	(C=C)	[10]
1130cm ⁻¹	(C-N)	[13]	1170cm ⁻¹	(C-O)	[10]	1130 cm ⁻¹	(C-O)	[10]
1192cm ⁻¹	(C=N)cyclique	[8]	1560cm ⁻¹	(C=N)cyclique	[8, 10]	1560Cm ⁻¹	(C=N)	[8, 10]

Les spectres IR de HPMBP, B₃ et B₄ présentent principalement une première bande vers 3430cm⁻¹, 3400cm⁻¹ et 3400cm⁻¹ respectivement attribuée à la vibration d'élongation de la liaison O-H [6]. Une deuxième bande située à 1600cm⁻¹, 1610cm⁻¹ et 1620cm⁻¹ correspond à la vibration du groupement C=O [6-11].

Concernant les spectres IR des bases de Schiff B₃ et B₄, ils présentent aussi une bande vers 3123cm⁻¹ relative à la vibration de la liaison N-H [7]. La bande obtenue vers 1560cm⁻¹ est attribuée à la vibration de la liaison C=N du cycle pyrazolone [8, 10-12].

III.2.2.5. Caractérisation des ligands et du complexe d'uranyle par DRX.

Dans cette partie nous allons présenter les résultats obtenus pour nos ligands et complexe à l'état cristallin. L'analyse par diffraction des rayons X (DRX) a été utilisée pour identifier et confirmer la structure des composés élaborés.

III.2.2.5.1. Etude structurale du HPMBP.

Le ligand HPMBP a été cristallisé par diffusion dans l'éthanol à une température de 70°C en ajoutant des gouttes d'eau distillée. L'ORTEP de la structure moléculaire du HPMBP présentée en **figure (III-4)** montre deux molécules par unité asymétrique.

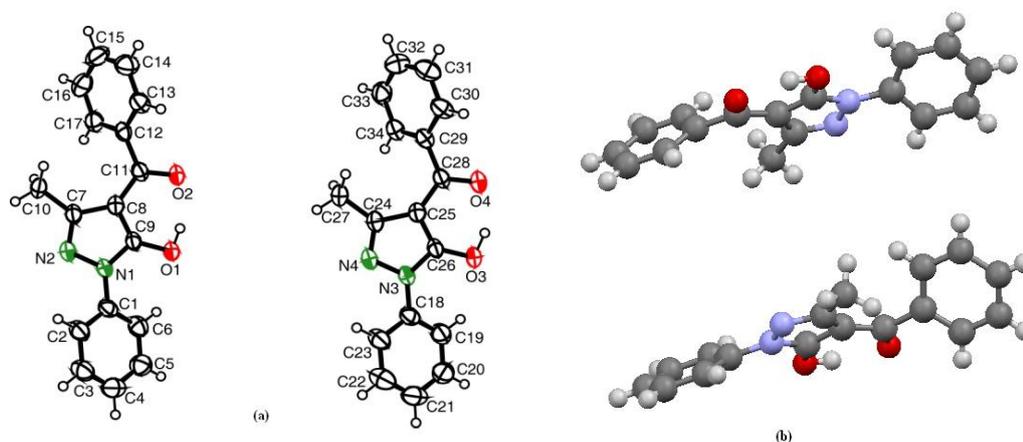


Figure (III-4): (a) Unité moléculaire illustrée par ORTEP (b) Mercury de HPMBP.

Les données cristallographiques de HPMBP, le raffinement, les paramètres instrumentaux utilisés dans la détermination de la maille unitaire et la collecte de données sont résumés dans le **tableau (III-4)**.

Tableau (III-4): Données cristallographiques utilisés pour HPMBP.

Formule Moléculaire	C17 H14 N2O2
Poids moléculaire (g/mol)	278.30
Temperature (K)	296(2)
Radiation λ	MoK α ($\lambda=0.71073 \text{ \AA}$)
Système cristallin	Monoclinic
Groupe d'espace	P 2 ₁ /c
a (Å)	14.284(3)
b (Å)	14.394(3)
c (Å)	27.161(6)
β (°)	90.889(4)
Volume (Å ³)	5584(2)
Z	16
D _{calc} (g.cm ⁻³)	1.324
Dimensions du cristal (mm ³)	0.30 x 0.25 x 0.12
Description du cristal	block
Couleur du cristal	yellow
Coefficient d' Absorption (mm ⁻¹)	0.088
F (000)	2336
Réflexions collectées/unique	24346/5498 [$R_{int} = 0.0562$]
Ordres des indices (h,k,l)	-17→17; -17→ 17; -33→33
Teta _{limit} (°)	0.75→26.0
Nombre des données observées, $I > 2 \sigma(I)$	3975
Nombre des variables	388
Nombre des. contraintes	0
Qualité de l'ajustement sur F ²	1.043
Le plus grand diff. Pic et trou (eÅ ⁻³)	0.381 et -0.250
R ₁ ,wR ₂ (données) ^a	0.1024, 0.2228

Il est indiqué dans la littérature pour ce type de molécule qu'ils cristallisent sous deux formes tautomères possibles (**Schéma (III-4)**) [14].

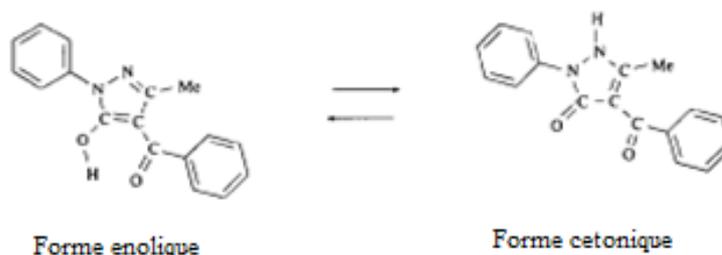


Schéma (III-4): Formes tautomères de HPMBP

A l'état solide, le HPMBP cristallise sous la forme énolique. Les longueurs des liaisons N4-N3 et N2-N1 sont de 1.375(4)Å (**Tableau (III-5)**) comparables à celles trouvées par **Y. Akama et coll.** [14] 1.387(3)Å. Il est de même pour les longueurs de liaison C=O des groupes carbonyle qui participent à des liaisons hydrogène (forme énol) C11-O2 1.239(4)Å, O4-C28 1.244(4)Å et O1-C9 1.329(4)Å, O3-C26 1.329(4) Å. Ces liaisons sont plus longues

que celles du groupe carbonyle C=O (1,226(3)Å) de la forme cétonique qui n'est pas accepteur de proton et ne donnent pas de liaison hydrogène. Les faibles valeurs des liaisons C8-C9 1.387(5)Å et N2-C7 1.309(5)Å confirment le caractère double de ces liaisons. Les liaisons simples C11-C8 1.433(5)Å et N1-C9 1.351(4)Å devraient être plus longues que leurs homologues dans la forme cétonique. Ces différences peuvent être expliquées par l'existence d'une contribution substantielle de la structure de résonance indiquée ci-dessous (**Schéma (III-5)**). Cette structure serait être attendu pour augmenter la force de la liaison hydrogène intramoléculaire vue sous la forme énol.

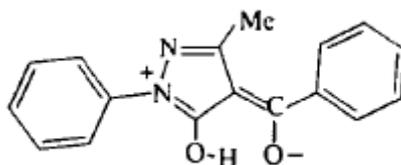


Schéma (III-5): Forme de résonance de HPMBP.

L'angle dièdre entre les plans définis par C33C34C29C30C31C32C28 et C25C24N4N3C26 respectivement, étant égale à 47.50(5) indique que la molécule n'est pas plane.

Tableau (III-5): Distances interatomiques Å de la molécule HPMBP .

Longueur des liaisons Å	
O3-C26	1.329(4)
N4-N3	1.311(5)
O4-C28	1.375(4)
N2-C7	1.309(5)
N2-N1	1.375(4)
O1-C9	1.329(4)
N1-C9	1.351(4)
C11-O2	1.239(4)
C11-C8	1.433(5)
C8-C9	1.387(5)

La maille élémentaire du composé HPMBP contient seize unités asymétriques dont l'empilement suivant les trois directions conduit à une structure tridimensionnelle (**Figure (III-5)**).

D'après **T. Steiner et coll. [15]**, les interactions par les liaisons hydrogène peuvent être classées en trois catégories (faibles, modérées, fortes), selon la distance entre l'atome donneur D et l'atome accepteur A d'une part, et de l'angle formé entre l'atome donneur, l'atome d'hydrogène et l'atome accepteur d'une autre part (**Tableau (III-6)**).

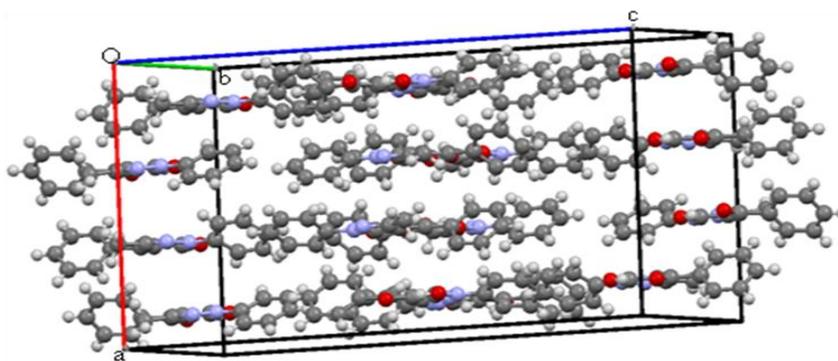


Figure (III-5) : Maille élémentaire de HPMBP.

Tableau (III-6): Propriétés des liaisons hydrogène.

Type d'interaction	Liaison forte	Liaison modérée	Liaison faible
$H \cdots A$ (Å)	1.2-1.5	1.5-2.2	2.2-3.2
$D \cdots A$ (Å)	2.2-2.5	2.5-3.2	3.2-4.0
$D-H \cdots A$ (°)	175-180	130-180	90-150

De faibles liaisons hydrogène intramoléculaires $O1-H1B \cdots O2$ et $O3-H3B \cdots O4$ sont observées pour chaque molécule (**Tableau (III-6)**) et (**Figure (III-6)**), stabilisant la forme énolique. Les liaisons intermoléculaires sont de type $O-H \cdots O$ liant deux molécules voisines.

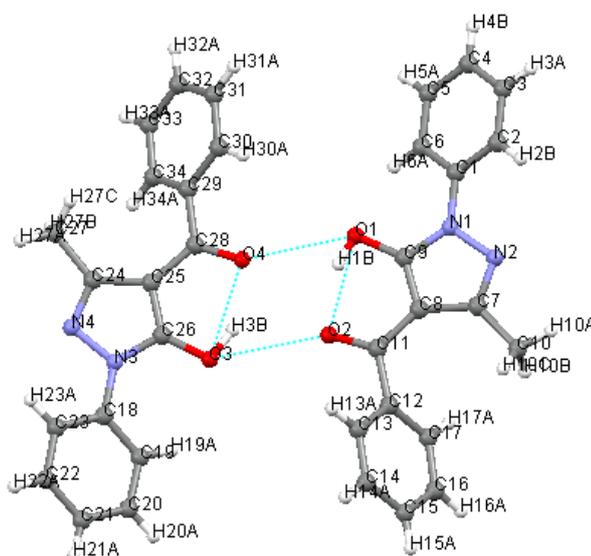


Figure (III-6): Liaisons d'hydrogène ($O-H \cdots O$) et $O-H \cdots O$ présentes dans le cristal HPMBP.

Les paramètres des liaisons hydrogène intermoléculaires et intramoléculaires sont résumés dans le **tableau (III-7)**.

Tableau (III-7): Distances et angles des liaisons hydrogène intramoléculaires et intermoléculaires observées dans la structure de HPMBP.

Donneur—H...Accepteur	D—H(Å)	H...A(Å)	D...A(Å)	D—H...A(°)
O1—H1B...O2	0.85 (5)	1.86 (5)	2.662 (4)	157 (5)
O3—H3B...O4	0.92 (5)	1.78 (5)	2.624 (4)	150 (5)
O1—H1B...O4	0.85 (5)	8.55 (6)	8.354 (5)	74 (4)
O3—H3B... O2	0.92 (5)	8.73 (6)	8.507 (5)	73 (3)

La **figure (III-7)** montre le réseau cristallin de HPMBP selon les deux principaux plans ac et ab. Les molécules du réseau cristallin adoptent une forme parallèle. Le plan aob représente une projection en perspective du réseau de HPMBP: les atomes sont ordonnés de manière à former des lignes parallèles pour chaque groupe d'atomes identiques. Ainsi le réseau cristallin de ce composé est formé d'empilement de lignes parallèles dans les trois directions. Les liaisons hydrogènes assurent la cohésion du réseau cristallin.

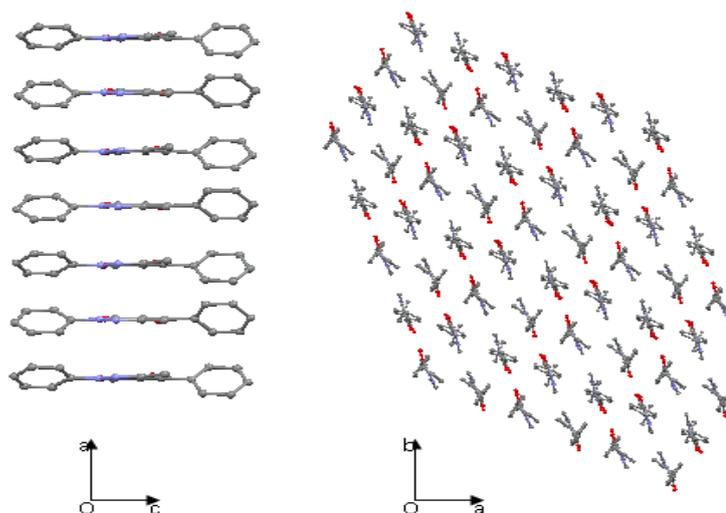


Figure (III-7): Vue sur différents plans de l'empilement de la structure de HPMBP selon la direction b (010) et c (001).

III.2.2.5.2. Etude structurale du B₂.

Les données de diffraction ont été recueillies à 173(2)K dans les mêmes conditions que celles du HPMBP.

Ce composé a été cristallisé par diffusion dans un mélange d'éthanol/eau à une température de 70°C. La structure de B₂ obtenu par ORTEP est présentée en **figure (III-8)**. Il y a deux molécules par unité asymétrique liées par deux molécules d'éthanol. Ce dérivé de pyrazolone cristallise dans un système monoclinique dans le groupe d'espace P21/c. Les données cristallographiques sont rassemblés au **tableau (III-8)**. Le nombre de motifs par maille est égal à huit (Z = 8) (**Figure (III-9)**).

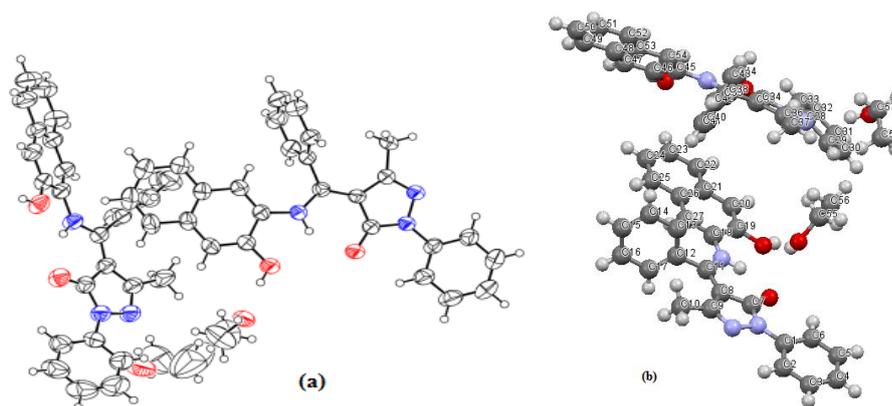


Figure (III-8): (a) Structure moléculaire tracé par ORTEP (b) Unité asymétrique de B₂.

Tableau (III-8): Données cristallographiques utilisés pour B₂.

Formule Moléculaire	C ₂₇ H ₂₁ N ₃ O ₂ , C ₂ H ₆ O
Poids moléculaire (g/mol)	465.54
Temperature (K)	173(2)
Radiation λ	MoK α ($\lambda=0.71073$ Å)
Système cristallin	Monoclinique
Groupe d'espace	P 2 ₁ /c
a (Å)	21.9266(5)
b (Å)	10.8166(4)
c (Å)	21.5928(6)
β (°)	104.444(2)
Volume (Å ³)	4959.3(3)
Z	8
D _{calc} (g.cm ⁻³)	1.247
Dimensions du cristal (mm ³)	0.2x0.2x0.2
Description du cristal	prismatique
Couleur du cristal	incolore
Coefficient d' Absorption (mm ⁻¹)	0.082
F (000)	8966
Réflexions collectées/unique	14822/8966 [R _{int} = 0.0365]
Ordres des indices (h,k,l)	-26→26; -11→13; -25→26
Teta _{limit} (°)	2.69→25.36
Nombre des données observées, I > 2	5445
Nombre des variables	388
Nombre des Restraintes	2
Qualité de l'ajustement sur F ²	1.029
Le plus grand diff. Pic et trou (eÅ ⁻³)	0.683 et -0.327
R ₁ , wR ₂ (données) ^a	0.1558, 0.1865

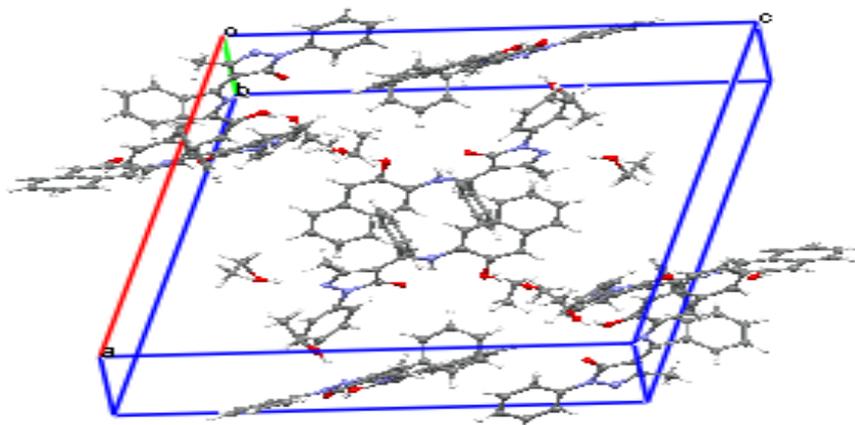


Figure (III-9): Maille élémentaire de B₂.

Il est mentionné dans la littérature que tous les ligands bases de Schiff sont présents sous la forme tautomère prédominante amine-one ou cétoamine à l'état solide [16]. Ceci est en bon accord avec la structure définie pour le B₂. L'examen des contacts des molécules révèle la présence de deux liaisons hydrogène intramoléculaires et cinq intermoléculaires. La stabilisation du cristal est assurée par les interactions d'empilement π - π [16]. Chaque deux molécules sont reliées par des liaisons hydrogène de type O—H...O via une molécule d'éthanol (**Figure (III-10)**). Les longueurs de liaison correspondantes dans les deux molécules sont presque similaires.

La longueur de liaison C11—N3 étant égale à 1,346(3)Å est semblable à celle d'une liaison C—N normale 1,337Å [17] et la liaison entre le carbone C8 et C11 est double 1,387(4)Å ce qui témoigne que la structure céto amine est celle de ce monocristal [7]. Le plan défini par un cycle à six chaînons O1C7C8C11N3 et H3N est coplanaire avec le plan du cycle pyrazolone N1C7C8C9N2 [17]. L'angle dièdre entre ce dernier plan et le celui défini par le cycle naphthol de N3 et le phenyle de C11 est de 3,51(3)° et de 85,35(5)° respectivement. L'analyse des données structurales montre que la distance C7—O1 dans le fragment pyrazolone est de 1,244(3)Å, ce qui est nettement plus court que les distances trouvées pour C—OH dans B₂ 1,361(3) et dans certains dérivés de pyrazolone, 1,341, 1,346Å [18] et 1,331 Å [19]. Cependant, elle est proche des distances trouvées pour C=O 1,262Å dans des composés similaires [7, 18]. La distance C7—N1 du fragment imine est de 1,379(3)Å, ce qui est significativement plus longue que celles trouvée pour C=N dans la pyrazolone 1,298(2)Å [20] et 1,383(2)Å [21] mais similaires à celles trouvées pour C-N (1,339(3)Å)[22] et 1,376(15)Å [7]. Ce qui confirme la simple liaison C7—N1 et la double C7=O1. La liaison entre le

carbone C8 et C11 est double 1,387(4) Å. La base de Schiff est présentée sans ambiguïté sous forme du tautomère céto-amine [25].

Le transfert de proton d'un groupe hydroxyle ou amine à un accepteur joue un rôle crucial dans de nombreux processus biologiques et photochimiques qui se produit non seulement en solution et en phase solide mais se passe également dans les états excités. Il est connu que ce n'est pas tous les composés présentent un photochromisme. Ainsi, la modification des molécules contenant la pyrazolone donne les possibilités de synthèse de nouveaux composés avec des propriétés photochromiques et approfondissent la relation entre géométrie et propriétés photochromiques.

Dong-Ling Wu et coll. [23] et **Y. Che et coll. [24]**, étudient les propriétés photochromiques du (1-phenyl-3-methyl-4-benzal-5-pyrazolone thiosemicarbazone (PMBP-TSC) et du 1-phenyl-3-methyl-4-benzal-5-pyrazolone 4-methylthiosemicarbazone (PMBP-MTSC)) ainsi que les 1-phenyl-3-methyl-4-(3-fluoro/chloro/bromobenzal)-5-hydroxypyrazole 4-phenyl thiosemicarbazone respectivement et proposent que le mécanisme photochromique est un transfert intermoléculaire de protons. Ainsi la molécule B₂ est photochromique. Il y a possibilité de transfert de proton intermoléculaire et intramoléculaire via O5—H5A...N2 et N3—H3N...O1 respectivement. Ceci est dû à la présence de l'unité fonctionnelle photochromique à cycle pyrazolone: le 1-phényl-3-méthyl-4-benzoylpyrazole-5-one [20] qui donne une photoisomérisation de la forme énoil à la forme céto [23].

Les principales distances et angles sont regroupés dans le **tableau (III-9)**.

Dans le cristal de B₂, cinq liaisons hydrogène intramoléculaires et deux intermoléculaires sont observées (**Figure (III-10)**). Les longueurs des liaisons modérées et les angles mettant en jeu ces interactions sont résumées au **tableau (III-9)**.

La structure moléculaire est principalement stabilisée par une liaison hydrogène forte intramoléculaire N3—H3A...O1 ce qui entraîne la formation d'un pseudo motif à neuf membres (N1-N2-C9-C8-C11-N3-H3N ... O1-C7) bloquant ainsi la conformation moléculaire et éliminant la flexibilité conformationnelle. Cependant, l'interaction intermoléculaire implique des interactions O—H...O qui stabilisent le cristal.

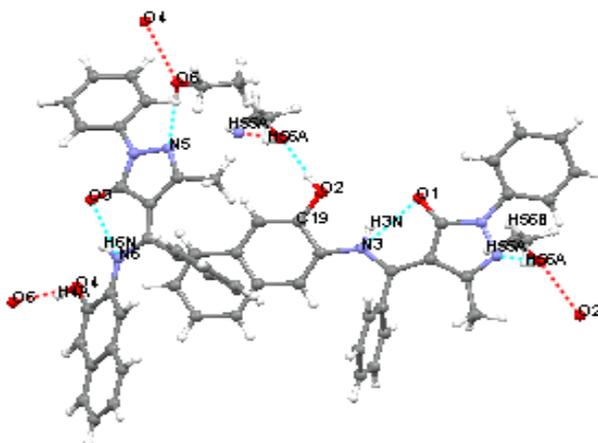


Figure (III-10): Liaison hydrogène présentes dans le cristal B₂.

Tableau (III-9): Distances et angles des liaisons hydrogène intramoléculaires et intermoléculaires dans B₂.

Donner—...Acceptor	D—H[Å]	H...A[Å]	D...A[Å]	D—H...A(°)
O2—H2A...O5	0.84 (2)	1.823 (2)	2.66 (3)	174.3 (2)
O4—H4A...O6	0.84 (3)	1.80 (2)	2.614 (4)	163.8 (2)
O5—H5A...N2	0.841 (2)	1.998 (2)	2.81 (3)	162.1 (1)
O6—H6A...N5	0.84 (3)	2.013 (3)	2.852 (4)	177.2 (2)
N3—H3N...O1	0.91 (4)	1.97 (4)	2.738 (4)	141.0 (3)
N3—H3N...O2	0.91 (3)	2.11 (3)	2.583 (3)	111(2)
N6—H6N...O3	0.90 (4)	1.98 (4)	2.738 (4)	140 (3)

La répétition périodique, dans les trois directions de l'espace, de la maille cristalline élémentaire, constitue le réseau cristallin. Deux chaînes de molécules de B₂ se croisent en formant une croix. La chaîne verticale est ondulée. Chaque deux molécules sont reliées par des liaisons d'hydrogène formées avec chaque molécule et une des deux molécule d'éthanol (Figure (III-11)). .

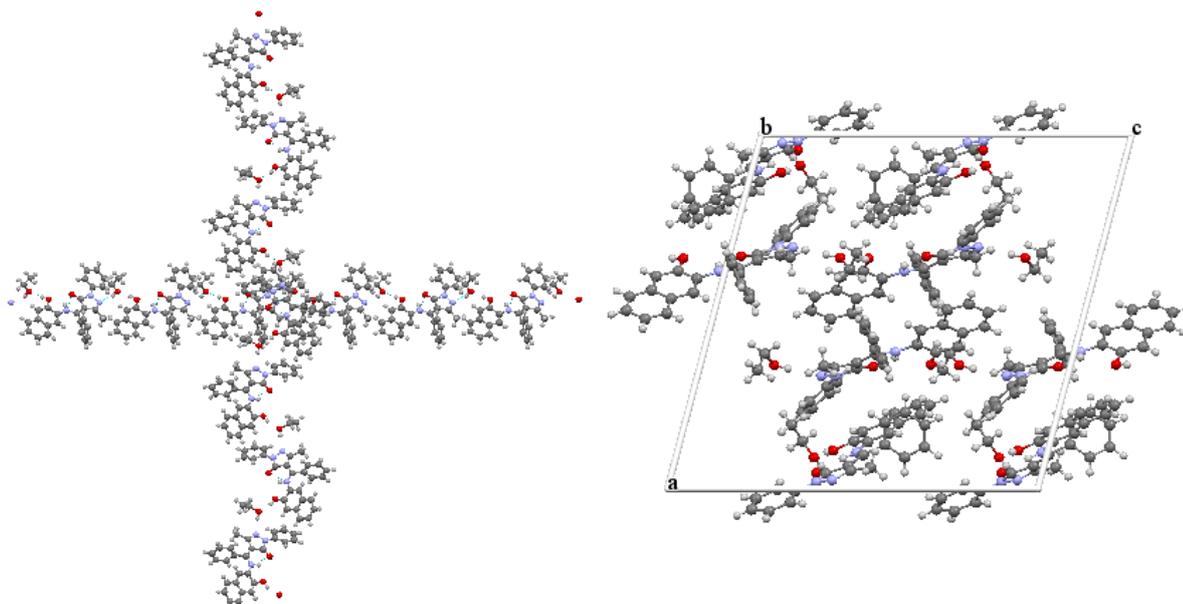


Figure (III-11): Vue selon la direction (100) de l'empilement des molécules dans le réseau de B_2

III.2.2.5.3. Etude structurale du B_3 .

Le ligand B_3 a été cristallisé après une journée dans les conditions citées pour les deux premiers composés. La **figure (III-12)** indique l'unité asymétrique de la structure de B_3 [25]. La maille élémentaire de cette base Schiff B_3 contient deux unités asymétriques dont l'empilement dans l'espace est illustré par la **figure (III-13)**.

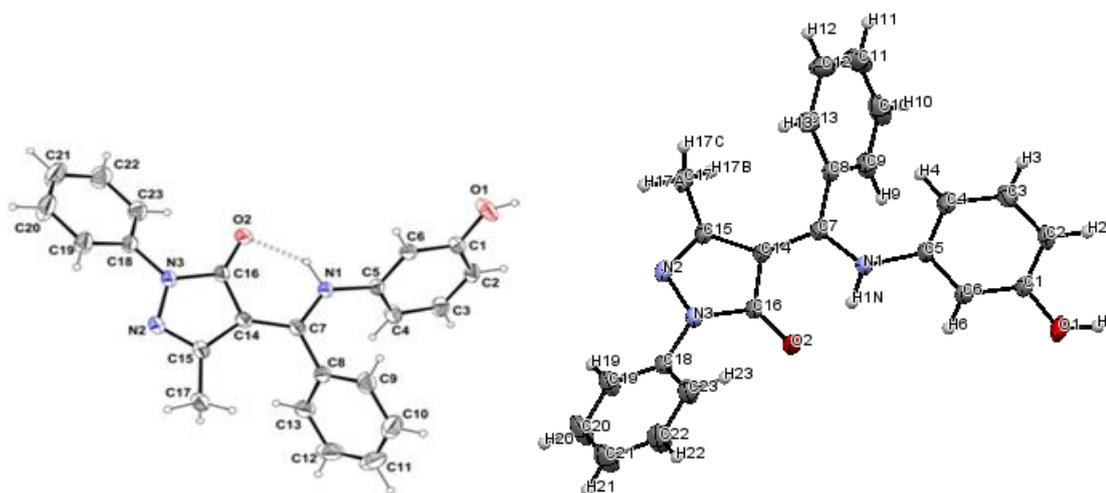


Figure (III-12): (a) Structure moléculaire tracé par ORTEP (b) Unité asymétrique de B_3 .

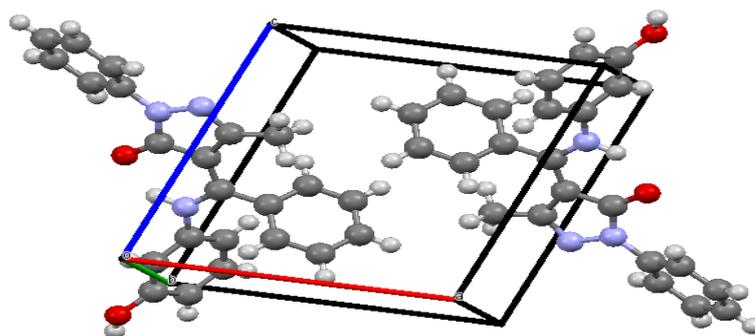


Figure (III-13): Maille élémentaire de B₃.

Les paramètres de maille relatifs à cette base de Schiff sont résumés au **tableau (III-10)**. Dans la structure du ligand B₃, le cycle pyrazolone C14 à N3 n'est pas coplanaire avec le cycle benzénique C18 à C23 et non perpendiculaire aux deux autres cycles benzéniques C8–C13 et C1–C6. Les angles dièdres sont 30,92 (6)°, 60,96 (4)° et 57,01 (4)° respectivement. L'atome d'oxygène de l'unité 3-méthyl-1-phénylpyrazol-5-one et l'atome d'azote du groupe (3-hydroxyphényl) amine sont disponibles pour la coordination avec les métaux.

Tableau (III-10): Données cristallographiques utilisés pour B₃.

Formule Moléculaire	C ₂₃ H ₁₉ N ₃ O ₂
Poids moléculaire (g/mol)	369,41
Température (K)	173(2)
Radiation λ	MoK α ($\lambda=0.71073$ Å)
Système cristallin	Triclinique
Groupe d'espace	P-1
a (Å)	9.5239(3)
b (Å)	10.4564(4)
c (Å)	10.8120(4)
β (°)	72.2080(10)
Volume (Å ³)	924.04(6)
Z	2
D _{calc} (g.cm ⁻³)	1.328
Dimensions du cristal (mm ³)	0.18x0.18x0.12
Description du cristal	prismatique
Couleur du cristal	jaune
Coefficient d' Absorption (mm ⁻¹)	0.087
F (000)	388
Réflexions collectées/unique	11733/4227 [R _{int} = 0.0202]
Ordres des indices (h,k,l)	-12→12; -13→ 13; -14→14
Teta _{limit} (°)	2.10→27.53
Nombre des données observées, I > 2 sigma(I)	4227
Nombre des variables	262
Nombre des. restraints	0
Qualité de l'ajustement sur F ²	1.04
Le plus grand diff. Pic et trou (eÅ ⁻³)	0.265 et -0.186
R ₁ , wR ₂ (données) ^a	0.0907, 0.0964

Le cycle pyrazolone est plan et les atomes O2, C16, C14, C7 et N1 sont coplanaires, l'écart le plus important est 0.0179(7)Å pour l'atome C16. L'angle dièdre entre ce plan (O2 C16 C14 C7 N1) et le noyau pyrazolone de la PMBP est 4,43(8)°, proche des valeurs de 4,01 (12)° trouvées dans (4Z) - [4 fluorobenzylamino) (phényle) - méthylène] -3-méthyl-1-phényl-1H-pyrazol-5 (4H) -one et 5,05(3)° trouvés dans le 4 - [(2-hydroxyphénylamino) phénylméthyl 24ène] -5-méthyl-2-phényl-2H-pyrazol-3 (4H) -one, respectivement [26, 27]. L'angle de torsion C15-N2-N3-C18 est de 176,73(10)°, différent de la valeur de 16,7(3)° du 3- (2,3-dihydro-1,5-di26).méthyl-3-oxo-2-phénylpyrazol-4-ylmino) -4,4,4-trifluoro-1- (2-thiényl) butane-1,2-dione [26]. Les petits angles de torsion pour N1 C7 C14 C16 [5.66 (17); O1 C1 C6 C5 [-178,76 (11)°] et N1 C5 C6 C1 [-175,56 (11)°] montrent que les atomes O1, N1 et O2 ont une conformation cis et peuvent jouer le rôle d'atomes de coordination d'un ligand tridenté. Dans le cycle pyrazole, les longueurs de liaison C14-C16, C14-C15, C15-N2, N2-N3 et C16-N3 sont comprises entre longueurs de liaison simples et doubles, indiquant une conjugaison étendue donc une délocalisation électronique. Les angles de liaison dans ce cycle dévient jusqu'à 4° de l'angle de 108° d'un pentagone régulier. Les principales distances des liaisons et angles sont présentés au **tableau (III-11)**.

Tableau (III-11) : Distances interatomiques Å et angles de liaisons (°) de la molécule B₃.

Longueur des liaisons Å		Angles de torsion (°)	
C14-C16	1.4413(16)	N1 C7 C14 C16	5.66 (17)
C14-C15	1.4334(15)	O1 C1 C6 C5	-178,76 (11)
C15-N2	1.3150(15)	N1 C5 C6 C1	-175,56 (11)
N2-N3	1.3998(13)		
C16-N3	1.3747(14)		

Le ligand est sous une forme ceto-énamine et sa structure est stabilisée par une liaison hydrogène intramoléculaire N—H... O. Une paire de liaisons hydrogène O—H... N intermoléculaires relie les molécules en polymère. Les molécules liées par des liaisons d'hydrogène O—H... N forment des chaînes le long de l'axe b (**Figure (III-14)**). On observe une forte liaison hydrogène intramoléculaire N1—H1N... O2 (**Tableau (III-12)**), conduisant à une forme énamine – ceto-tautomère. Cette liaison est similaire à celle trouvée par [28] pour le 4 - [(2-hydroxyphénylamino) phénylméthylène] -5-méthyl-2- phényl-2H-pyrazol-3 (4H) - one [N — O = 2,75 (3) Å et N3—H3 ... O1 = 143 (4) °].

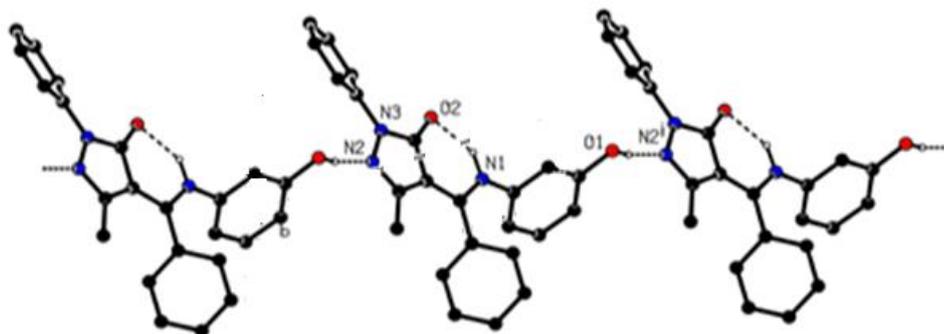


Figure (III-14): Liaisons hydrogène intra et intermoléculaires reliant les molécules de B₃.

Tableau (III-12): Distances et angles des liaisons hydrogène intramoléculaires et intermoléculaires de B₃.

Donner—…Acceptor	D—H[Å]	H…A[Å]	D…A[Å]	D—H…A(°)
O1—H1…N2	0.93 (2)	1.84 (2)	2.7494	169.1 (18)
N1—H1N…O2	0.933 (16)	1.792 (17)	2.6189 (13)	146.1 (14)

La structure du ligand B₃ se développe dans le réseau sous forme de couches parallèles se répétant périodiquement le long des trois axes et formant des trous de dimension régulière (**Figure (III-15)**).

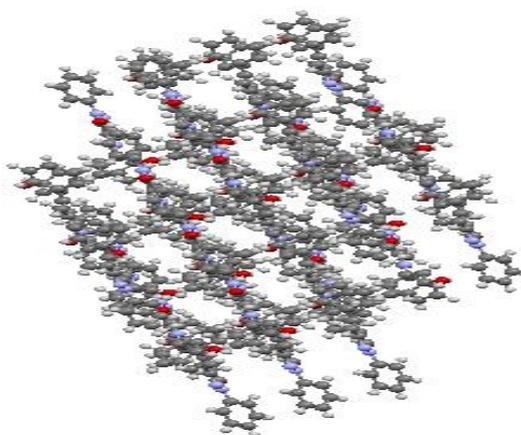


Figure (III-15): Vue sur la direction c (001) de l'empilement de la structure du B₃

III.2.2.5.4. Etude structurale du B₄.

La structure moléculaire à l'état solide du composé B₄, a été obtenue comme ses homologues B₂ et B₃ (**Figure III-16**). Dans la maille le composé contient deux unités asymétriques (**Figure III-17**) dont l'empilement suivant les trois directions conduit à une structure tridimensionnelle. Ce ligand cristallise dans le même système et a le même groupe d'espace que la base de Schiff B₃. Les données cristallographiques sont résumés au **tableau (III-13)**.

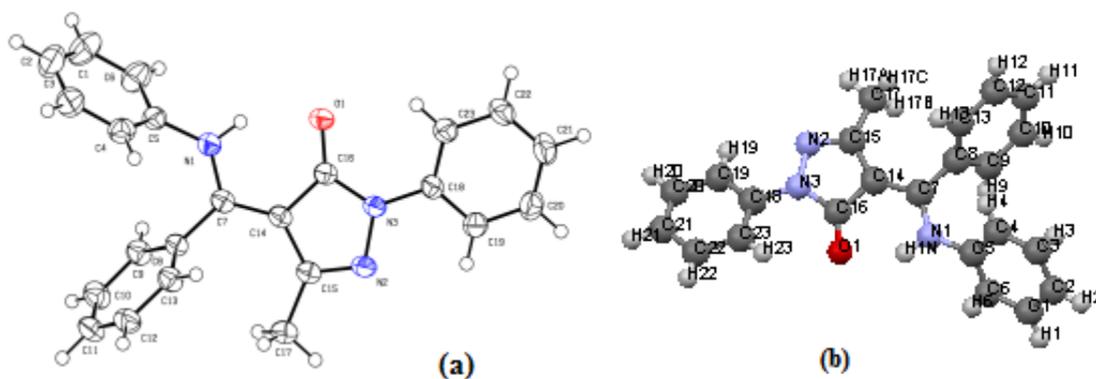


Figure (III-16) : Structure moléculaire (a) et unité asymétrique (b) de B₄.

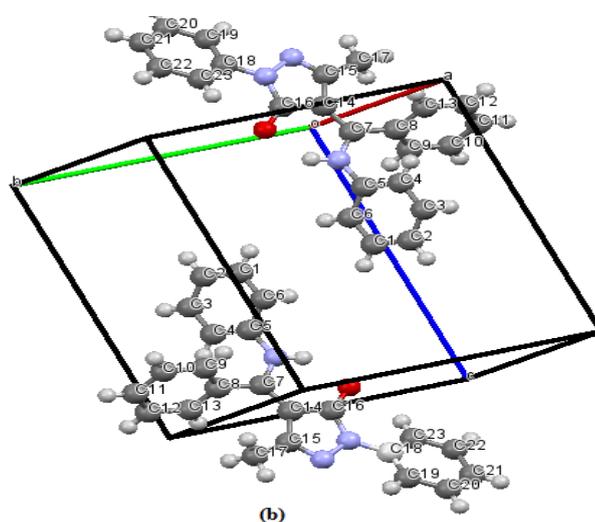


Figure (III-17): Maille élémentaire de B₄.

Tableau (III-13): Données cristallographiques utilisés pour B₄.

Formule Moléculaire	C ₂₃ H ₁₉ N ₃ O
Poids moléculaire (g/mol)	353.41
Temperature (K)	173(2)
Radiation λ	MoK α ($\lambda=0.71073 \text{ \AA}$)
Systeme cristallin	Triclinique
Groupe d'espace	P-1
a (\AA)	9.0310(3)
b (\AA)	9.8435(4)
c (\AA)	11.7686(3)
β ($^\circ$)	100.411(2)
Volume (\AA^3)	934.57(5)
Z	2
D _{calc} (g.cm ⁻³)	1.256
Dimensions du cristal (mm ³)	0.50x0.40x0.25
Description du cristal	block
Couleur du cristal	jaune
Coefficient d' Absorption (mm ⁻¹)	0.079

F (000)	372
Réflexions collectées/unique	10805/ 4283 [$R_{int} = 0.0805$]
Ordres des indices (h,k,l)	-11→11; -12→ 10; -15→14
Teta _{limit} (°)	1.84→27.50
Nombre des données observées, $I > 2 \sigma(I)$	3429
Nombre des variables	250
Nombre des. restraints	0
Qualité de l'ajustement sur F^2	1.100
Le plus grand diff. Pic et trou ($e\text{Å}^{-3}$)	0.383 et -0.334
R_1, wR_2 (données) ^a	0.1308, 0.1477

Dans la structure du ligand B₄, le cycle pyrazolone (C15 à N3) n'est pas coplanaire avec le cycle benzénique (C18 à C23) et non perpendiculaire aux deux autres cycles benzéniques (C8 – C13 et C1 – C6). Les angles dièdres sont 19.62(6)°, 66,14(4)° et 64,60(4)° respectivement. L'atome O1 de l'unité 3-méthyl-1-phénylpyrazol-5-one et l'atome N1 du groupe aniline sont les deux sites de coordination de ce ligand. Le cycle pyrazolone est plan et les atomes O1, C16, C14, C7 et N1 ne sont pas coplanaires. L'angle dièdre entre ce plan (O1 C16 C14 C7 N1) et le noyau pyrazolone de la PMBP est 4,36(8)°, proche des valeurs de 4.43(8)° trouvée dans B₃, 4,01(12)° mentionnée dans (4Z) - [4 fluorobenzylamino] (phényle) -méthylène] -3-méthyl-1-phényl-1H-pyrazol-5 (4H) -one et 5,05(3)° trouvés dans le 4 - [(2-hydroxyphénylamino) phénylméthyl 24ène] -5-méthyl-2-phényl-2H-pyrazol-3 (4H) -one, respectivement [25-27]. L'angle de torsion C15-N2-N3-C18 est de -174,02 (11)°, proche de la valeur trouvée pour B₃ 176, 73(10)° et différent de la valeur de 16,7(3)° du 3- (2,3-dihydro-1,5-di26).méthyl-3-oxo-2-phénylpyrazol-4-ylmino) -4,4,4-trifluoro-1- (2-thiényl) butane-1,2-dione [26]. Les faibles valeurs des angles de torsion pour N1 C7 C14 C16 [8,61(18)°] et N1 C5 C6 C1 [-176,26(15)°] montrent que les atomes O1 et N1 ont une conformation cis et peuvent jouer le rôle d'atomes de coordination d'un ligand tridenté. Dans le cycle pyrazole, les longueurs de liaison C14-C15, C14-C16, C16-N3, N3-N2 et C15-N2 sont comprises entre celles de liaison simples et doubles, indiquant une conjugaison étendue et une délocalisation électronique. Les angles de liaison dans ce noyau dévient jusqu'à 3° de l'angle de 108° d'un pentagone régulier. Les principales liaisons et angles sont regroupés au **tableau (III-14)**.

Tableau (III-14): Distances interatomiques (Å) et angles de la molécule B₄.

Longueur des liaisons (Å)		Angles de torsion (°)	
C14 C15	1.4407 (18)	C15 N2 N3 C18	-174.02(11)
C14 C16	1.4485(17)	N1 C7 C14 C16	8.61(18)
C16 N3	1.3800(16)	N1 C5 C6 C1	-176.26(15)
N2 N3	1.4033(15)		
C15 N2	1.3066(17)		

L'étude détaillée des interactions intermoléculaires et intramoléculaires du composé B_4 nous a permis de mettre en évidence la présence d'une liaison hydrogène intramoléculaire de type: N-H...O (**Figure (III-18)**). La longueur de cette liaison hydrogène et l'angle des atomes mettant en jeu cette interaction sont présentés dans le **tableau (III-15)**.

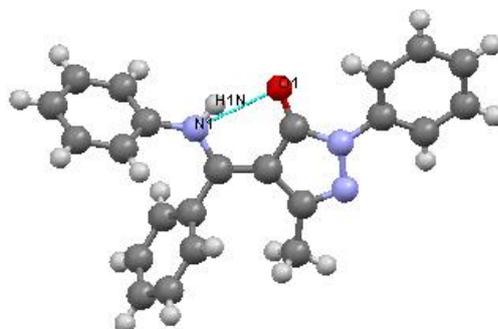


Figure (III-18): Liaisons hydrogène intramoléculaire du B_4 .

Tableau (III-15): Distance et angle de liaison hydrogène intramoléculaire de B_4 .

Donneur...Accepteur	D—H[Å]	H...A[Å]	D...A[Å]	D—H...A(°)
N1—H1N...O1	0.897(19)	1.936 (19)	2.7079 (15)	143.2 (16)

La **figure (III-19)** représente une projection en perspective du réseau de B_4 . La structure est formée de couches parallèles qui se développent le long de l'axe c formant des trous de dimension régulière comme c'est le cas pour le B_3 .

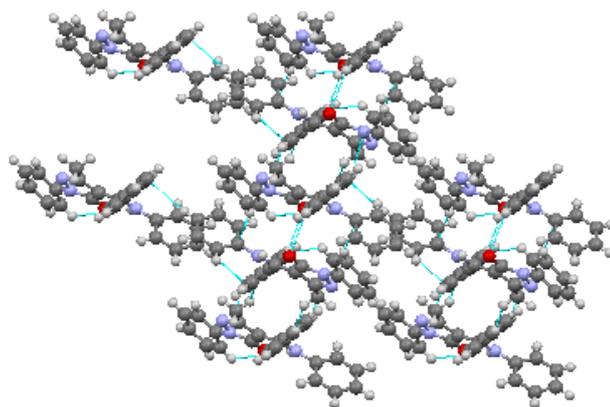


Figure (III-19): Vue de l'empilement de la structure du ligand B_4 sur le plan c (001).

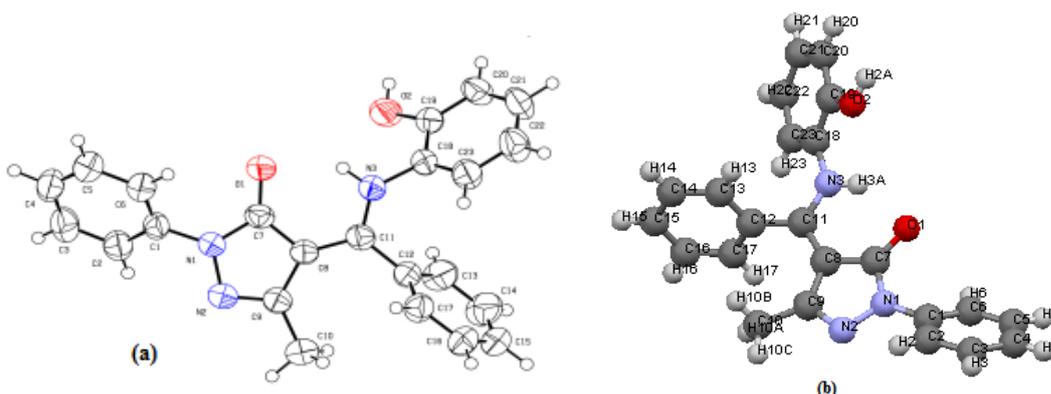
III.2.2.5.5. Etude structurale du B_6 .

Les données cristallographiques du B_6 , l'affinement, les paramètres instrumentaux utilisés dans la détermination des mailles unitaires et la collecte de données sont résumés au **tableau (III-16)**.

Tableau (III-16): Données cristallographiques utilisés pour B₆.

Formule Moléculaire	C ₂₃ H ₁₉ N ₃ O ₂
Poids moléculaire (g/mol)	369.41
Température (K)	173(2)
Radiation λ	MoK α ($\lambda=0.71073$ Å)
Système cristallin	Triclinique
Groupe d'espace	P-1
a (Å)	7.2042(11)
b (Å)	11.030(2)
c (Å)	13.683(3)
α (°)	111.764(8)
β (°)	92.229(14)
γ (°)	106.074(14)
Volume (Å ³)	958.1(3)
Z	2
D _{calc} (g.cm ⁻³)	1.281
Dimensions du cristal (mm ³)	0.10x0.10x0.10
Description du cristal	prism
Couleur du cristal	incolore
Coefficient d' Absorption (mm ⁻¹)	0.084
F (000)	388
Réflexions collectées/unique	4838 / 3208 [R _{int} = 0.0373]
Ordres des indices (h,k,l)	-8→8; -13→13; -13→16
Teta _{limit} (°)	3.06→25.34
Nombre des données observées, I > 2 sigma(I)	1897
Nombre des variables	256
Nombre des. contraintes	0
Qualité de l'ajustement sur F ²	1.055
Le plus grand diff. Pic et trou (eÅ ⁻³)	0.188 et -0.223
R ₁ , wR ₂ (données) ^a	0.1536, 0.1926

La **figure (III-20)** décrit la structure du ligand B₆. La maille cristallographique de ce composé contient deux unités asymétriques (**Figure III-21**) dont l'empilement dans l'espace conduit à une structure tridimensionnelle. A l'état solide la base de Schiff B₆ cristallise sous la forme tautomère ceto-amine.

Figure (III-20): Structure moléculaire (a) et unité asymétrique (b) de B₆.

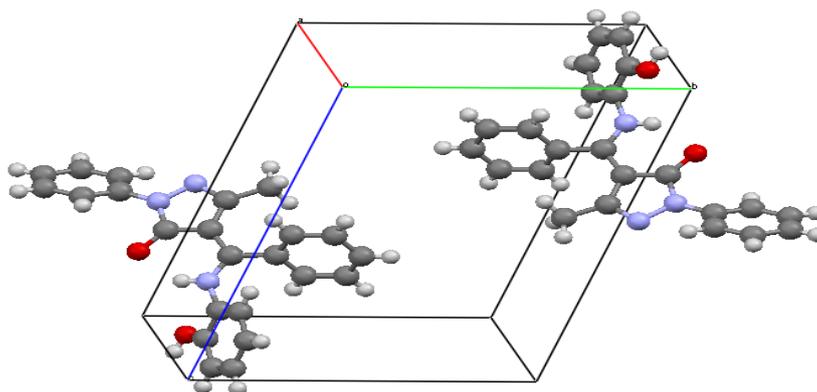


Figure (III-21): Maille élémentaire de B₆.

Ce ligand cristallise dans un système triclinique ayant le groupe d'espace P-1. Dans la structure du ligand B₆, le cycle pyrazolone (C7 à N1) n'est pas coplanaire avec les autres cycles benzéniques. Les angles dièdres sont 40,88(6)°, 52,18(4)° et 71.01(4)°. La base de Schiff B₆ est tridentée. Les sites de coordination sont O1, N3 et O2. Comme pour B₂ et B₄ le plan du cycle pyrazolone est coplanaire aux atomes O1, C7, C8, C11 et N3, l'écart est 5.18 (7)Å pour l'atome C7. L'angle dièdre entre ce plan (O1C7 C8 C11 N3) et le noyau pyrazolone de la PMBP est 5.18(8)°, proche des valeurs 5,05(3)° et 4,43(8)° trouvés dans le 4 - [(2-hydroxyphénylamino) phénylméthyl 2, 4ène] -5-méthyl-2-phényl-2H-pyrazol-3 (4H) -one et le 4-[(3-hydroxy phenyl amino) phenyl methylene]-5methyl-2phenyl-pyrazol-3-one (B₃) respectivement [25, 27]. L'angle de torsion C15-N2-N3-C18 est de 176,73(10)°, différent de la valeur de 16,7(3)° pour le 3- (2,3-dihydro-1,5-di 2,6).méthyl-3-oxo-2-phénylpyrazol-4-ylmino) -4,4,4-trifluoro-1- (2-thiényl) butane-1,2-dione [26]. Les petits angles de torsion pour O2 C19 C18N3 [-5.4(4)°] et N3 C18C19C11 [-47.2(5)°] montrent que les atomes O1, N3 et O2 ont une conformation cis et peuvent jouer le rôle d'atomes de coordination d'un ligand tridenté. Dans le cycle pyrazole, les longueurs de liaison C14-C16, C14-C15, C15-N2, N2-N3 et C16-N3 sont comprises entre longueurs de liaison simples et doubles, indiquant une conjugaison étendue et une délocalisation électronique. Les angles de liaison dans ce cycle dévient jusqu'à 4° de l'angle de 108° d'un pentagone régulier.

Les interactions intermoléculaires et intramoléculaires du ligand B₆ étudié à mis en évidence la présence de liaisons hydrogène de type: O—H...O et N—H...O (**Figure (III-22) et Tableau (III-17)**).

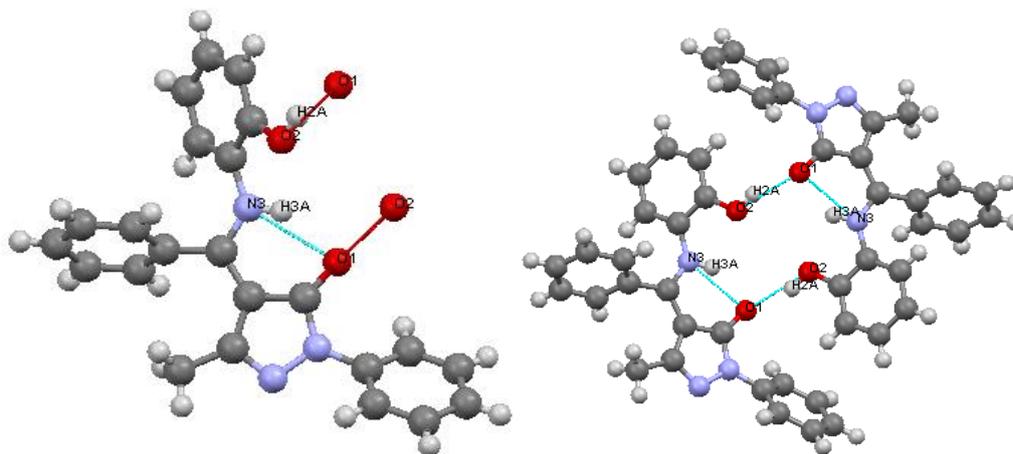


Figure (III-22): Liaisons hydrogène intra et intermoléculaires reliant les molécules de B₆.

Tableau (III-17): Distances et angles des liaisons hydrogène intermoléculaires et intramoléculaires de B₆.

Donner—…Accepter	D—H[Å]	H…A[Å]	D…A[Å]	D—H…A(°)
N3—H3A…O1	0.88 (4)	1.968 (2)	2.718 (4)	26.3 (1)
O2—H2A…O1	0.84 (3)	1.903 (2)	2.691(3)	155.7 (2)

Le réseau cristallin du ligand B₆ peut être décrite par alternance des chaînes en: parallèle sur la long de l'axe a et en zigzague sur le long de l'axe c. Des molécules superposées dans l'axe b. La cohésion dans le cristal est assuré par des liaisons hydrogènes inter et intramoléculaires.

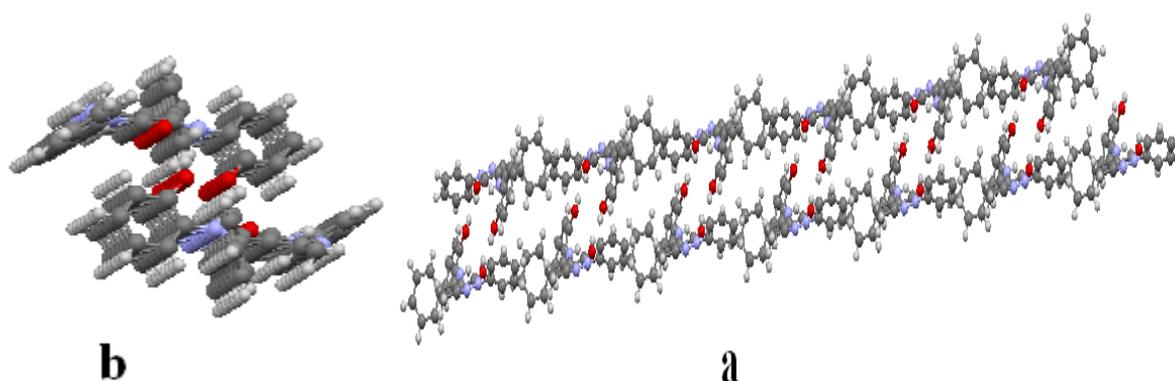


Figure (III-23): Vue sur différents plans de l'empilement de la structure du ligand B₆: Plan a (100) et Plan b (010).

III.2.2.5.6. Etude structurale du complexe d'uranyle.

La collection des données a été faite sur un cristal de couleur orange et de dimension 0.40 × 0.40 × 0.30 mm à T= 173 K. Les principaux paramètres de la collecte et d'affinement

sont portés dans le **tableau (III-18)**. Les illustrations graphiques ont été réalisées à l'aide des mêmes programmes précédemment décrits.

Tableau (III-18): Conditions d'enregistrement des intensités diffractées et résultats des affinements pour le complexe d'uranyle.

Formule Moléculaire	$[\text{U}(\text{C}_{17}\text{H}_{13}\text{N}_2\text{O}_2)_2\text{O}_2(\text{CH}_3\text{O})] \cdot \text{CH}_3\text{O}$
Poids moléculaire (g/mol)	888.7
Temperature (K)	173(2)
Radiation λ	MoK α ($\lambda=0.71073 \text{ \AA}$)
Systeme cristalin	Triclinique
Groupe d'espace	P-1
a (\AA)	10.3353 (18)
b (\AA)	12.988 (2)
c (\AA)	13.955 (3)
α ($^\circ$)	69.938 (3)
β ($^\circ$)	81.728 (2)
γ ($^\circ$)	70.722 (3)
Volume (\AA^3)	1659.9 (5)
Z	2
D_{calc} ($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$)	1.778
Dimensions du cristal (mm^3)	0.40x0.40x0.30
Description du cristal	Block
Couleur du cristal	orange
Coefficient d' Absorption (mm^{-1})	4.95
F (000)	868
Réflèctions collectées/unique	17460 / 8216 [$R_{\text{int}}=0.0599$]
Limites des indices (h,k,l)	-13 \rightarrow 13; -17 \rightarrow 17; -18 \rightarrow 18
Teta _{limit} ($^\circ$)	1.55 \rightarrow 28.28
Nombre des données observées , $I > 2 \text{ sigma}(I)$	6913
Nombre des variables	442
Nombre des. contraintes	0
Qualité de l'ajustement sur F^2	1.031
Le plus grand diff. Pic et trou ($\text{e}\text{\AA}^{-3}$)	2.012 et -2.630
R_1, wR_2 (données) ^a	0.0884, 0.0993

Le complexe d'uranyle est cristallisé par diffusion lente dans du méthanol à température ambiante. Il ressort du traitement cristallographique que le complexe d'uranyle cristallise dans le système triclinique ayant le groupe d'espace P-1. L'unité asymétrique de la structure de ce composé est illustrée dans **la figure (III-24)**. La maille cristallographique de ce complexe contient deux unités asymétriques (**Figure III-25**). La structure du complexe d'uranyle révèle que l'ion U^{VI} est coordonné avec une géométrie octaédrique irrégulière par deux groupes de 3-méthyl-1-phényl-4-benzoylpyrazol-5-one via les deux atomes d'oxygène selon une coordination chélatante bidentée et trois autres atomes d'oxygène dont un est celui du méthanol qui a co-cristallisé avec ce complexe [28]. Les valeurs des distances de liaisons U—O et celles des angles dans cette coordination sont résumées dans le **tableau (III-19)**. La

structure de ce complexe dans le réseau cristallin décrit une alternance de couches le long de l'axe a (100) (Figure (III-26)).

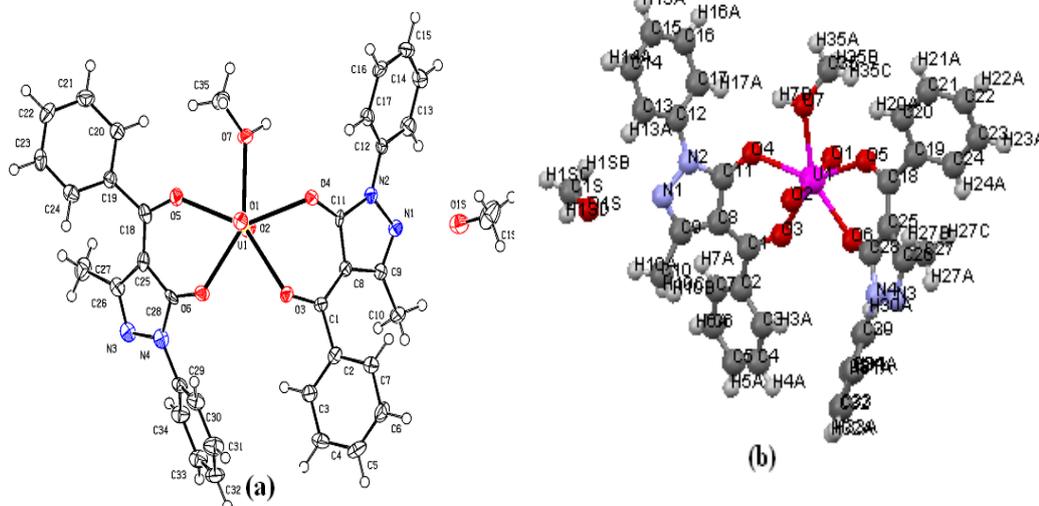


Figure (III-24): Structure moléculaire (a) et unité asymétrique (b) du complexe d'uranyle

Tableau (III-19): Angles et distances dans la sphère de coordination de l'ion métallique dans le complexe d'uranyle

Longueurs de liaison (Å)		Angles (°)			
O1—U1	2.334 (3)	O6—U1—O5	178.31 (15)	O5—U1—O4	88.39 (14)
O2—U1	2.388 (3)	O6—U1—O1	92.56 (13)	O1—U1—O4	72.50 (12)
O3—U1	2.391 (3)	O5—U1—O1	89.13 (14)	O2—U1—O4	146.31 (12)
O4—U1	2.388 (3)	O6—U1—O2	89.91 (14)	O6—U1—O3	91.09 (14)
O5—U1	1.768 (3)	O5—U1—O2	90.41 (14)	O5—U1—O3	87.44 (14)
O6—U1	1.761 (3)	O1—U1—O2	73.83 (12)	O1—U1—O3	145.27 (12)
O7—U1	2.456 (3)	O6—U1—O4	92.26 (14)	O2—U1—O3	71.65 (11)
		O4—U1—O3	141.84 (12)	O1—U1—O7	144.45 (12)
		O5—U1—O7	88.98 (14)	O2—U1—O7	141.68 (12)
		O6—U1—O7	89.74 (14)	O4—U1—O7	71.97 (12)
		O3—U1—O7	70.04 (12)		

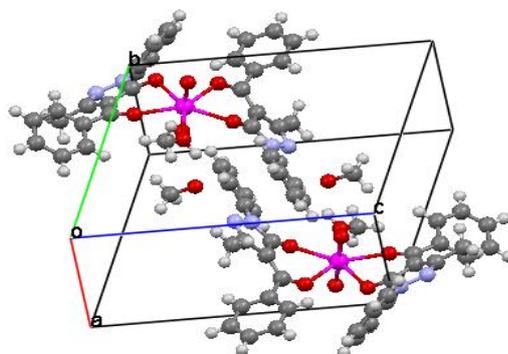


Figure (III-25): Maille cristallographique du complexe d'uranyle

La stabilité de la structure du complexe d'uranyle est assurée par deux types d'interaction intermoléculaires et intramoléculaires à savoir des liaisons hydrogène de type

O—H...N et C—H... O et interactions de Van Der Waals (Figure (III-26) et Tableau (III-20)). Ces interactions relient les molécules dans les couches et relient également les couches entre elles, renforçant ainsi la cohésion de la structure.

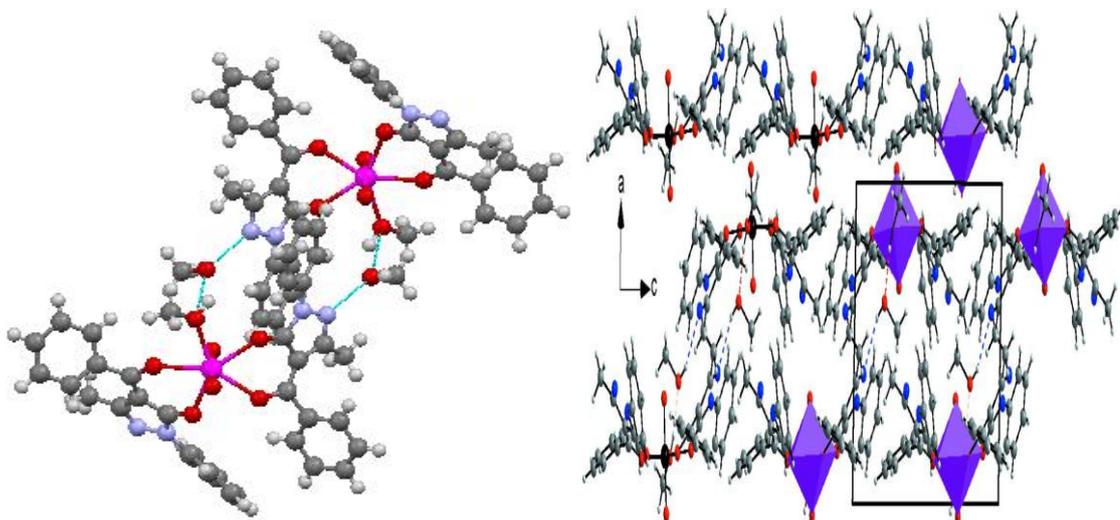


Figure (III-26): Liaisons hydrogène intra et intermoléculaires dans le complexe d'uranyle.

Tableau (III-20). Liaisons hydrogène et angles de liaisons observées dans le complexe d'uranyle

Donner—...Accepter	D—H (Å)	H...A (Å)	D...A (Å)	D—H... A (°)
O7—H7O...O36	0.81 (2)	1.84 (5)	2.633 (6)	168 (5)
O36S—H36...N2	0.82 (2)	2.12 (7)	2.879 (6)	153 (4)
C6—H6...O3	0.93 (3)	2.33 (7)	2.909 (7)	120 (3)
C19—H19...O1	0.93 (3)	2.54 (7)	2.989 (7)	110 (3)

Références:

- [1]: B.S. Jensen, *Acta Chem. Scand.* 13 (1959) 1668.
- [2]: N.A. Abood, R.A. Al-Shlhai, *J. Chem. Pharm. Res.*, 4(2012), 1772.
- [3]: A. G. Chapkanov, I.K. Petkov, *Ann. Shu Univ, Nat Scen*,18 (2008).
- [4]: M.S. Nair, D. Arish, J. Johnson, *J. Saudi. Chem. Soc*, 20 (2016) 591.
- [5]: P. R. Surati, B. A. Shah, *Chemical Papers* 69 (2015) 368.
- [6]: R. Verma, P. Chawla, Sh.K. Saraf, *Der Pharmacia Sinica*, 3 (2012) 546.
- [7]: A.S. Thakar, H.B. Friedrich, K.T. Joshi, G.E.M. Maguire, S. Afr, *J. Chem.*, 68 (2015) 39.
- [8]: H. Sosidi, I. Noviandri, B. Buchari, *Int. Jour.App. Sci. Tech*, 7(2017) 4.
- [9]: H. Sosidi, Buchari, d.I. Noviandri, *Tahun*, 3(2018) 193.
- [10]: J.M. Mir, R.Ch. Maurya, *RSC Adv.*, 8 (2018) 35102.
- [11]: E.C. Okafor, *Spectrochim. Acta* 37A (1981) 945.
- [12]: R. Jayarajan, G. Vasuki, P.S. Rao, *Org. Chem. Int*, 648589 (2010) 1.
- [13]: K. Nakum, R.N. Jadeja, *Spectrochim Acta*, 73 (2018) 713.
- [14]: Y.Akama, M. Shiro, T. Ueda, M.Kajitani, *Acta Cryst*, 51 (1995) 51.
- [15]: T. Steiner, *Angew Chem. Int.*, 41 (2002) 49.
- [16]: R.N. Jadeja, J.R. Shah, *Polyhedron* 26 (2007) 1677.
- [17]: L. Liu, D. Jia, Y. Qiao, Y. Ji, K. Yu, *J. Chem. Cryst*, 32(2002) 255.
- [18]: F. Bechtel, J. Gaultier, C.Hauw, *Cryst. Struct. Commun.*, 2 (1973) 473.
- [19]: F. Bechtel, J. Gaultier, C.Hauw, *Cryst. Struct. Commun.*, 2 (1973) 469.
- [20]: L. Liu, D.-Z. Jia, Y.-L. Ji, K.-B. Yu, *J. Photochem. Photobiol., A*, 154 (2003) 117.
- [21]: L. Farrugia, *WinGX, J. Appl. Crystallogr.*, 32 (1999) 837.
- [22]: C.Arici, M.N. Tahiri, D. Ulku, O. Atakol, *Acta Crystallogr*, 55, (1999), 1691.
- [23]: D-L. Wu, L. Liu, G-F. Liu, D-Z. Jia, *Jou. Mol. Stru: THEOCHEM*, 806 (2007) 197.
- [24]: Y. Che, L. Liu, Y. Tang, Y. Qiao, X. Zhao, S. Gao, S. Ding, D Jia, *New J. Chem*, 00 (2013) 1.
- [25]: S. Keraghel, F. Benghanem, O. Dehbi, A. Ourari, K. Ouari, L. Brelot.; *Acta Cryst.,E*, 68 (2012) 1909.
- [26]: H.Z. Xu, X.K. Si, Y.Q. Zhu, H.B. Song., *Acta Cryst.* 62 (2006)3266.
- [27]: J.L. Wang, S.M. Zhang et F.M. Miao. *Acta Cryst.E*, 58 (2002) 1365.
- [28]: O. Dehbi, S. Keraghel, S. Bouacida, F. Benghanem et A. Ourari., *Acta Cryst.* 68 (2012) 457.

Chapitre IV

*Présentation et Discussion des Résultats de
l'Etude Electrochimique*

IV.1. Introduction

Ce chapitre élucide la présentation et la discussion des résultats de l'étude du comportement électrochimique des composés:

- * 3-méthyl-1-phenyl-benzoyl-4-pyrazolone-5 (HPMBP).
- * 4-[(3-hydroxy phenyl amino) phenyl methylene]-5methyl-2phenyl-pyrazol-3-one (B₃).
- * 4-[(phenyl amino) phenyl methylene]-5methyl-2phenyl-pyrazol-3-one (B₄).

Les caractéristiques électrochimiques relatives à ces dérivés de pyrazolone sont déterminées dans les mêmes conditions opératoires par voltampérométrie cyclique dans deux milieux organiques: diméthyleformamide (DMF) et acétonitrile (AN) en présence de tétrabutylammonium hexafluorophosphate (Bu₄NPF₆) comme électrolyte support à 0,1M, sur une électrode de travail à disque de platine de 2mm de diamètre et dans un domaine de concentration allant de 10⁻⁴M à 5.10⁻³M. Les potentiels ont été mesurés par rapport à une électrode de référence au calomel saturé (ECS). Toutes les expériences électrochimiques ont été effectuées sous atmosphère inerte (azote). La solution d'étude est dégazée pendant au moins 15 minutes avant toutes mesures. L'électrode de travail est bien décapée avant chaque expérience.

IV.2. Comportement électrochimique des ligands dans le DMF.

Avant d'analyser le comportement électrochimique des ligands dans le DMF, nous avons déterminé le domaine d'électroactivité du milieu d'étude seul. La **figure (IV-1)** représente le domaine d'électroactivité du DMF en présence de 10⁻¹ M en Bu₄NPF₆, enregistré entre -2500 et +2500mV/ECS avec une vitesse de balayage de 100mV/s. Il n'y a aucune réactivité entre 1,8 et -2V/ECS, domaine de potentiel dans lequel nos composés ont été analysés.

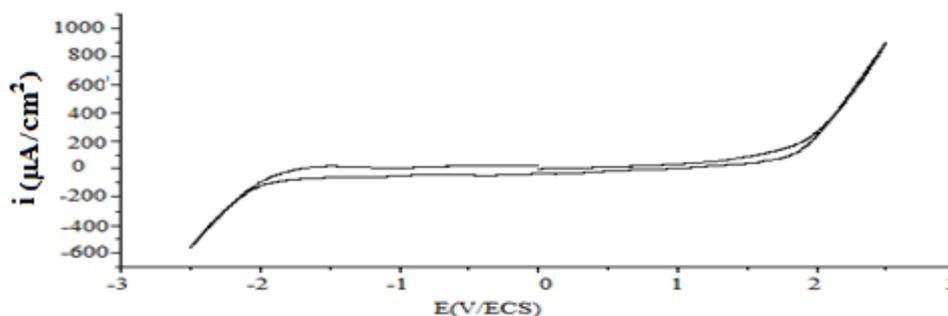


Figure (IV-1): Domaine d'inactivité du DMF+10⁻¹M en Bu₄NPF₆ sur Pt, $v = 100\text{mV/s}$

IV.2.1. Etude du comportement électrochimique du HPMBP dans le DMF

Le voltampérogramme cyclique d'oxydoréduction enregistré pour une solution de HPMBP ($C=10^{-3}M$) dans [DMF+(Bu₄NPF₆) 0.1M] à une vitesse de balayage de 50mV/s, est présenté en **figure (IV-2)**. En limitant le potentiel, les couples redox sont mieux définis. On observe lors du balayage aller deux pics d'oxydation à $E_{pa1}=+0.68V/ECS$ et $E_{pa2}= +1.24V/ECS$ (**Figure (IV-3)**). Le premier est attribué probablement à l'oxydation de la fonction carbonyle et le deuxième à l'oxydation du groupement hydroxyle [1-3]. Au balayage retour, on observe un pic à $E_{pc} = -0,45V/ECS$ qui peut être attribué à la première étape de réduction de la fonction carbonyle. Cette étape est suivie d'une deuxième vers $-0,98V/ECS$.

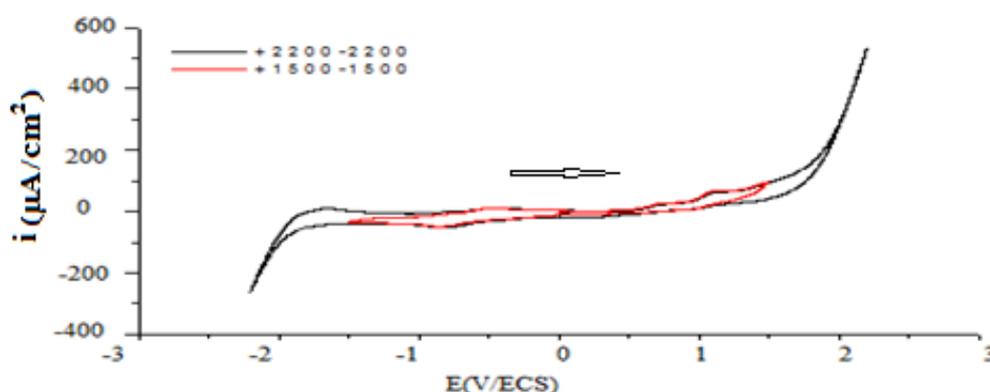


Figure (IV-2): Voltamogrammes cycliques de HPMBP ($10^{-3}M$) sur Pt dans [DMF+(Bu₄NPF₆) 0.1M], $v = 50mV/s$

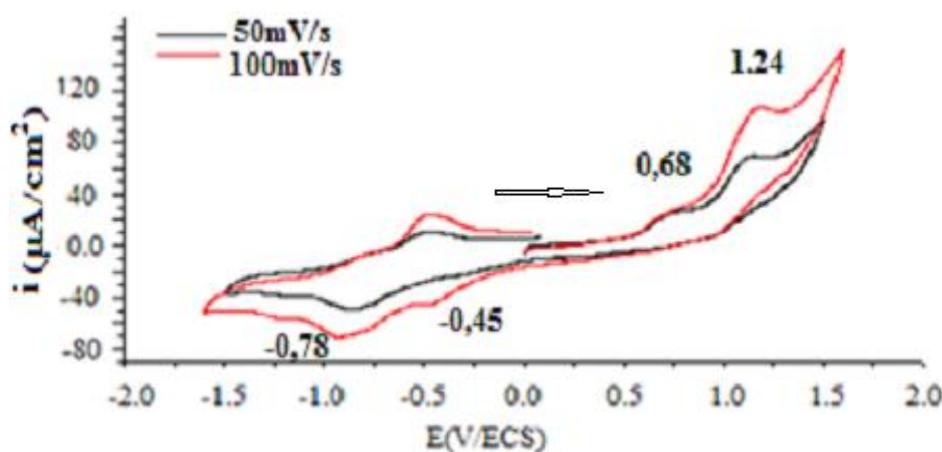


Figure (IV-3) : Voltamogrammes cycliques de HPMBP ($10^{-3}M$) sur Pt dans [DMF+(Bu₄NPF₆) 0.1M], $v = 50mV/s$ et $v = 100mV/s$

L'évolution des pics d'oxydation en fonction de la variation de la vitesse de balayage pour une solution ($5.10^{-3}M$) en HPMBP montre une augmentation de l'intensité des pics et un léger déplacement anodique des potentiels vers des valeurs plus positives (**Tableau (IV-1)**). Ce qui est conforme au transfert de charge lent.

Tableau (IV-1): Paramètres d'oxydation de HPMBP en fonction de la vitesse de balayage.

v(mV/s)	v ^{1/2} (mV/s) ^{1/2}	log(v)	i _{pa1} (μA/cm ²)	E _{pa1} (V/ECS)	i _{pa2} (μA/cm ²)	E _{pa2} (V/ECS)
10	3.16	1	23.45	0.72	118	1.19
25	5	1.39	31.65	0.73	144	1.21
50	7.07	1.69	34.32	0.74	195	1.27
100	10	2	46.3	0.74	265	1.34
200	14.14	2.3	47	0.75	360	1.4

Les courbes d'analyse $i_{pa}=f(v^{1/2})$ et $E_{pa}=f(\log v)$ (Figure (IV-4)) sont linéaires et passent par l'origine. Ce qui est conforme avec un transfert de charge purement diffusionnel. Les potentiels des deux pics varient linéairement en fonction de log v. La pente pour la première variation est presque nulle traduisant ainsi la réversibilité du premier processus alors qu'elle est supérieure à zéro pour le second montrant que ce dernier processus électrochimique est lent.

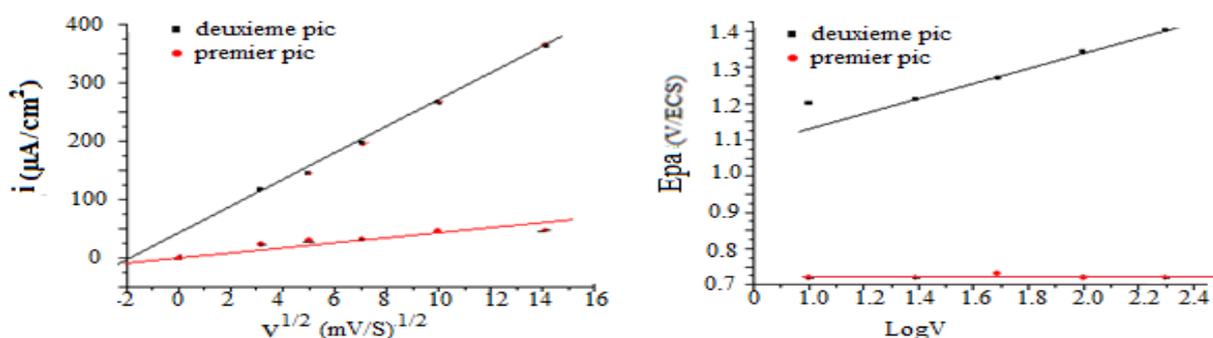


Figure (IV-4): $i_{pa}=f(v^{1/2})$ et $E_{pa}=f(\log v)$ de HPMBP (5.10^{-3} M) dans [DMF+(Bu₄NPF₆) 0.1M].

En réduction, on observe une augmentation de l'intensité des pics avec un grand déplacement cathodique du potentiel lors de la variation de la vitesse de balayage (Tableau (IV-2))

Tableau (IV-2): Paramètres électrochimiques caractérisant la réduction de HPMBP en fonction de la vitesse de balayage.

v(mV/s)	v ^{1/2} (mV/s) ^{1/2}	log(v)	-i _{pc} (μA/cm ²)	-E _{pc} (V/ECS)
10	3.16	1	90	0.91
25	5	1.39	130	1
50	7.07	1.69	170	1.11
100	10	2	230	1.16
200	14.14	2.3	310	1.24
300	17.32	2.47	370	1.30
400	20	2.6	420	1.35

L'allure des courbes de la variation du courant de pic de réduction en fonction de la racine carrée de la vitesse de balayage et la variation du potentiel du pic de réduction en fonction de $\log v$ (**Figure (IV-5)**) confirment que le système de réduction de HPMBP est diffusionnel et lent.

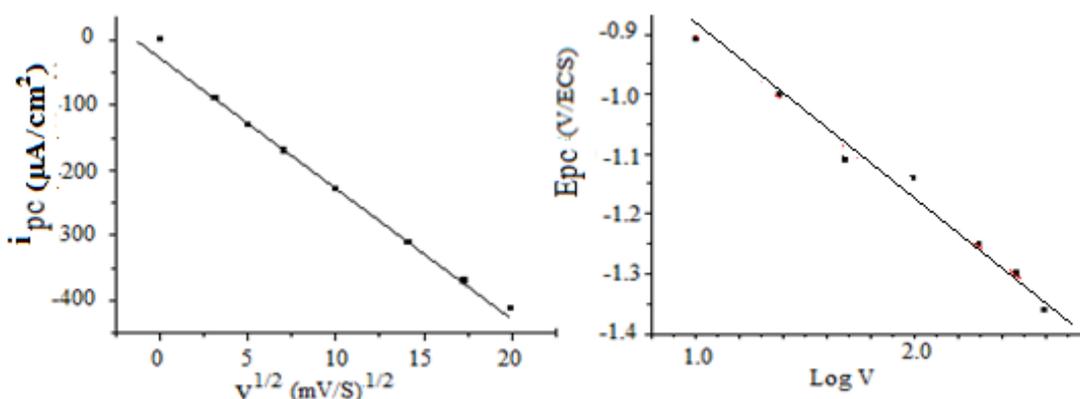


Figure (IV-5): Représentation graphique des fonctions $i_{pc}=f(v^{1/2})$ et $E_{pc}=f(\log v)$ du ligand HPMBP ($5.10^{-3}M$) dans DMF

Pour confirmer la nature des courants limites des transferts de charge anodiques et cathodiques, nous avons examiné la réactivité de HPMBP en variant la concentration (**Figure (IV-6)**). Il ressort que pour toutes les vitesses de balayage explorées (de 10mV/s à 400mV/s), les courants d'oxydoréduction du HPMBP croissent et les potentiels des pics se déplacent avec la concentration: anodiquement pour l'oxydation ou cathodiquement pour la réduction. Ce comportement est l'indice de présence de réaction chimique couplée aux transferts de charge.

L'allure des courbes de la variation du courant et du potentiel du pic de réduction du ligand HPMBP en fonction de la concentration (**Figure (IV-7)**) confirme que le processus de réduction de HPMBP est lent et contrôlé par la diffusion. Le déplacement du potentiel est l'indice d'une complication cinétique lente du transfert de charge.

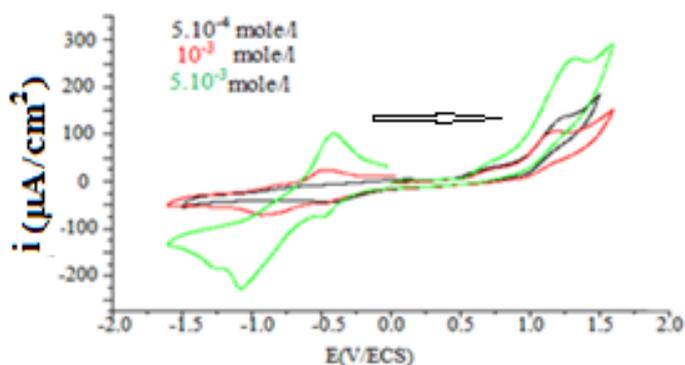


Figure (IV-6): Voltammogrammes cycliques de HPMBP en fonction de la concentration dans $[DMF+(Bu_4NPF_6) 0.1M]$ à $v = 100mV/S$.

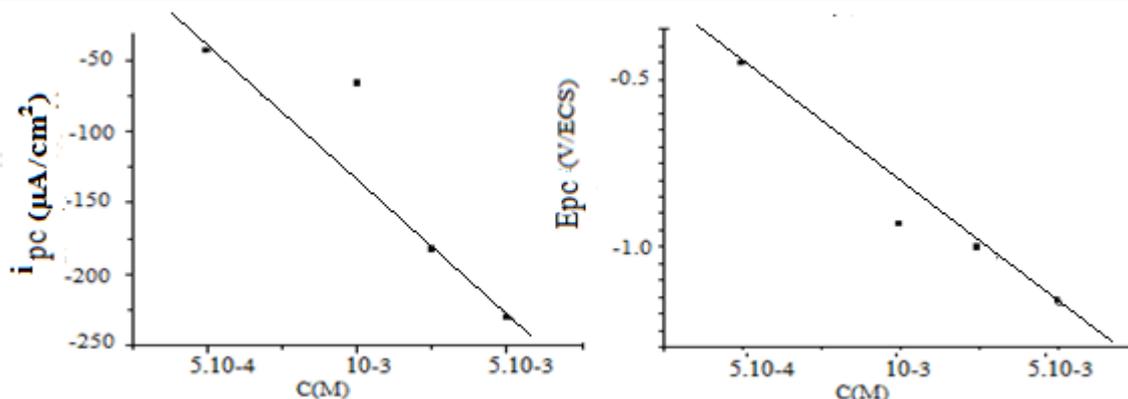


Figure (IV-7): $i_{pc} = f(C)$ et $E_{pc} = f(C)$ correspondant au ligand HPMBP dans DMF.

Le HPMBP se réduit et s'oxyde en deux étapes dont la deuxième est régit par un transfert de charge diffusionnel lent couplé à une étape chimique.

IV.2.2. Etude du comportement électrochimique du Ligand B_3 dans le DMF

Le voltampérogramme cyclique d'oxydoréduction enregistré pour une solution de B_3 ($C=10^{-4}M$) dans [DMF+(Bu_4NPF_6) 0.1M] à une vitesse de balayage de 100mV/s, est présenté en **figure (IV-8)**. On observe lors du balayage aller un seul pic d'oxydation à $E_{pa} = +1.21V/ECS$. Ce pic est attribué à l'oxydation de l'hydroxyle par contre au balayage retour, on observe trois pics de réduction à $E_{pc1} = -0.34V/ECS$; $E_{pc2} = -0.85V/ECS$ et $E_{pc3} = -1.35V/ECS$ [4]. Ces deux derniers peuvent être attribués respectivement à la réduction de la fonction carbonyle et imine conformément à la bibliographie [4, 5]. La molécule B_3 est sous forme énolique ou cétonique en solution.

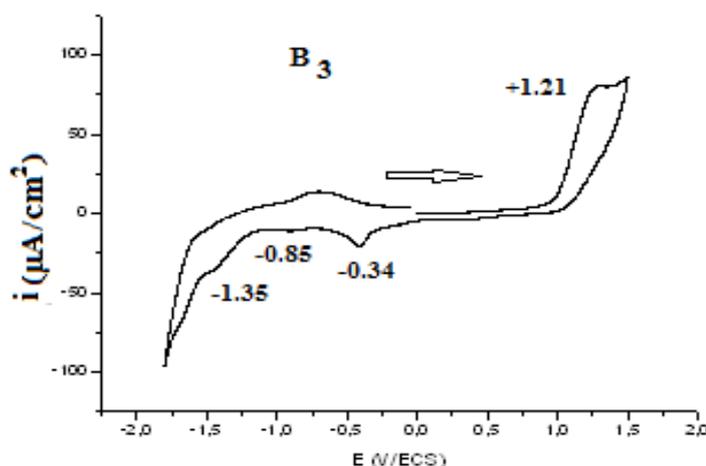


Figure (IV-8): Voltamogramme cyclique de B_3 ($5 \cdot 10^{-3} M$) sur Pt dans [DMF+(Bu_4NPF_6) 0.1M] à $v = 100mV/S$.

L'évolution des pics d'oxydation en fonction de la variation de la vitesse de balayage pour une solution $10^{-3}M$ en B_3 montre une augmentation de l'intensité des pics et un léger

déplacement anodique des potentiels d'oxydation en fonction de la vitesse de balayage (Figure (IV-9)).

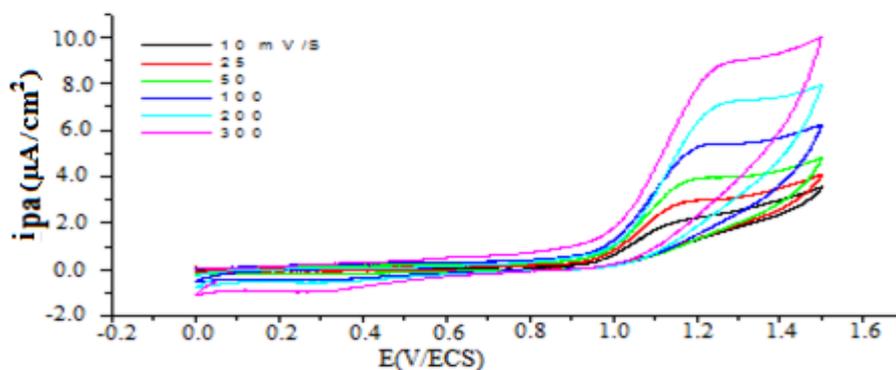


Figure (IV-9): Evolution des pics d'oxydation du ligand B_3 ($10^{-3}M$) en fonction de la vitesse de balayage.

Les courbes d'analyse $i_{pa}=f(v^{1/2})$ et $E_{pa}=f(\log v)$ (Figure (IV-10)) étant linéaires impliquent que le transfert de charge est purement diffusionnel et lent.

L'évolution des pics de réduction en fonction de la variation de la vitesse de balayage pour une solution $10^{-3}M$ en B_3 montre une augmentation de l'intensité des pics en fonction de la vitesse de balayage (Tableau (IV-3)).

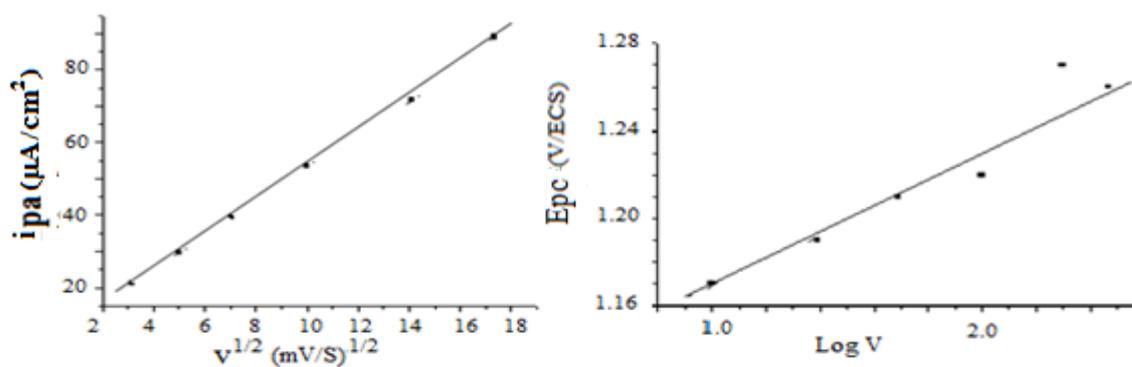


Figure (IV-10): $i_{pa}=f(v^{1/2})$ et $E_{pa}=f(\log v)$ de B_3 ($10^{-3}M$) dans $[DMF+(Bu_4NPF_6) 0.1M]$.

Tableau (IV-3): Paramètres caractérisant la réduction de B₃ en fonction de la vitesse de balayage.

v (mV/s)	v ^{1/2} (mV/s) ^{1/2}	log(v)	-i _{pc1} (μA/cm ²)	-E _{pc1} (V/ECS)	-i _{pc2} (μA/cm ²)	-E _{pc2} (V/ECS)	-i _{pc3} (μA/cm ²)	-E _{pc3} (V/ECS)
10	3.16	1	8.39	0.76	-	-	26.99	1.72
25	5	1.39	9.14	0.75	-	-	38.16	1.77
50	7.07	1.69	9.96	0.71	26.42	1.6	51.55	1.81
100	10	2	6.13	0.72	34.52	1.6	74.4	1.81
200	14.14	2.3	9.13	0.75	46.5	1.6	99.67	1.81
300	17.32	2.47	9.59	0.77	54.8	1.58	109	1.83

Les courbes d'analyse $i_{pc}=f(v^{1/2})$ et $E_{pc}=f(\log v)$ (**Figure (IV-11)**) étant linéaires impliquent que le transfert de charge est purement diffusionnel rapide.

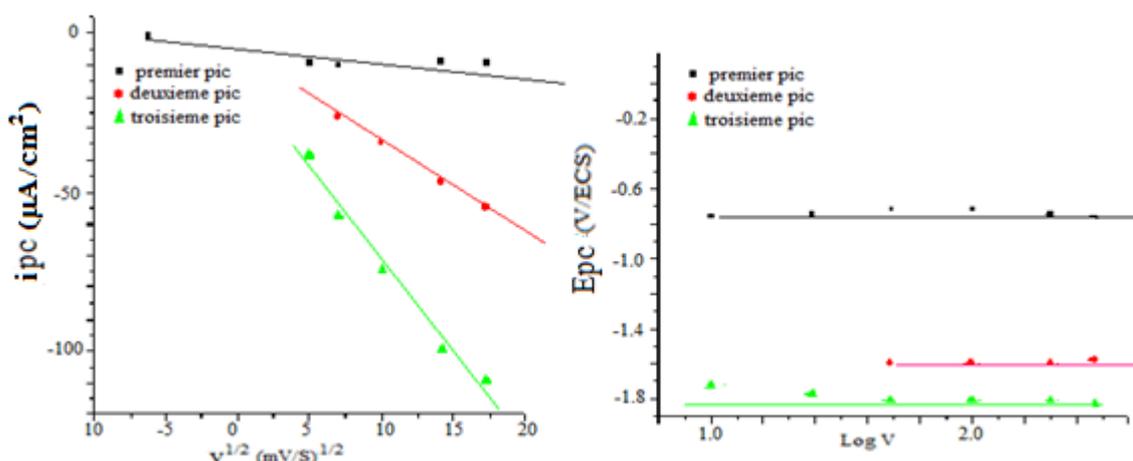


Figure (IV-11): $i_{pc}=f(v^{1/2})$ et $E_{pc}=f(\log v)$ de B₃ (10⁻³ M) dans [DMF+(Bu₄NPF₆) 0.1M].

En résumé, la base de Schiff B₃ se réduit en trois étapes régit par la diffusion rapide et s'oxyde en un seul processus diffusionnel lent.

IV.2.3. Etude du comportement électrochimique du Ligand B₄ dans le DMF

Le voltampérogramme cyclique d'oxydoréduction enregistré pour une solution de B₄ (C=10⁻³ M) dans [DMF+(Bu₄NPF₆) 0.1M] à une vitesse de balayage de 100mV/s, (**Figure IV-12**). On observe lors du balayage aller un pic d'oxydation à $E_{pa}= +1.25V/ECS$. Ce pic est attribué à l'oxydation du groupement OH. Par contre au balayage retour, on observe trois pics de réduction à $E_{pc1}= -0.35V/ECS$, $E_{pc2}= -0.85V/ECS$ et $E_{pc3}= -1.60V/ECS$. Ce dernier peut être attribué à la réduction de la fonction imine (C=N).

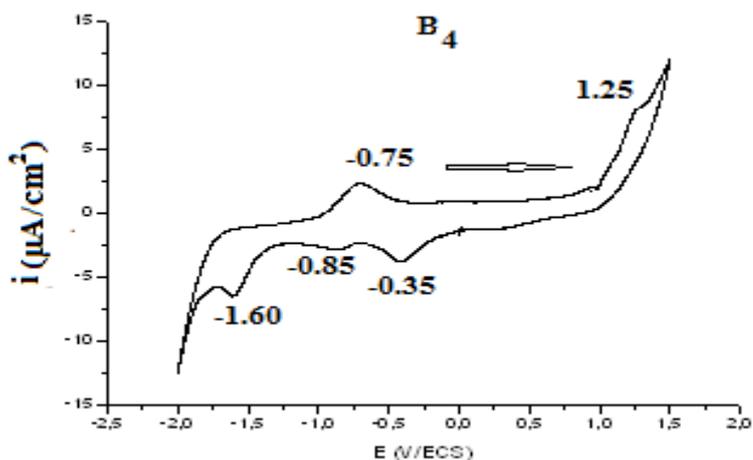


Figure (IV-12): Voltamogramme cyclique du ligand B₄ (10⁻³ M) sur Pt dans [DMF+(Bu₄NPF₆) 0.1M] à v = 100mV/s.

L'étude en fonction de la variation de la vitesse de balayage a conduit aux différents paramètres donnés dans le **tableau (IV-4)**.

Tableau (IV-4): Paramètres électrochimiques en fonction de la vitesse de balayage

v (mV/s)	v ^{1/2} (mV/s) ^{1/2}	log(v)	i _{pa} (µA/cm ²)	E _{pa} (V/ECS)
10	3.16	1	4.97	1.18
25	5	1.39	6.56	1.19
50	7.07	1.69	8.09	1.21
100	10	2	13.24	1.25
200	14.14	2.3	15.34	1.31
300	17.32	2.47	17.64	1.33
400	20	2.6	19.40	1.34

Les tracés $i_{pa}=f(v^{1/2})$ et $E_{pa}=f(\log v)$ montrent qu'une réaction chimique est associée au transfert de charge lent (**Figure (IV-13)**). Pour les processus observés en réduction, la cinétique est idem à celle déterminée pour B₃.

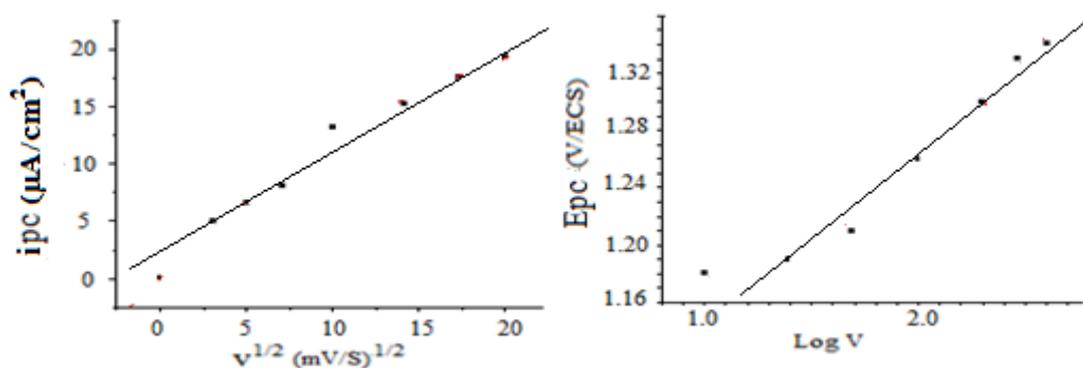


Figure (IV-13): $i_{pa}=f(v^{1/2})$ et $E_{pa}=f(\log v)$ de B₄ (2.10⁻⁴M).

La base de Schiff B₄ se réduit en trois étapes régité par la diffusion et rapides et s'oxyde en un seul processus diffusionnel lent couplé à une réaction chimique.

IV.3. Comportement électrochimique des ligands dans l'AN.

Le domaine d'élctroactivité du milieu (AN+ Bu₄NPF₆) (**Figure (IV-14)**) a été enregistré entre -2500 et +2500mV/ECS avec une vitesse de balayage de 100 mV/s.

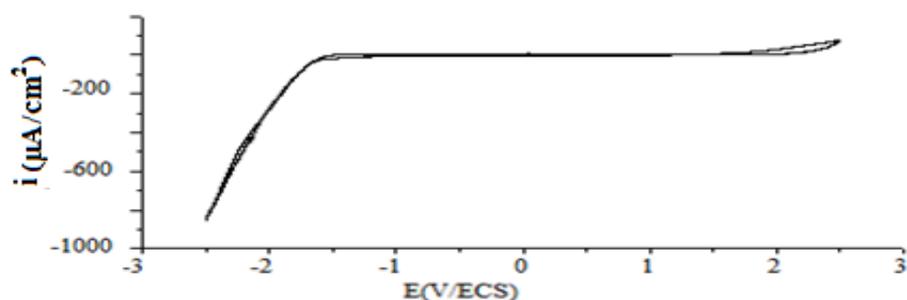


Figure (IV-14) : Domaine d'inactivité du milieu AN+ 10⁻¹ M en Bu₄NPF₆ sur Pt à v = 100mV/s.

IV.3.1. Etude du comportement électrochimique de HPMBP dans l'AN.

Le voltampérogramme cyclique d'oxydoréduction enregistré pour une solution de HPMBP (C=5.10⁻³ M) dans [AN+(Bu₄NPF₆) 0.1M] à une vitesse de balayage de 100mV/s, est illustré en **figure (IV-15)**. On observe lors du balayage aller trois pics d'oxydation à E_{pa1}= +1.24V/ECS, E_{pa2} = +1.48V/ECS et E_{pa3} = 1.96V/ECS. Ces pics sont attribués probablement à l'oxydation des groupements dans le HPMBP.

Au balayage retour, on observe un seul pic de réduction à E_{pc} = -0.72V/ECS imputé à la réduction de la fonction C=O.

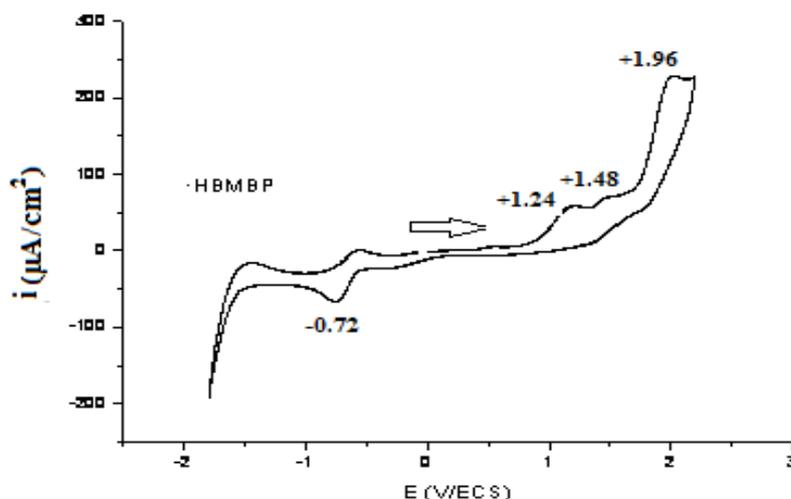


Figure (IV-15): Voltamogramme cyclique de HPMBP (5.10⁻³ M) sur Pt dans [AN + 0,1 M Bu₄NPF₆] à v = 100 mV/s.

L'évolution des pics d'oxydation en fonction de la variation de la vitesse de balayage pour une solution 10^{-3} M en HPMBP (**Figure (IV-16)**) montre une augmentation de l'intensité des pics et un déplacement anodique des potentiels.

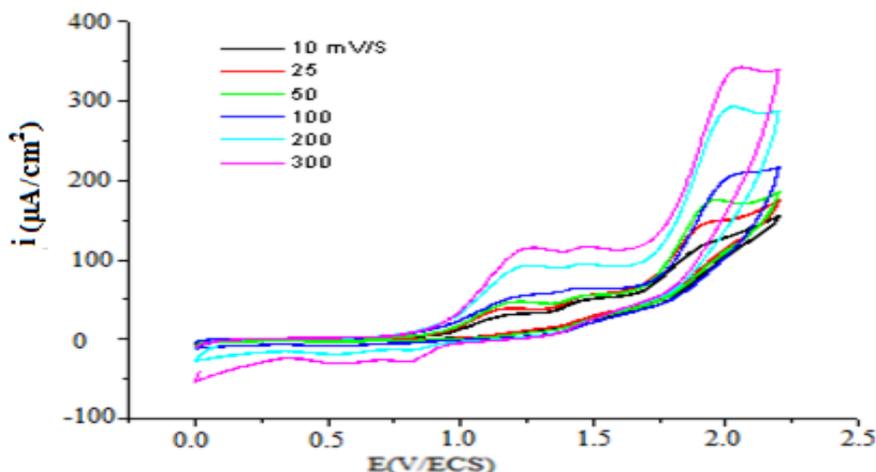


Figure (IV-16): Evolution des pics d'oxydation de HPMBP (510^{-3} M) dans [AN + 0,1 M Bu_4NPF_6] en fonction de la vitesse de balayage.

La variation du courant en fonction de la racine carrée de la vitesse de balayage est une droite qui passe par l'origine et l'évolution du potentiel en fonction de $\log v$ est une droite de pente nulle pour les trois étapes (**Figure (IV-17)**). Ces résultats confirment que la réaction d'oxydation est régie par un contrôle diffusionnel rapide.

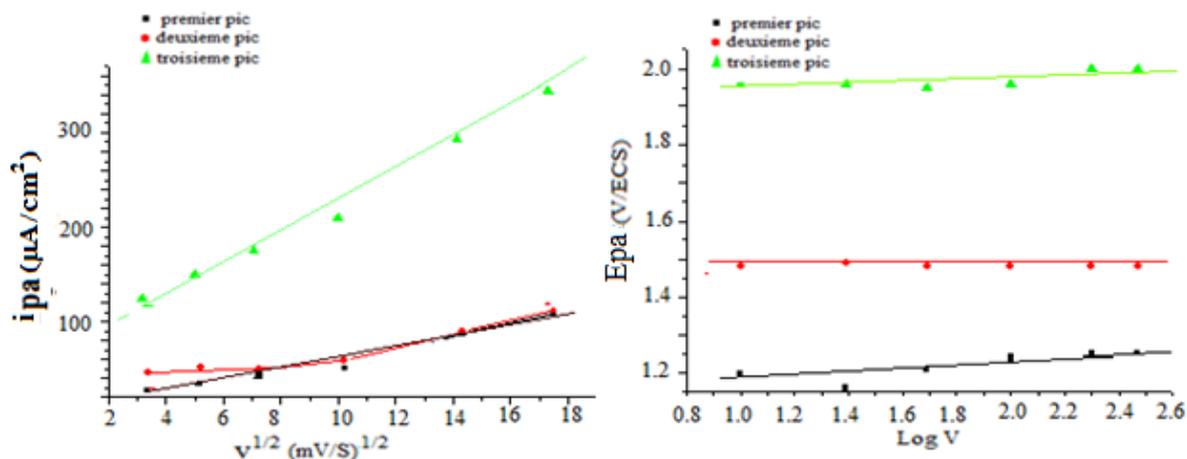


Figure (IV-17): $i_{pa}=f(v^{1/2})$ et $E_{pa}=f(\log v)$ pour HPMBP ($5 \cdot 10^{-3}$ M).

Ce résultat est confirmé par l'évolution des caractéristiques électrochimiques observées en voltampérométrie cyclique des pics d'oxydation de HPMBP dans (AN +0.1M Bu_4NPF_6) à différentes concentrations (**Tableau (IV-5)**). En effet, on observe que l'intensité des courants des pics croît avec l'augmentation de la concentration du substrat sans déplacement notable du potentiel du pic anodique.

Tableau (IV-5): Paramètres caractérisant l'oxydation de HPMBP en fonction de la concentration pour $v = 100 \text{ mV/s}$.

C (M)	i_{pa1} ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	E_{pa1} (V/ECS)	i_{pa2} ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	E_{pa2} (V/ECS)	i_{pa3} ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	E_{pa3} (V/ECS)
10^{-4}	6.08	1.2	-	-	41.6	1.96
$5 \cdot 10^{-4}$	9.13	1.2	18.66	1.48	64.74	1.98
10^{-3}	17.16	1.2	26	1.49	92.56	1.99
$5 \cdot 10^{-3}$	56.57	1.2	64.37	1.44	209.7	2.07

L'allure des courbes de la variation du courant et du potentiel des pics d'oxydation de HPMBP en fonction de la concentration **Figure (IV-18 et IV-19)** confirme que le processus d'oxydation est diffusionnel rapide pour toutes les étapes.

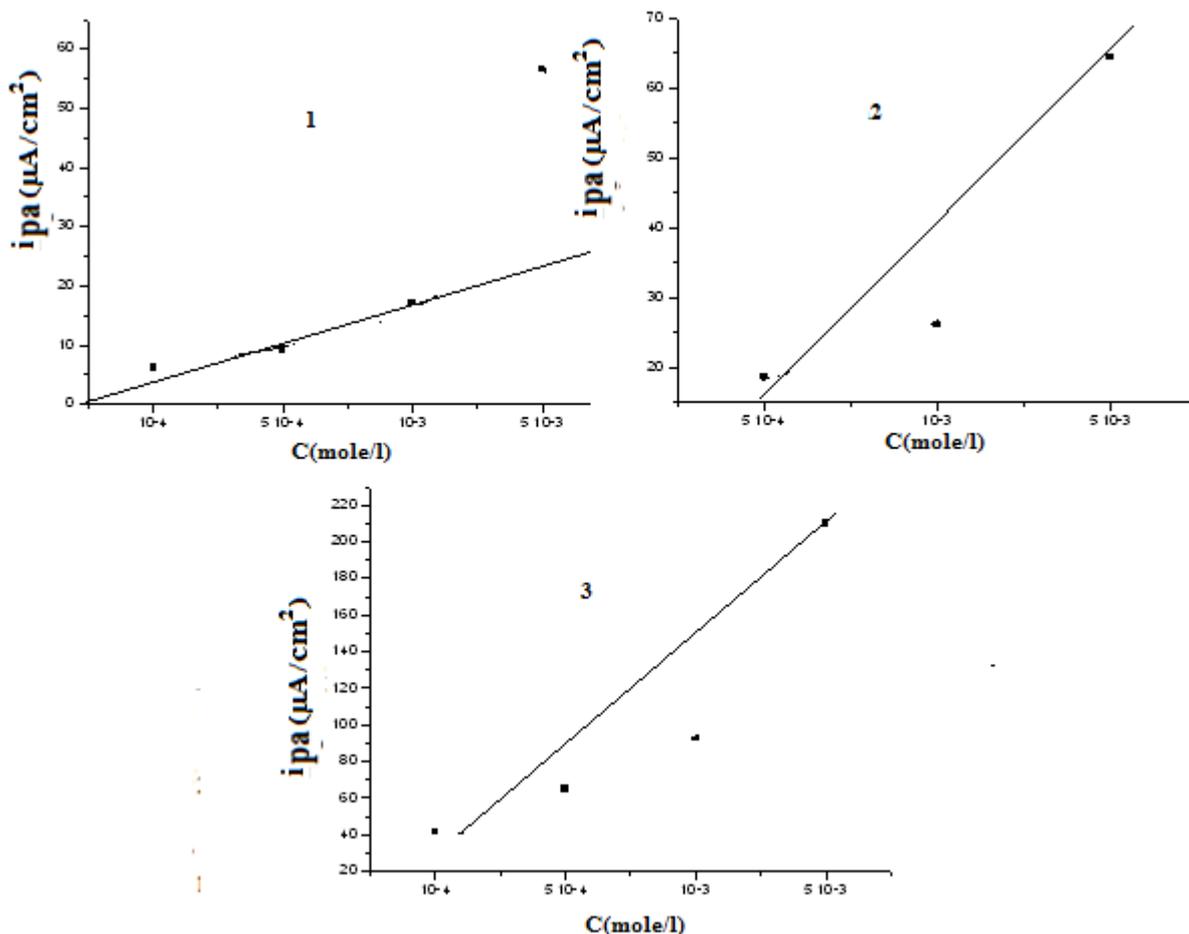


Figure (IV-18): $i_{pa}=f(c)$ correspondant au ligand HPMBP dans $[\text{AN} + 0,1 \text{ M Bu}_4\text{NPF}_6]$.

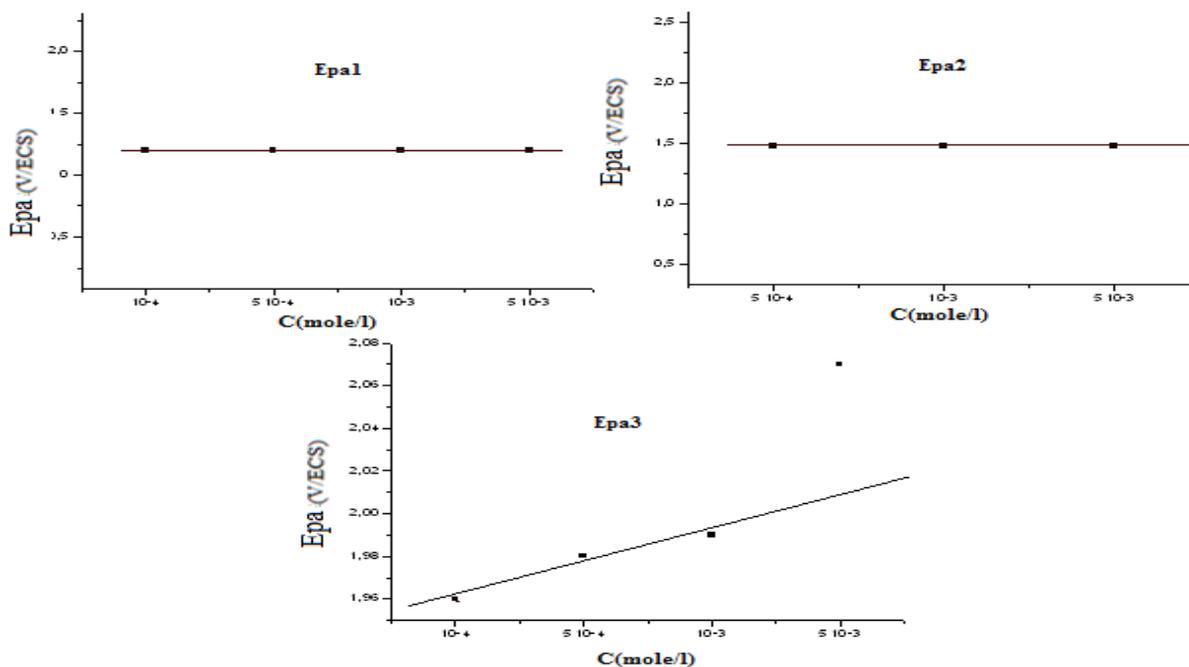


Figure (IV-19) : $E_{pa}=f(c)$ de HPMBP dans [AN + 0,1 M Bu_4NPF_6].

L'évolution du pic de réduction en fonction de la variation de la vitesse de balayage pour une solution $10^{-3}M$ en HPMBP (Figure (IV-20)) montre une augmentation de l'intensité du pic et un déplacement cathodique du potentiel.

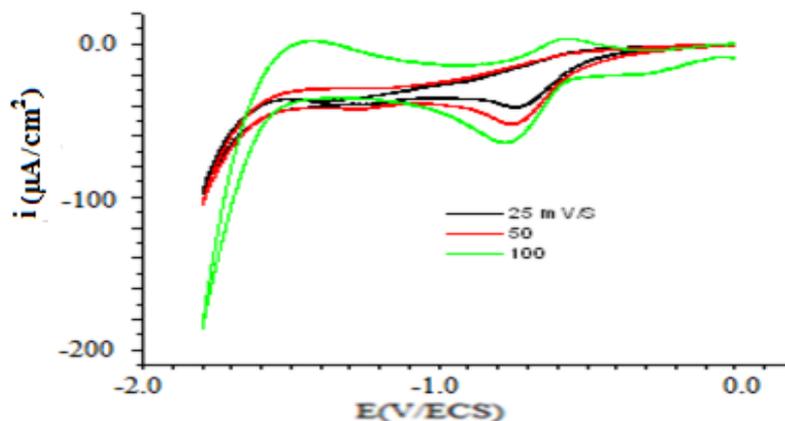


Figure (IV-20): Evolution du pic de réduction de HPMBP ($5 \cdot 10^{-3}M$) sur Pt dans [AN + 0,1 M Bu_4NPF_6] en fonction de la vitesse de balayage.

Selon les courbes d'analyse (Figure (IV-21)), on déduit que la réduction de HPMBP s'effectue suivant un processus rapide régi par la diffusion. Ceci est confirmé par l'analyse en fonction de la concentration (Figure (IV-22)).

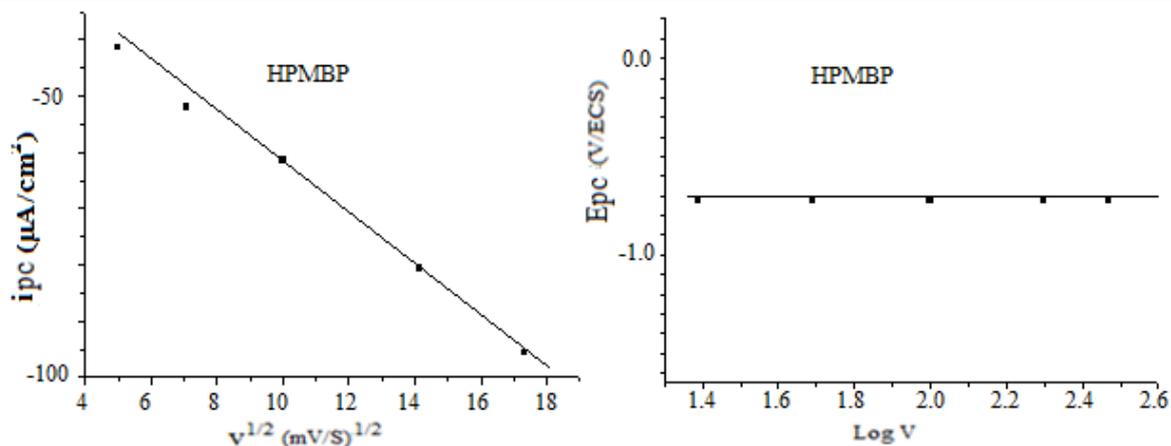


Figure (IV-21): $i_{pc}=f(v^{1/2})$ et $E_{pc}=f(\log v)$ pour le ligand HPMBP ($5 \times 10^{-3} \text{ M}$).

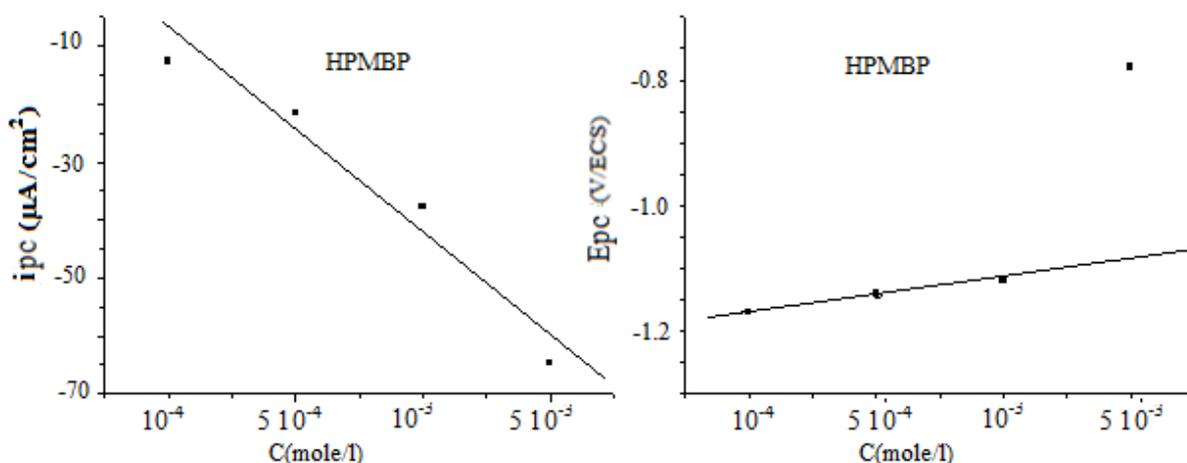


Figure (IV-22): $i_{pc}=f(c)$ et $E_{pc}=f(c)$ de HPMBP dans $[\text{AN} + 0,1 \text{ M Bu}_4\text{NPF}_6]$.

IV.3.2. Etude du comportement électrochimique du ligand B₃ dans l'AN

Le voltampérogramme cyclique d'oxydoréduction enregistré pour une solution de B₃ ($C=10^{-3} \text{ M}$) dans $[\text{AN}+(\text{Bu}_4\text{NPF}_6) 0.1\text{M}]$ à une vitesse de balayage de 100 mV/s , est présenté sur la figure (IV-23).

On observe lors du balayage aller un seul pic d'oxydation à $E_{pa}=+1.28\text{V/ECS}$. Ce pic est attribué à l'oxydation du groupement OH. Un épaulement observé à $E_{pc}= -1.30 \text{ V/ECS}$ est probablement dû à la réduction de la fonction imine ($\text{C}=\text{N}$). Notons que dans ce solvant, le pic de réduction du $\text{C}=\text{O}$ n'est pas observé ce qui est en bon accord avec la structure B₃. La base de Schiff B₃ dans ce milieu est sous la forme tautomère iminique.

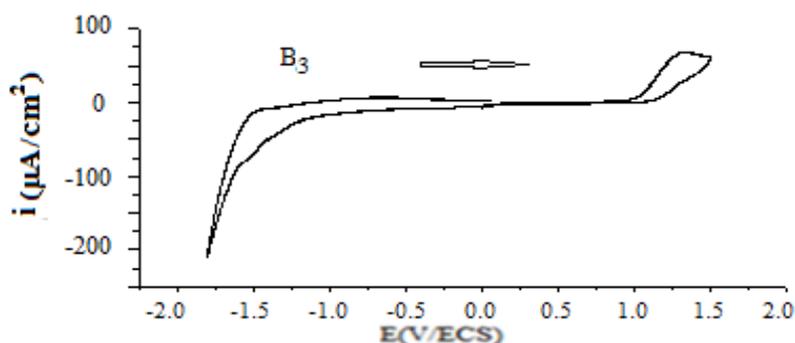


Figure (IV-23): Voltammogramme cyclique du ligand B_3 ($10^{-3}M$) sur Pt dans $[AN + 0,1 M Bu_4NPF_6]$ à $v = 100 mV/s$.

L'évolution des pics d'oxydation en fonction de la variation de la vitesse de balayage pour une solution $5 \cdot 10^{-3}M$ en B_3 montre une augmentation de l'intensité des pics (**Figure (IV-24)**).

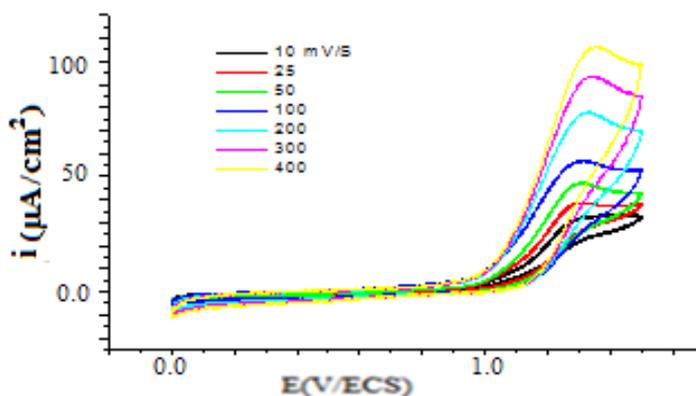


Figure (IV-24): Evolution du pic d'oxydation de B_3 ($10^{-3}M$) dans $[AN + 0,1 M Bu_4NPF_6]$ en fonction de la vitesse de balayage.

L'étude de la cinétique des transferts de charge observés révèle que le transfert de charge en oxydation est diffusionnel lent couplé à une réaction chimique. En effet, le tracé $i_{pa}=f(v^{1/2})$ est une variation linéaire dont la concavité est tournée vers l'axe des vitesses et le tracé de $E_{pa}=f(\log(v))$ est une droite de pente différente de zéro (**Figure (IV-25)**). Ce résultat est confirmé par l'étude en fonction de la concentration.

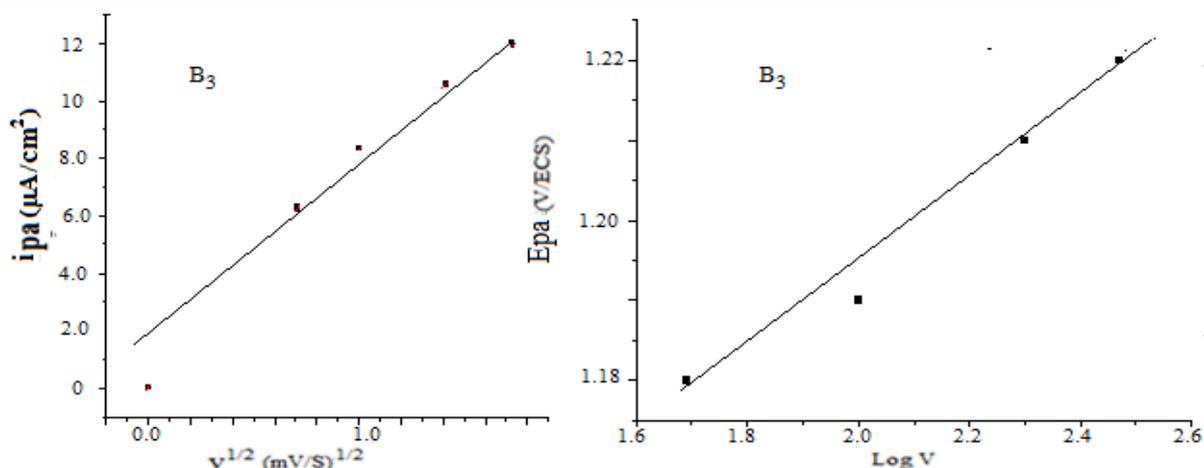


Figure (IV-25): $i_{pa}=f(v^{1/2})$ et $E_{pa}=f(\log v)$ de $B_3(10^{-3} M)$ dans $[AN + 0,1 M Bu_4NPF_6]$

La variation du courant et du potentiel du pic cathodique en fonction de la concentration (**Figure (IV-26)**) confirment que la réaction de réduction est elle aussi régie par un contrôle diffusionnel lent couplé à une étape chimique.

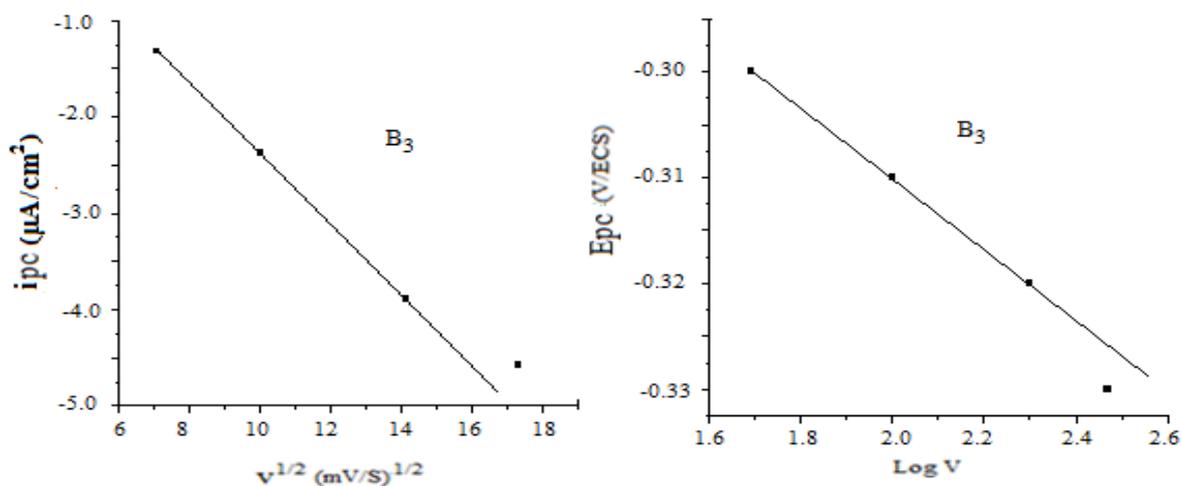


Figure (IV-26): $i_{pc}=f(c)$ et $E_{pc}=f(c)$ de B_3 dans $[AN + 0,1 M Bu_4NPF_6]$.

Le composé B_3 s'oxyde et se réduit dans l'AN en présence de $0,1 M Bu_4NPF_6$ en une seule étape dont le transfert de charge est lent couplé à une réaction chimique.

IV.3.3. Etude du comportement électrochimique du ligand B_4 dans l'AN.

Le voltampérogramme cyclique d'oxydoréduction enregistré pour une solution de B_4 ($C=10^{-3} M$) dans $[AN+(Bu_4NPF_6) 0.1M]$ à une vitesse de balayage de $100mV/s$, (**Figure (IV-27)**), présente un seul pic d'oxydation à $E_{pa}=+1.22V/ECS$ attribué à l'oxydation du groupement OH. Par contre en balayage cathodique, on observe un pic de réduction à

$E_{pc} = -0.78\text{V/ECS}$ pouvant être imputable à la réduction de la fonction carbonyle ($\text{C}=\text{O}$). Ceci montre qu'à forte concentration dans l'acetonitrile la forme ceto-amine prédomine.

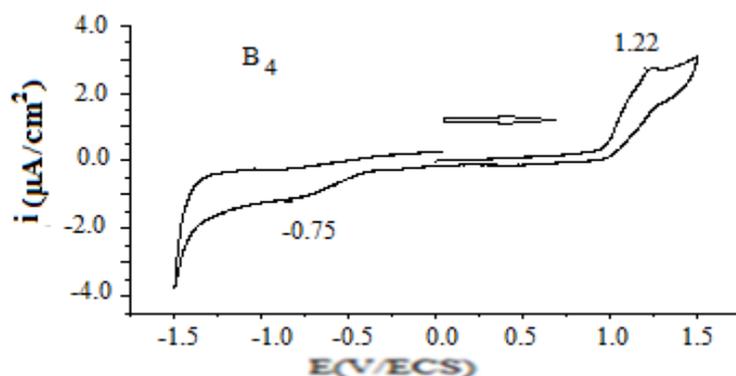


Figure (IV-27): Voltamogramme cyclique de B_4 (10^{-3} M) sur Pt dans $[\text{AN} + 0,1\text{ M Bu}_4\text{NPF}_6]$ à $v = 100\text{ mV/s}$.

L'évolution du courant d'oxydation en fonction de la racine carrée de la vitesse de balayage (**Figure (IV-28)**) est une droite qui passe par l'origine. Ceci confirme alors que le processus est du type diffusionnel. La variation du potentiel en fonction de $\log v$ est aussi une droite montrant que le processus électrochimique est lent.

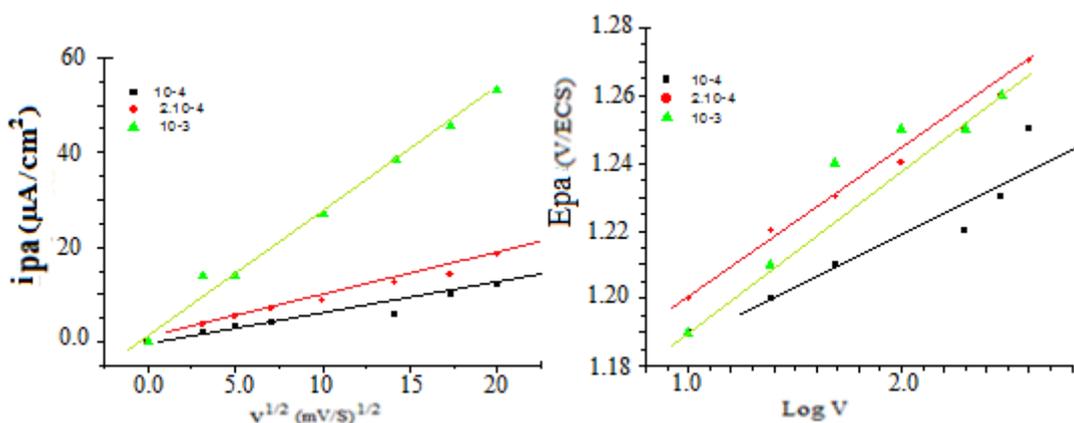


Figure (IV-28): $i_{pa} = f(v^{1/2})$ et $E_{pa} = f(\log v)$ de B_4 à différentes concentrations dans $[\text{AN} + 0,1\text{ M Bu}_4\text{NPF}_6]$.

IV.4. Comparaison des résultats dans les deux milieux.

IV.4.1. Comparaison du comportement de HPMBP dans les deux milieux.

De l'ensemble des résultats obtenus par voltampérométrie cyclique pour le ligand HPMBP dans le diméthylformamide et l'acetonitrile nous pouvons dégager les conclusions suivantes :

* La réactivité dans l'AN est plus facile. En effet, la superposition des deux voltampérogrammes cycliques d'oxydoréduction enregistrés pour une solution de HPMBP ($C = 5 \cdot 10^{-4}\text{ M}$) dans $[(\text{AN}, \text{DMF}) + (\text{Bu}_4\text{NPF}_6) 0.1\text{M}]$ à une vitesse de balayage de 100mV/s

(Figure (IV-29)), indique que la diffusion de ce composé dans l'AN est meilleure par rapport à celle dans le DMF (l'intensité des courants des pics dans AN est supérieure que dans le

DMF en plus les pics sont mieux définis). Ceci s'explique par la diffusion différente dans les deux milieux de viscosité relativement différente. Aussi on note que la réduction dans le DMF est plus difficile que dans l'autre solvant. Le comportement en oxydation est l'inverse. Ceci est dû probablement à la basicité différente des deux milieux. Probablement que la protonation du radical anion obtenu en réduction est plus facile dans l'AN. En oxydation le radical cation est plus facilement obtenu dans le DMF.

* Le transfert d'électron s'effectue suivant un processus rapide dans l'AN alors qu'il est lent dans le DMF. Une complication cinétique lente accompagne le transfert de charge de la réduction.

* L'oxydoréduction est régit par la diffusion dans les deux cas.

* Le HPMBP montre un comportement électrochimique similaire dans les deux solvants utilisés en réduction mais pas en oxydation.

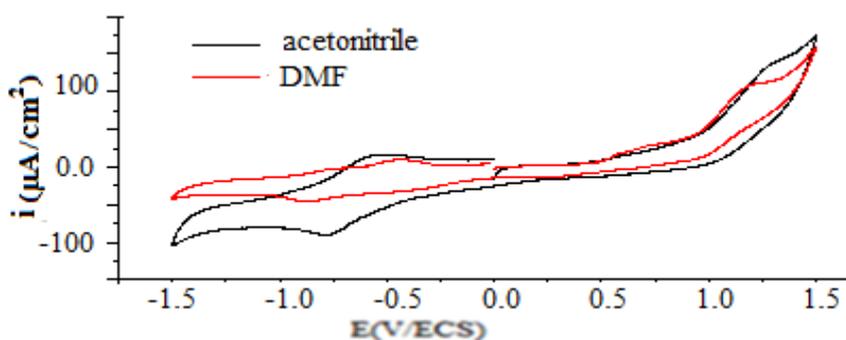


Figure (IV-29): Voltammogrammes cycliques de HPMBP ($5 \cdot 10^{-4}$ M) sur Pt à $v = 100$ mV/s.

IV.4.2. Comparaison du comportement de B_3 dans les deux milieux.

Le voltampérogramme cyclique d'oxydoréduction enregistré pour une solution de B_3 ($C=10^{-3}$ M) et ($C=2 \cdot 10^{-4}$ M dans [(AN, DMF) (Bu_4NPF_6) 0.1M à une vitesse de balayage de 100mV/s (Figure (IV-30)) montre que l'intensité des courants des pics dans AN est plus élevée par rapport à celle dans le DMF. La réactivité du B_3 sur électrode de platine est alors supérieure dans l'AN.

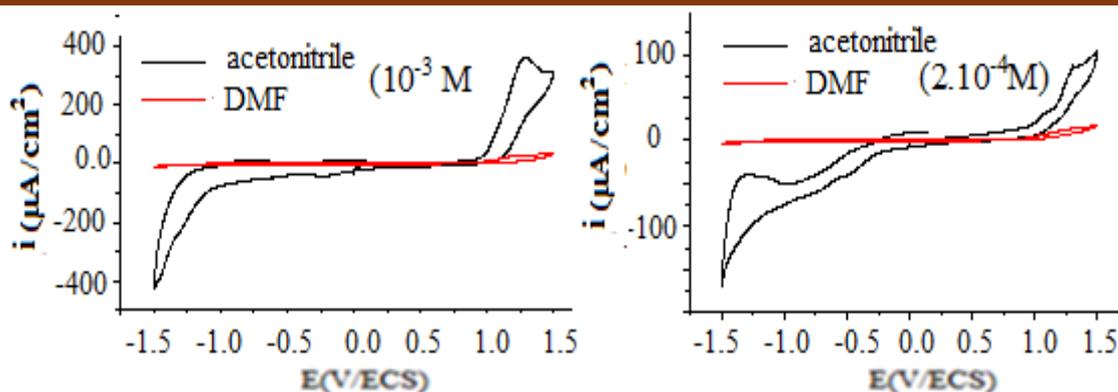


Figure (IV-30): Voltamogrammes cycliques de B_3 (10^{-3} M) et ($2 \cdot 10^{-4}$ M) sur Pt dans [(AN ou DMF) + 0,1 M Bu_4NPF_6] à $v = 100$ mV/s.

Les potentiels de réduction sont plus négatifs dans le DMF. L'oxydation est plus facile dans ce cas. Ceci est relatif à la basicité de ce milieu. Notons que dans l'acetonitrile le pic de réduction du carbonyle n'est pas observé ce qui est en bon accord avec la présence de la base de Schiff B_3 en solution sous la forme iminique. Cette forme est donc plus stable dans les milieux basiques.

IV.4.3. Comparaison de la réactivité du B_4 dans les deux milieux

Les voltampérogrammes cycliques d'oxydoréduction enregistrés pour une solution de B_4 ($C=2 \cdot 10^{-4}$ M) dans AN, DMF en présence de (Bu_4NPF_6) 0.1M à une vitesse de balayage de 100mV/s, est illustré sur la **figure (IV-31)**.

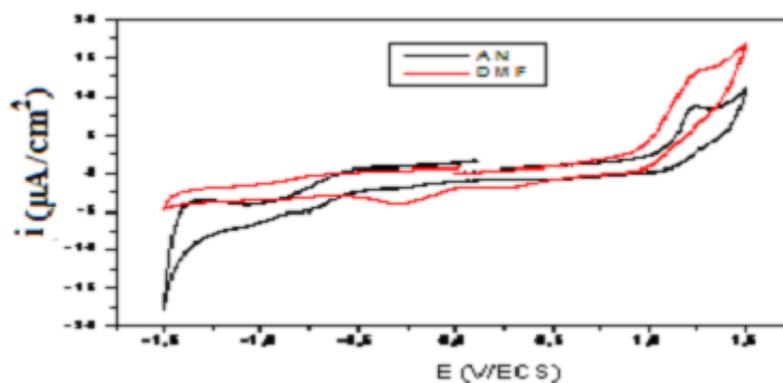


Figure (IV-31): Voltamogrammes cycliques de B_4 ($2 \cdot 10^{-4}$ M) sur Pt dans [(AN ou DMF) + 0,1 M Bu_4NPF_6] à $v = 100$ mV/s.

- Le processus électrochimique d'oxydation est rapide couplé à une complication cinétique dans le DMF et lent dans l'AN.
- La réduction du carbonyle $C=O$ est plus facile dans AN que dans le DMF.
- Le ligand B_4 montre un autre comportement électrochimique dans l'AN

En résumé, l'influence du milieu est marquée. On observe que le comportement diffère d'un milieu à un autre et ceci selon la structure étudiée. En effet, l'oxydoréduction est plus

difficile dans le diméthylformamide que dans l'acétonitrile. Ceci est dû probablement à la basicité différente des deux milieux.

Conclusion

- L'oxydation et la réduction de HPMBP dans le DMF s'effectue en deux étapes régies par la diffusion et les processus électrochimiques sont lents. Une complication cinétique lente accompagne le transfert de charge en réduction. Le site de réduction est le groupement carbonyle alors que celui de l'oxydation est le groupement hydroxyle.
- Quant à l'oxydation de la molécule B₃ dans le DMF elle s'effectue en une seule étape et la réduction en trois étapes. Les transferts de charge sont diffusionnels couplés à une complication. Les pics de réduction peuvent être attribués respectivement à la réduction de la fonction imine et carbonyle. La molécule B₃ est sous forme iminique dans ce milieu.
- La réduction de HPMBP dans AN s'effectue suivant un seul processus rapide régi par la diffusion par contre l'oxydation elle se fait en trois étapes régies par un contrôle diffusionnel rapide.
- Dans l'AN une seule étape en réduction et en oxydation est observée pour le B₃. Le pic de réduction de l'imine est absent ce qui est en bon accord avec la structure. La base de Schiff dans ce cas est probablement sous la forme cetoamine. Cette forme est donc plus stable dans les milieux basiques. Le ligand B₃ montre un comportement électrochimique différent dans les deux solvants utilisés.
- Le ligand B₄ montre un autre comportement électrochimique dans l'AN. En effet, La forme cetoamine prédomine puisque seul le pic de réduction du carbonyle est observé.
- Les composés B₃ et B₄ se comportent de la même manière dans l'acétonitrile mais pas dans le DMF.

En résumé Le HPMBP et les bases de Schiff B₃ et B₄ se comportent différemment dans le même milieu. Un effet de structure sur le comportement électrochimique des composés étudiés est noté.

Références:

- [1] : A. V. Toropchina, V. V. Yanilkin, V. I. Morozov, L. P. Sysoeva, A. I. Movchan, B. I. Buzykin, and G. A. Chmutova, *Rus. J. Electrochem*, 39, (2003) 1181.
- [2]: M.M. Ghoneim, H.S. El-Desoky, S.A. Amer, H.F. Rizk, A.D. Habazy, *Dyes and Pigments* 77 (2008) 493.
- [3]: R.P. Bacil, R.M. Buoro, O.S. Campos, M. A.Ramos, C.G. Sanz, S.H.P. Serrano, *Electrochimica Acta*, 273 (2018) 358.
- [4]: M.M.H. Khalil, M.M. Aboaly et R.M. Ramadan, *Spectrochim. Acta, A.*, 61 (2005) 157.
- [5]: A. Adenier, M.M. Chehimi, I.Gallardo, J. Pinson, N. Vila, *Langmuir*, 20 (2004) 8245.

Chapitre V

*Etude Electrochimique et Théorique du
Pouvoir Inhibiteur*

V.1. Introduction

Afin d'étudier l'action inhibitrice du HPMBP et du B₃ vis-à-vis de la corrosion de l'acier F10 dans une solution simulant l'eau interstitielle du béton armé; nous avons varié deux paramètres: la concentration et la température. L'étude est réalisée par deux méthodes à savoir la polarisation potentiodynamique et la spectroscopie d'impédance électrochimique. Afin de déterminer le mode d'action de ces inhibiteurs organiques, nous avons calculé leurs caractéristiques thermodynamiques du processus d'activation et d'adsorption.

Pour confirmer les résultats électrochimiques une étude théorique par DFT a été réalisée. Les différents paramètres quantiques des dérivés du pyrazolone étudiés ont été déterminés.

V.2. Etude électrochimique de l'inhibition de la corrosion.

Cette étude est consacrée à l'évaluation du pouvoir inhibiteur des dérivés de pyrazolones (HPMBP et B₃) dans le milieu basique simulant l'eau interstitielle du béton (pH = 13.5) en présence des ions chlorures.

V.2. 1. Etude électrochimique de l'inhibition de la corrosion du HPMBP.**V.2.1.1. Résultats de l'impédancemétrie****V.2.1.1.1. Effet de la concentration**

Nous avons étudié l'influence de la concentration de l'inhibiteur sur certains paramètres électrochimiques et sur le mécanisme de protection de l'acier contre la corrosion provoquée par ces ions agressifs.

Les diagrammes de Nyquist obtenus au potentiel de corrosion à différentes concentrations et à température ambiante sont donnés sur la **figure (V-1)**. Le diamètre du demi-cercle obtenu augmente avec l'augmentation de la concentration de HPMBP. On note que le diamètre de la boucle capacitive qui caractérise la résistance de transfert de charge (R_{tc}) de l'acier F10 en présence de 0.8M NaCl est plus grand à une valeur optimale de concentration égale 10^{-4} M. A partir de ces diagrammes, nous avons pu déterminer les valeurs de la résistance de polarisation (R_p) et de la capacité de la double couche (C_{dl}) et par conséquent l'efficacité inhibitrice du composé étudié (**Tableau (V-1)**). L'efficacité inhibitrice est calculée à partir de la résistance de polarisation selon la relation suivante:

$$EI \% = \frac{R_p - R_p^\circ}{R_p} * 100 \quad (V-1)$$

où R_p et R_p° sont respectivement les valeurs des résistances de polarisation en présence et en absence de l'inhibiteur.

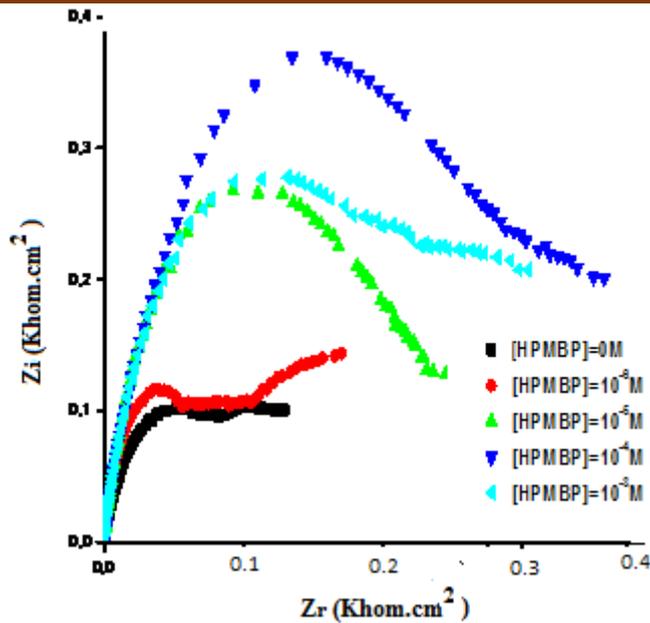


Figure (V-1): Diagrammes de Nyquist de l’acier F10 obtenues en absence et en présence de différentes concentrations en HPMBP.

Tableau (V-1): Paramètres électrochimiques de la corrosion de l’acier F10 obtenues en absence et en présence de différentes concentrations en HPMBP après 30 min d’immersion.

C(M)	R _p (KOhm.cm ²)	C _{dl} (μF/cm ²)	EI %
0	0.41	217.5	-
10 ⁻⁶	0.61	92.74	33
10 ⁻⁵	0.79	90.23	48
10 ⁻⁴	1.18	74.88	65
10 ⁻³	0.82	48.6	50

On note que :

* Une importante augmentation de la résistance de polarisation de 0.41 KOhm.cm² sans inhibiteur jusqu’à 1.18 KOhm.cm² à une concentration de 10⁻⁴M en HPMBP. Ceci indique que HPMBP inhibe la corrosion de l’acier dans les conditions de travail.

* L’efficacité inhibitrice de cet inhibiteur évolue de la même façon que la résistance de polarisation (R_p) et atteint une valeur de 65% pour la concentration optimale de 10⁻⁴M.

* Avec l’addition d’inhibiteur, la capacité de la double couche (C_{dl}) diminue et passe de 217.5 à 48.6 μF/cm² pour 10⁻⁴M en inhibiteur. Cette diminution est associée à l’adsorption du HPMBP sur la surface de l’acier [1]. En effet, plus HPMBP s’adsorbe, plus l’épaisseur du dépôt organique augmente et plus la capacité de la double couche diminue suivant l’expression de la capacité de la double couche présentée dans le modèle d’Helmutz:

$$C_{dl} = \frac{\epsilon_o \epsilon S}{e} \tag{V-2}$$

où e est l'épaisseur du dépôt, S est la surface de l'électrode, ϵ_0 est la permittivité du milieu et ϵ est la constante diélectrique.

Sur la base de ces résultats nous déduisons que le HPMBP est un inhibiteur de la corrosion de l'acier F10 dans le milieu basique simulant l'eau interstitielle du béton (pH = 13.5) en présence des ions chlorures.

V.2.1.1.2. Effet de la température.

L'effet de la température sur la cinétique de la corrosion peut aider à comprendre le mode d'action des inhibiteurs ainsi que les mécanismes mis en jeu lors de cette corrosion. La plupart des réactions chimiques et électrochimiques deviennent plus rapides lorsque la température augmente. Pour cela, nous avons entrepris une étude en évoluant la température entre 20°C et 60°C. Les diagrammes d'impédances électrochimiques de l'acier F10 dans une solution chlorurée 0.8M simulant l'eau interstitielle du béton en absence et en présence de HPMBP à 10^{-4} M sont présentés sur la figure (V-2).

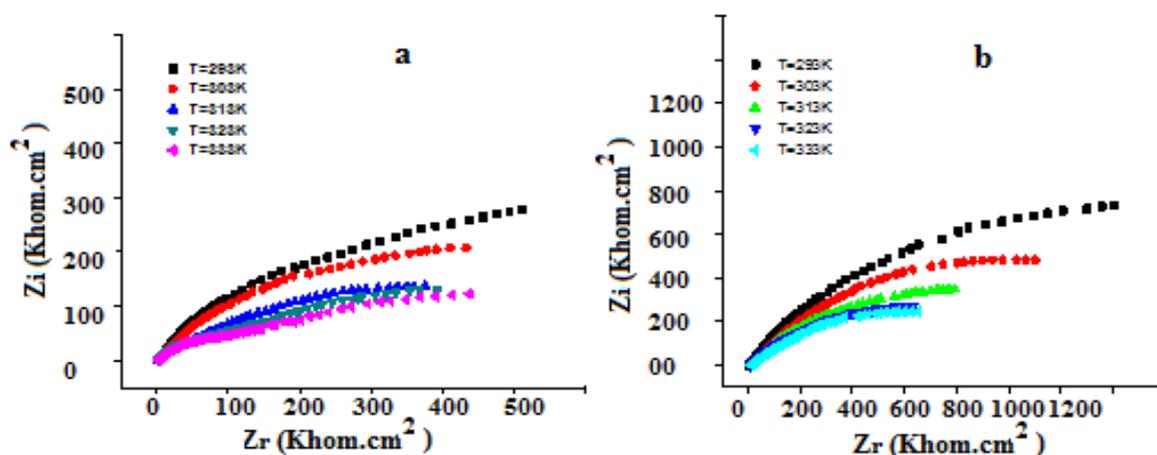


Figure (V-2): Diagrammes de Nyquist de l'acier F10 en fonction de la température (a) en absence et (b) en présence de HPMBP (10^{-4} M).

Les caractéristiques électrochimiques ainsi que EI (%) associés à ces mesures sont regroupées dans le tableau (V-2).

Tableau (V-2): Caractéristiques électrochimiques à différentes températures relatives à l'acier F10 en absence et en présence de HPMBP.

	T(K)	293	303	313	323	333
Sans inhibiteur	$R_p(KOhm.cm^2)$	0.62	0.58	0.5	0.38	0.35
	$C_{dl}(mF/cm^2)$	0.91	1.37	1.43	2.63	3.23
Avec inhibiteur	$R_p(KOhm.cm^2)$	2.20	1.87	1.40	1.19	1.03
	$C_{dl}(mF/cm^2)$	1.14	2.13	3.17	3.34	1.93
	EI (%)	72	69	65	68	66

Les valeurs de la résistance de polarisation (R_p) deviennent moins importantes avec l'augmentation de la température, soit en présence ou en absence de HPMBP et la capacité de

la double couche augmente. Ceci confirme l'action inhibitrice de HPMBP étudié qui décroît avec l'augmentation de la température

La **figure (V-3)** montre que les valeurs de la résistance de polarisation en présence de HPMBP sont plus élevées que celles en son absence à toutes les températures. Ceci confirme que le HPMBP est un bon inhibiteur même à température élevée.

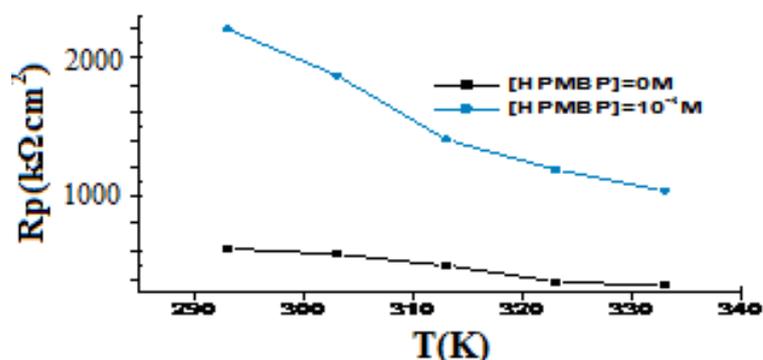


Figure (V-3): Evolution de la résistance de polarisation en fonction de la température.

V.2.1.2. Résultats de la polarisation potentiodynamique.

V.2.1.2.1. Effet de la concentration

L'étude de l'effet de la concentration en HPMBP sur la corrosion de l'acier F10 dans une solution simulant l'eau interstitielle du béton à température ambiante, effectuée après 30 min d'immersion est illustrée sur la **figure (V-4)**.

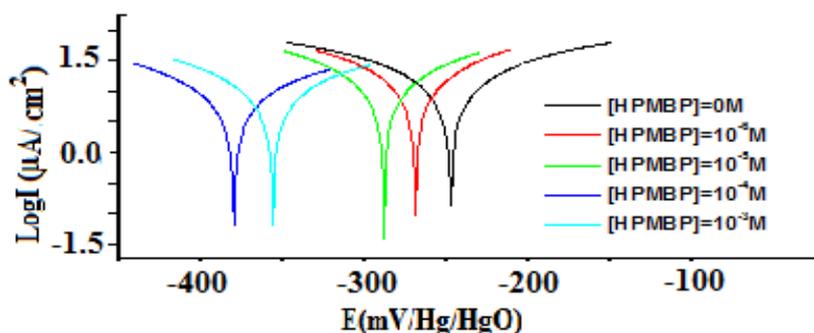


Figure (V-4): Courbes de Tafel de l'acier F10 obtenues en absence et en présence de différentes concentrations en HPMBP.

Le **tableau (V-3)** regroupe l'évolution des caractéristiques électrochimiques (courant de corrosion (i_{corr}), potentiel de corrosion (E_{corr}), les pentes de Tafel cathodiques et anodiques (β_c et β_a) et le taux d'inhibition (EI %)) en fonction de la concentration en HPMBP dans une solution simulant l'eau interstitielle du béton armé après 30 min d'immersion.

Le taux d'inhibition (EI) est calculé par la relation suivante [2]:

$$EI \% = ((i_{\text{corr}} - i_{\text{corr}}^{\text{inh}}) / i_{\text{corr}}) * 100 \quad (\text{V-3})$$

où i_{corr} : densité du courant de corrosion en absence d'inhibiteur.

$i_{\text{corr}}^{\text{inh}}$: densité du courant de corrosion en présence d'inhibiteur.

Tableau (V-3): Caractéristiques électrochimiques relatives à l'acier F10 obtenues en absence et en présence de différentes concentrations en HPMBP.

[HPMBP] (M)	$E_{(i=0)}$ (mV/Hg/HgO)	R_p (KOhm.cm ²)	i_{corr} ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	β_a (mV. Dec ⁻¹)	β_c (mV. Dec ⁻¹)	θ	EI (%)
	-247.6	1.58	19.30	191.2	-193	-	-
10 ⁻⁶	-269.1	1.29	13.70	100	-113.2	0.29	29
10 ⁻⁵	-288.3	1.41	10.34	88.1	-91.6	0.46	46
10⁻⁴	-379.6	2.45	6.02	94.4	-87.7	0.68	68
10 ⁻³	-355.9	2.06	7.63	102.3	-92.2	0.60	60

Nous remarquons qu'en présence de HPMBP:

*La vitesse de corrosion diminue avec l'augmentation de la concentration (**Figure (V-4)**).

* L'ajout de HPMBP déplace les potentiels de corrosion vers des valeurs plus négatives.

* L'efficacité inhibitrice augmente avec l'accroissement de la concentration en inhibiteur et atteint une valeur de 68% à 10⁻⁴M.

* Les valeurs des pentes anodiques et cathodiques sont modifiées en présence de HPMBP.

L'ensemble de ces résultats confirme l'action inhibitrice de HPMBP testé et permet de conclure que ce dernier est un inhibiteur mixte et efficace.

Au vu de l'ensemble des résultats obtenus par les deux méthodes nous concluons que les valeurs des taux d'inhibition obtenues sont proches et confirment l'action inhibitrice de ce composé qui ne peut être expliquée que par son adsorption sur la surface métallique. Ce processus peut s'expliquer par la présence des doublets électroniques libres de l'oxygène et de l'azote de l'inhibiteur qui peuvent engendrer des liaisons avec les sites métalliques Fe²⁺.

L'inhibition de la corrosion des métaux par les composés organiques est expliquée par leur adsorption qui est facteur de la température. Elle peut être due soit à des interactions physiques ou chimiques entre l'inhibiteur et les sites métalliques. On parle alors soit de physisorption ou de chimisorption. Ces processus sont dépendants de la charge du métal, de la nature et de la structure chimique des produits organiques ainsi que du type d'électrolyte.

Un transfert ou un partage d'électrons entre les molécules de l'inhibiteur et les orbitales vacantes «d» de la surface du métal permettent de former des liaisons de coordination avec les orbitales des molécules organiques ayant des liaisons multiples ou des noyaux aromatiques possédant des électrons π .

Le centre actif de la chimisorption des inhibiteurs organiques est pointé sur son groupement fonctionnel. La densité électronique est alors affectée par le type de substituant, ce qui augmente ou diminue l'efficacité inhibitrice de la corrosion.

La connaissance du type d'adsorption et la détermination des grandeurs thermodynamiques caractérisant cette adsorption aide souvent à élucider le mode d'action de l'inhibiteur. Pour cela, la valeur du taux de recouvrement de la surface du métal, par l'inhibiteur adsorbé θ , est définie par la relation suivante:

$$\theta = (i_{\text{corr}}^{\circ} - i_{\text{corr}}) / i_{\text{corr}}^{\circ} \quad (\text{V-4})$$

où i_{corr} et i_{corr}° représentent les densités de courant de l'acier, en absence et en présence d'inhibiteur respectivement.

Les valeurs de taux moyen de recouvrement θ pour différentes concentrations d'inhibiteur obtenus à partir des mesures électrochimiques de polarisation (1mV/s), illustrées au **tableau (V-3)** ont été utilisées pour déterminer l'isotherme correspondant au processus d'adsorption de ce composé.

Durant cette étude, les différentes isothermes : Langmuir, Temkin et Frumkin ont été testés afin de trouver l'isotherme d'adsorption convenable (**Figure (V-5)**).

Selon ces isothermes, θ est relié à la concentration d'inhibiteur (C_{inh}) par les équations suivantes [3]:

$$\theta = b C_{\text{inh}} / 1 + b C_{\text{inh}} \quad (\text{Isotherme de Langmuir}) \quad (\text{V-5})$$

$$\exp(-2 a \theta) = K C_{\text{inh}} \quad (\text{Isotherme de Temkin}) \quad (\text{V-6})$$

$$\theta / 1-\theta = (-2 a \theta) = K C_{\text{inh}} \quad (\text{Isotherme de Frumkin}) \quad (\text{V-7})$$

où:

- a est une constante d'interaction entre les particules adsorbées
- b désigne le coefficient d'adsorption
- K est la constante d'équilibre des processus d'adsorption
- C_{inh} la concentration d'inhibiteur
- θ le taux de recouvrement moyen de la surface métallique.

On observe que la courbe C_{inh}/θ en fonction de la concentration présente une meilleure linéarité ($R^2 = 0.999$) pour l'inhibiteur étudié (**Figure (V-5)**). Ceci confirme que l'adsorption du composé organique étudié sur la surface de l'acier F10 obéit à l'isotherme d'adsorption de Langmuir [4]. Les paramètres thermodynamiques présentés au **tableau (V-4)** caractérisent le processus d'adsorption.

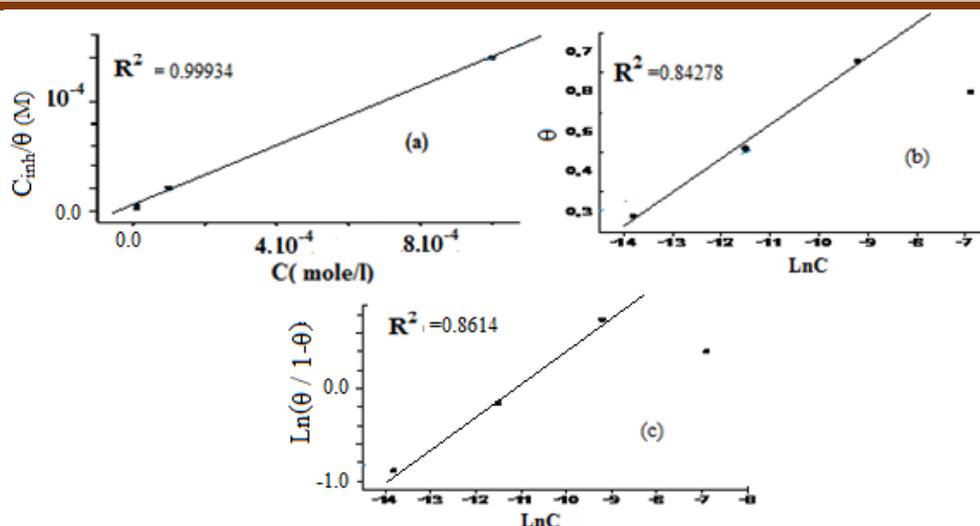


Figure (V-5): Isotherme d’adsorption de (a) **Langmuir**, (b) **Temkinet** (c) **Frumkin** de l’inhibiteur à température ambiante.

La constante d’adsorption K_{ads} est liée à l’énergie libre standard d’adsorption (ΔG°_{ads}) par l’équation suivante [5]:

$$\Delta G^{\circ}_{ads} = -RT \ln(55.5 K_{ads}) \tag{V-8}$$

La valeur 55,5 est la concentration de l’eau en solution (mol/l) [6].

Tableau (V-4): Paramètres thermodynamiques de HPMBP.

K	R ²	ΔG°_{ads} (KJ)
$4.61 \cdot 10^{-6}$	0.99934	-40.37

L’énergie libre (ΔG_{ads}) calculée est égale à -40.37KJ/mol. La valeur négative de l’enthalpie libre d’adsorption indique la spontanéité du processus d’adsorption et la stabilité de la double couche adsorbée sur la surface métallique. Généralement, les valeurs de (ΔG_{ads}) voisines de -20 KJ/mol ou inférieures indiquent une physisorption alors que celles proches de -40 KJ/mol ou supérieures impliquent une chimisorption [7, 8]. La valeur de (ΔG_{ads}) calculée est de l’ordre de -40 KJ/mol d’où la conclusion que ce composé peut être chimisorbé et physisorbé sur la surface métallique.

V.2.1.2.2. Effet de la température.

Les tracés des droites de Tafel à différentes températures (**Figure (V-6)**), nous a permis la détermination des différents paramètres électrochimiques en absence et en présence de 10^{-4} M de HPMBP (**Tableau (V-5)**).

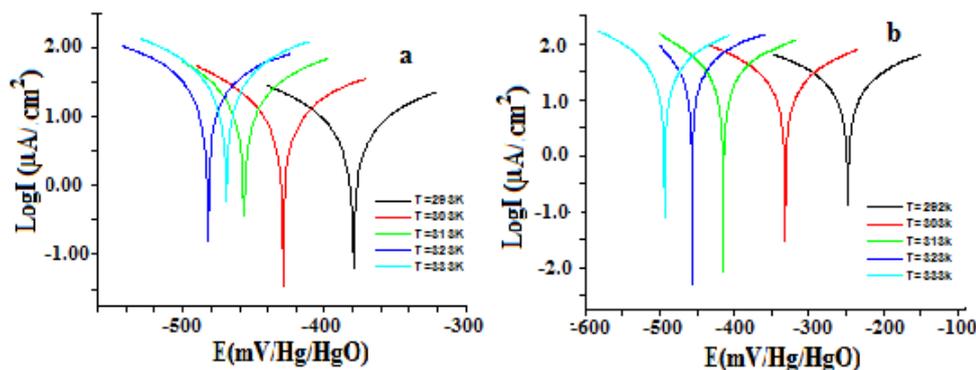


Figure (V-6): Droites de Tafel de l’acier F10 en fonction de la température en absence (a) et en présence (b) de HPMBP.

Tableau (V-5): Paramètres électrochimiques relatives à l’acier F10 dans une solution chlorurée 0.8M simulant l’eau interstitielle du béton en absence et en présence de HPMBP en fonction de la température.

T(K)	C _{inh} M	E _(i=0) mV/Hg/HgO	R _p KOhm.cm ²	i _{corr} µA/cm ²	β _a mV. Dec ⁻¹	β _c mV. Dec ⁻¹	EI %
292	0	-247.6	1.58	19.30	191.2	-193	69
	10 ⁻⁴	-379.6	2.45	6.02	94.4	-87.7	
303	0	-331.5	1.28	21.12	170.9	-154.8	46
	10 ⁻⁴	-429.2	1.44	11.43	116.5	-89.3	
313	0	-414.7	0.82	27.97	159.4	-118.4	28
	10 ⁻⁴	-456.5	0.77	20.11	106.8	-68.7	
323	0	-456.8	0.56	37.16	150.9	-64.5	24
	10 ⁻⁴	-471.3	0.57	28.36	112.6	-48.3	
333	0	-457.7	0.46	59.62	193.3	-70.7	38
	10 ⁻⁴	-469.3	0.46	37.11	109.2	-107	

Les résultats obtenus montrent que:

- L’addition de HPMBP fait diminuer la vitesse de corrosion à chaque température. Ce qui confirme son pouvoir inhibiteur.
- Les densités de courant augmentent avec l’augmentation de la température.
- Le potentiel de corrosion se déplace vers les valeurs plus négatives en présence d’inhibiteur.
- Diminution de taux d’inhibition avec l’augmentation de la température.

Cet effet de la température peut être expliqué par une synergie d’adsorption de HPMBP et des ions chlorures. La cinétique d’adsorption de ces derniers étant affecté par la température s’avère être plus élevée que celle de l’inhibiteur. D’où la conclusion que le HPMBP est physisorbé sur la surface métallique.

Un classement des inhibiteurs reposant sur la comparaison des énergies d’activation obtenues en absence (E_a) et en présence (E_aⁱ) d’inhibiteur est proposé par O. Radovico [9]:

- Les inhibiteurs pour lesquels l’énergie d’activation (E_aⁱ) > (E_a) sont adsorbés sur le

substrat par des liaisons de nature électrostatique (physisorption). Ce type de liaisons (liaisons faibles) sensibles à la température ne permet pas de lutter efficacement contre la corrosion quand la température augmente.

➤ Les inhibiteurs pour lesquels $E_a^i < E_a$ présentent une augmentation du pouvoir protecteur avec la température. Les molécules organiques de l'inhibiteur s'adsorbent alors à la surface métallique par des liaisons fortes (chimisorption). Les inhibiteurs de cette catégorie sont les plus efficaces [10].

➤ Les inhibiteurs pour lesquels $E_a^i = E_a$ ne présentent pas une évolution du pouvoir protecteur avec la température. Très peu de composés appartiennent à cette dernière catégorie.

La dépendance de la vitesse de corrosion avec la température est exprimée par l'équation d'Arrhenius :

$$i_{\text{corr}} = k \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) \tag{V-9}$$

où : E_a est l'énergie d'activation, k = constante.

D'après une formule alternative de l'équation d'Arrhenius, nous pouvons déterminer l'enthalpie et l'entropie selon l'équation suivante [11]:

$$i_{\text{corr}} = RT/Nh \exp(\Delta S_a/R) \exp(-\Delta H_a/RT). \tag{V-10}$$

où:

h : constante de Plank, N : nombre d'Avogadro, ΔS_a : entropie d'activation et

ΔH_a : enthalpie d'activation.

Pour déterminer la nature d'adsorption par laquelle agit l'inhibiteur étudié, nous avons tracé la variation de $\ln i_{\text{corr}} = f(1/T)$ et $\ln i_{\text{corr}}/T = f(1/T)$ (Figure (V-7)).

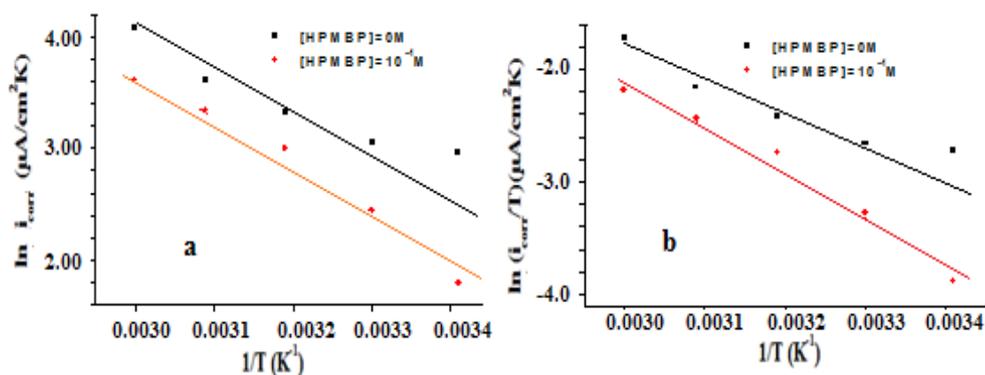


Figure (V-7): $\ln i_{\text{corr}} = f(1/T)$ (a) et $\ln i_{\text{corr}}/T = f(1/T)$ (b) en absence et en présence de HPMBP à une concentration de $10^{-4}M$.

Les résultats trouvés (**Tableau (V-6)**) montrent que l'énergie d'activation en présence est supérieure qu'en absence de HPMBP. Ceci confirme que HPMBP agit principalement par physisorption sur la surface métallique.

Tableau (V-6): Paramètres thermodynamiques pour l'acier F10 en absence et en présence de HPMBP à une concentration de 10^{-4} M.

	E_a (KJ/mol)	ΔS_a (J/mol.K)	ΔH_a (KJ/mol.K)
Sans HPMBP	22.493	-153.122	19.93
Avec HPMBP	36.916	-111.862	34.31

Les valeurs des deux paramètres thermodynamiques d'adsorption ΔS_a et ΔH_a , peuvent fournir des informations sur le mécanisme d'inhibition de corrosion. La valeur de l'enthalpie (34.31KJ/mol) étant positive confirme l'adsorption endothermique de cet inhibiteur [12]. Les valeurs ΔS_a sont moins élevées et négatives traduisent une diminution du désordre qui intervient lors de la formation du complexe activé adsorbée sur la surface métallique [13].

L'ensemble des résultats trouvés par les deux techniques électrochimiques montre que:

- * L'HPMBP est un bon inhibiteur mixte de la corrosion de l'acier F10 en milieu basique, et cela à faible concentration. Son efficacité inhibitrice augmente avec sa concentration et atteint une valeur limite (68%) dès la concentration de 10^{-4} M.
- * Les valeurs de l'efficacité inhibitrice, estimées par les deux méthodes électrochimiques sont en bon accord.
- * L'adsorption de cet inhibiteur à la surface de l'acier provoque un blocage du transfert de charge à la surface de l'électrode.
- * L'inhibiteur agit par adsorption sur la surface métallique selon l'isotherme de Langmuir. Les valeurs de ΔG_{ads}° et de E_a calculées, indiquent que ce composé est principalement physisorbé sur la surface métallique.

V.2.2. Etude électrochimique de l'inhibition de la corrosion du B₃.

V.2.2.1. Résultats de l'impédancemétrie.

V.2.2.1.1. Effet de la concentration.

L'étude de l'action inhibitrice du 4-[(3-hydroxy phenyl amino) phenyl methylene]-5methyl-2phenyl-pyrazol-3-one (B₃) sur la corrosion de l'acier F10 après 30 min d'immersion dans une solution simulant l'eau interstitielle du béton armé en présence et absence de 0.8M NaCl a été effectuée par spectroscopie d'impédance électrochimique dans un domaine de 100kHz à 10mHz à température ambiante (**Figure (V-8)**).

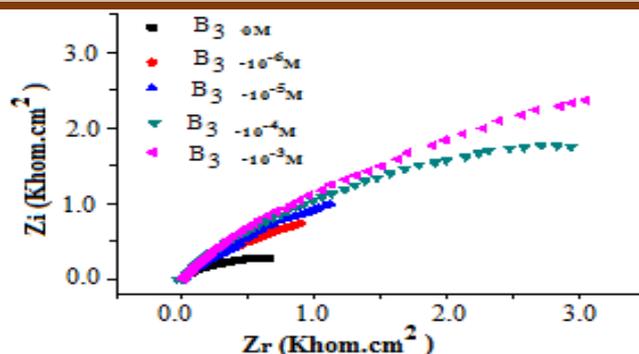


Figure (V-8): Diagrammes de Nyquist de l’acier F10 obtenues en absence et en présence de différentes concentrations B₃.

On remarque que le diamètre du demi-cercle réalisés aux potentiels d’abondant augmente avec l’augmentation de la concentration de B₃. Par conséquent, la résistance de polarisation (R_p) augmente et la capacité de double couche (C_{dl}) diminue (Tableau (V-7)) [14]. Ceci montre l’adsorption du composé B₃ à la surface de l’acier. Le B₃ est alors un inhibiteur de corrosion dans les conditions de travail.

Tableau (V-7): Paramètres électrochimiques en absence et en présence de différentes concentrations de B₃.

C(M)	R _p (KOhm.cm ²)	C _{dl} (mF/cm ²)	EI%
0	1.68	2.36	-
10 ⁻⁶	1.96	1.63	14
10 ⁻⁵	3.38	1.49	50
10 ⁻⁴	5.39	0.86	69
10 ⁻³	6.84	0.74	75

L’efficacité inhibitrice de ce composé augmente avec la concentration de B₃ pour atteindre une valeur maximale de 75 % à 10⁻³M.

V.2.2.1.2. Effet de la température

De la même manière, nous avons réalisé une étude à différentes températures (20°C à 60°C) pour une solution du B₃ à 10⁻³ M (Figure (V-9)).

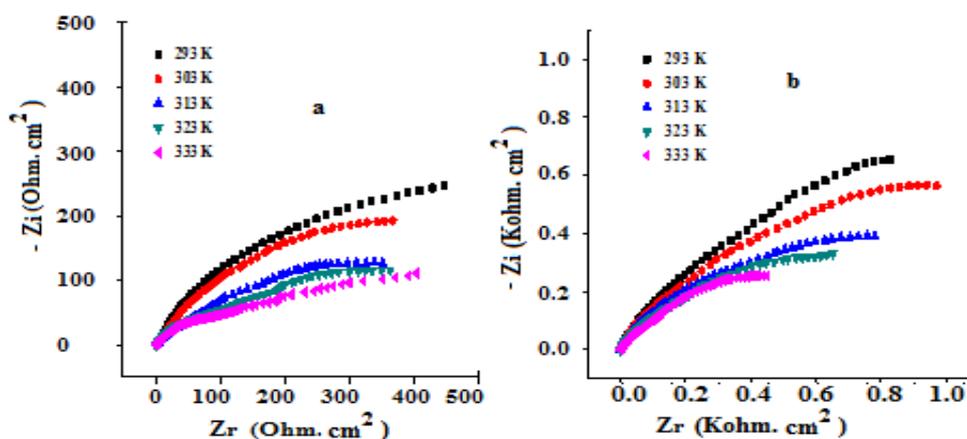


Figure (V-9): Diagrammes de Nyquist (a) en absence et (b) en présence de 10⁻³M du B₃ en fonction de la température.

Les caractéristiques électrochimiques ainsi que le EI (%) associés à ces mesures sont regroupées dans le **tableau (V-8)**.

Tableau (V-8): Caractéristiques électrochimiques en absence et présence du B₃ à différentes températures.

T(K)		293	303	313	323	333
Sans inhibiteur	R _p (KOhm.cm ²)	0.62	0.58	0.5	0.38	0.35
	C _{dl} (mF/cm ²)	0.91	1.37	1.43	2.63	3.23
Avec inhibiteur	R _p (KOhm.cm ²)	1.43	1.37	1.21	0.91	0.58
	C _{dl} (mF/cm ²)	1.4	1.63	2.08	2.19	4.86
	EI (%)	57	58	59	58	39

Nous remarquons une diminution de la résistance de polarisation avec l'accroissement de la température. Les valeurs de la résistance de polarisation en présence d'inhibiteur sont plus élevées que celles en son absence. Ceci confirme l'action inhibitrice du B₃. L'efficacité inhibitrice atteint une valeur maximale de l'ordre de 59% à T = 313K.

V.2.2.2. Résultats de la polarisation potentiodynamique.

V.2.2.2.1. Effet de la concentration.

Pour confirmer ou infirmer les résultats obtenus par impédancemétrie, nous avons réalisé une étude par voltamétrie cyclique. L'effet de la concentration en inhibiteur sur la corrosion de l'acier F10 dans une solution simulant l'eau interstitielle du béton armé en présence de 0.8M NaCl à température ambiante, après 30 min d'immersion est illustré sur la **figure (V-10)**. Les valeurs des densités de courant de corrosion (i_{corr}), des potentiels de corrosion (E_{corr}), des pentes de Tafel cathodiques et anodiques (β_c et β_a) et l'efficacité d'inhibition (EI%) pour les différentes concentrations de B₃ sont reportées dans le **tableau (V-9)**.

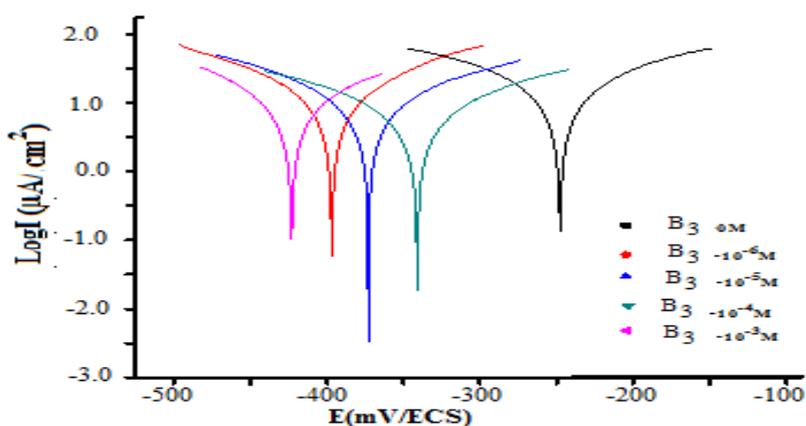


Figure (V-10): Courbes de Tafel obtenues en absence et en présence de différentes concentrations de B₃.

Tableau (V-9): Paramètres électrochimiques et efficacité inhibitrice en absence et en présence de différentes concentrations de B₃.

C (M)	0	10 ⁻⁶	10 ⁻⁵	10 ⁻⁴	10 ⁻³
E _{i=0} (mV/Hg/HgO)	-247.6	-396.7	-372.8	-340.9	-423
i (μA/cm ²)	19.30	13.83	10.86	9.05	7.38
τ _{corr} (μm/an)	225.7	161.8	127	105.9	86.4
R _p (KOhm.cm ²)	1.58	1.86	2.47	3.52	2.12
β _a (mV.Dec ⁻¹)	191.2	136.9	170.2	186.9	100.3
β _c (mV.Dec ⁻¹)	-193	-143.6	-147.3	-195.5	-89.6
θ	-	0.28	0.44	0.53	0.62
EI (%)	-	28	44	53	62

Nous remarquons qu'en présence du B₃:

- Les valeurs du potentiel de corrosion se déplacent négativement et la vitesse de corrosion diminue au fur et à mesure que la concentration de B₃ augmente. Ceci permet de confirmer que le B₃ est un inhibiteur efficace.
- Les pentes de droites de Tafel cathodique et anodique sont modifiées. On peut conclure que B₃ est un inhibiteur mixte.
- L'efficacité inhibitrice augmente avec l'accroissement de la concentration en inhibiteur et atteint une valeur de **62%** à **10⁻³M**.
- Nous constatons qu'il y a un accord entre les valeurs de l'efficacité inhibitrice calculées par impédancemétrie et celles issues des courbes de polarisation.

Les résultats indiquent sans ambiguïté que cette efficacité peut être due à l'adsorption de ce composé sur la surface de l'acier de construction F10. L'adsorption peut s'expliquer par la présence des doublets électroniques libres des deux oxygènes et de l'azote de l'inhibiteur qui peuvent engendrer des liaisons avec les sites métalliques Fe²⁺.

Les taux moyen de recouvrement (θ) ont été utilisés pour déterminer l'isotherme correspondant au processus d'adsorption de ce composé (**Figures (V-11)**).

La courbe C_{inh} / θ en fonction de la concentration est linéaire pour le ligand étudié (**Figure (V-11)(a)**) avec un coefficient de régression élevé. Cela montre que l'adsorption du composé organique B₃ sur la surface de l'acier F10 obéit à l'isotherme d'adsorption de Langmuir.

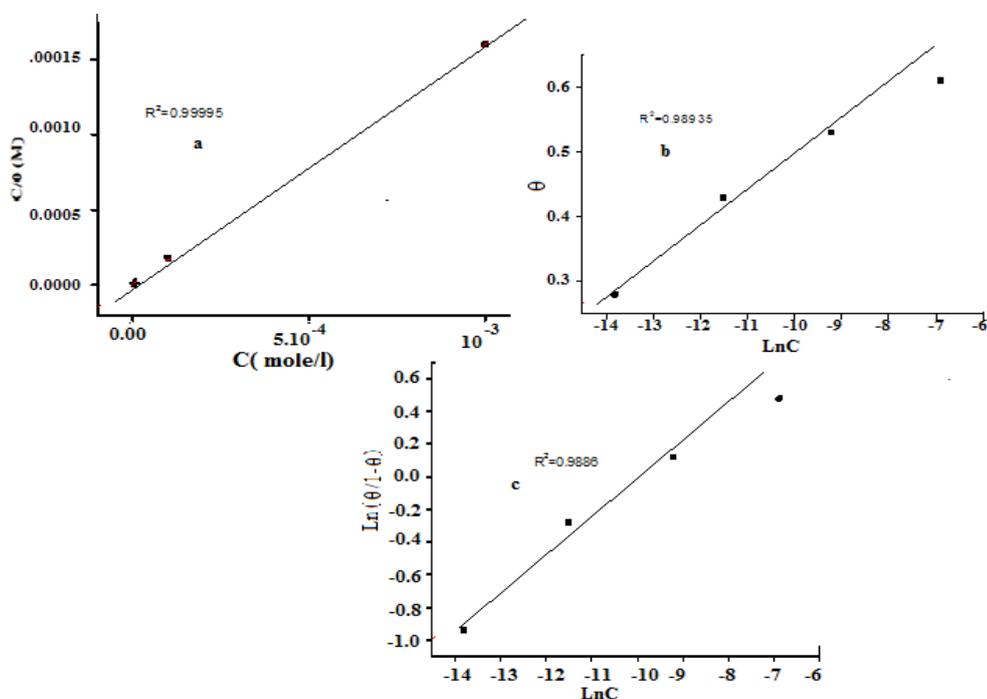


Figure (V-11): Isothermes d'adsorption de Langmuir (a), de Temkin (b) et de Frumkin(c) en absence et en présence de différentes concentrations de B₃ à température ambiante.

La valeur de K_{ads} obtenue à partir de la courbe est $1,04 \cdot 10^5$ confirmant ainsi la stabilité de la couche adsorbée sur la surface métallique. La valeur de ΔG°_{ads} calculée est de -38.56 kJ/mol. Ceci suggère que ce composé peut être chimisorbé et physisorbé sur la surface métallique.

L'adsorption des molécules du ligand pourrait se faire par le biais des doublets d'électrons libre de la structure chimique du ligand et les orbitales « d » vacantes du métal.

V.2.2.2.2. Effet de la température.

Les tracés des droites de Tafel obtenues dans un domaine de potentiel allant de - 600 à 200mV/Hg/HgO pour différentes températures (**Figure (V-12)**), nous a permis la détermination des paramètres électrochimiques en absence et en présence de 10^{-3} M du ligand B₃ regroupées dans le **tableau (V-10)**.

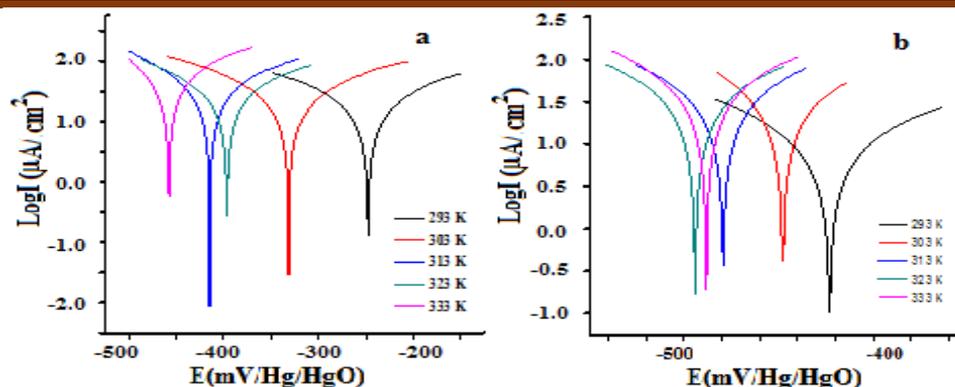


Figure (V-12): Droites de Tafel de l'acier F10 (a) en absence et (b) en présence de $10^{-3}M$ du ligand B_3 en fonction de la température.

Tableau (V-10): Paramètres électrochimiques en absence et en présence de $10^{-3}M$ du B_3 en fonction de la température.

Sans inhibiteur		T(K)	293	303	313	323	333
	E_{corr} (mV)		-247.6	-331.5	-414.7	-456.8	-457.7
	i_{corr} ($\mu A.cm^{-2}$)		19.30	29.30	32.16	37.16	59.62
	R_p (KOhm.cm ²)		1.58	1.28	0.82	0.56	0.46
	β_a (mV. Dec ⁻¹)		191.2	236.2	171.9	150.9	193.3
	β_c (mV. Dec ⁻¹)		-193	-207.8	-105.2	-64.5	-70.7
	τ_{corr} ($\mu m/an$)		225.7	342.6	376.1	434.7	697.3
Avec inhibiteur							
	E_{corr} (mV)		-423	-447.6	-479.4	-494.9	-488.3
	i_{corr} ($\mu A.cm^{-2}$)		7.38	14.69	20.33	23.55	33.34
	R_p (KOhm.cm ²)		0.92	0.59	0.55	0.56	0.44
	β_a (mV. Dec ⁻¹)		100.3	54.9	69.2	82.4	94.4
	β_c (mV. Dec ⁻¹)		-89.6	-49.2	-70.7	-81.7	-85.2
	τ_{corr} ($\mu m/an$)		86.4	171.8	237.2	275.4	390
	EI (%)		62	49	37	36	44

Les résultats obtenus montrent que:

- Les densités de courant augmentent avec l'augmentation de la température.
- Le potentiel de corrosion se déplace vers les valeurs négatives en présence d'inhibiteur.
- Le taux d'inhibition est dépendant de la température. Il diminue lorsque la température augmente.

Les résultats trouvés en exploitant les courbes de polarisation de l'acier F10 en absence et en présence du ligand à 10^{-3} M à différentes températures montrent que l'addition du ligand B₃ fait diminuer la vitesse de corrosion même à température élevée. Ceci confirme l'efficacité inhibitrice de la base de Schiff étudiée. La variation de $\ln i_{\text{corr}}$ et de $\ln (i/T)$ en fonction de l'inverse de la température sont linéaires soit en absence ou en présence d'inhibiteur (**Figure (V-13)**).

A partir de ces courbes nous déterminons l'énergie d'activation, l'enthalpie et l'entropie. Les résultats trouvés (**Tableau (V-11)**) montrent que l'énergie d'activation en présence de B₃ est supérieure qu'à celle en son absence. Ceci confirme que ce composé agit principalement par physisorption sur la surface métallique.

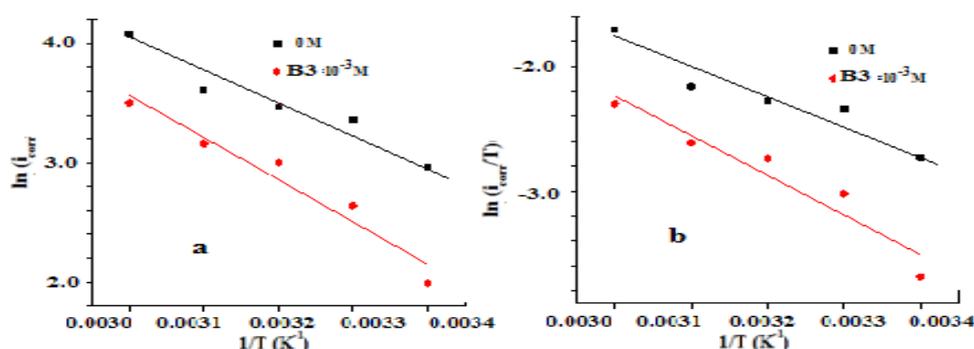


Figure (V-13): $\ln i_{\text{corr}} = f(1/T)$ et $\ln (i/T) = f(1/T)$ en absence et en présence de 10^{-3} M de B₃.

Tableau (V-11): Paramètres thermodynamiques relatifs à l'adsorption.

Paramètres	E_a (KJ/mol)	ΔH_a (KJ/mol)	ΔS_a (J/mol)
Sans inhibiteur	20.69	18.21	-0.10
Avec inhibiteur	29.42	24.12	-0.14

On remarque que l'enthalpie d'adsorption ΔH_a est positive ce qui confirme que l'adsorption est une réaction endothermique. D'après la valeur de l'entropie ΔS_a qui est négative, on peut dire que la surface présente peu de désordre.

V.3. Etude théorique par DFT.

V.3.1. Introduction.

La méthode de la théorie de densité fonctionnelle (DFT) est largement utilisée [15-21]. Elle permet de déterminer les grandeurs énergétiques telles que les énergies des orbitales frontières (E_{HOMO} et E_{LUMO}) correspondant respectivement à l'énergie de l'orbitale moléculaire la plus haute occupée (HOMO) et la plus basse occupée, le gap énergétique ($\Delta E = E_{\text{LUMO}} - E_{\text{HOMO}}$), le moment dipolaire (μ), l'électronégativité (χ), la dureté absolue (η), la

mollesse (σ), le potentiel chimique (P_i) et les densités de charges de Mulliken afin de renseigner sur la réactivité des composés organiques. Avec ces paramètres quantiques, on peut étudier, établir ou justifier le mode d'action des substances chimiques par la détermination des zones électroniques qui limitent les sites électrophiles et nucléophiles intervenant lors d'interactions chimiques entre deux espèces réactives ou une espèce chimique et un substrat métallique. En corrosion, elle permet de confirmer le mécanisme d'inhibition des composés examinés et de définir leurs sites d'action sur un métal immergé dans un milieu corrosif.

Dans cette partie d'étude, les géométries des structures des molécules dérivées de pyrazolone étudiées ont été optimisées et les paramètres quantiques ont été déterminés en utilisant la méthode DFT au niveau B3LYP avec la base 6-31G (d,p) et le logiciel GAUSSIAN 05 [22, 23].

Selon le théorème de Koopman [24], le potentiel d'ionisation (I) et l'affinité électronique (A) des inhibiteurs sont calculés avec les équations suivantes :

$$\chi = (I + A)/2 \quad (\text{V-11})$$

$$\eta = (I - A)/2 \quad (\text{V-12})$$

avec: $I = -E_{\text{HOMO}} \quad (\text{V-13})$

$$A = -E_{\text{LUMO}} \quad (\text{V-14})$$

La mollesse globale (σ), qui décrit la capacité d'un atome ou d'un groupe d'atomes de recevoir les électrons [25] est estimée par l'équation:

$$\sigma = 1/\eta \quad (\text{V-15})$$

Le nombre d'électrons transférés (ΔN) est donné par:

$$\Delta N = (\chi_{\text{Fe}} - \chi_{\text{Inh}})/2 (\eta_{\text{Fe}} + \eta_{\text{Inh}}) \quad (\text{V-16})$$

où χ_{Fe} et χ_{Inh} sont les électronégativités absolues du fer et de l'inhibiteur et η_{Fe} et η_{Inh} sont les duretés absolues du fer et de l'inhibiteur respectivement. Les valeurs théoriques de l'électronégativité (χ) du fer ($7.0\text{eV}\cdot\text{mol}^{-1}$) et celle de la dureté (η) ($0\text{eV}\cdot\text{mol}^{-1}$) sont utilisées dans la littérature [26, 27].

L'indice d'électrophilie (ω) est obtenu par l'équation suivante:

$$\omega = \chi^2/2\eta \quad (\text{V-17})$$

Théoriquement, les paramètres quantiques tels que E_{HOMO} et E_{LUMO} , η et μ affectent notamment la tendance d'une molécule à donner ou accepter des électrons [28]. Ainsi en corrosion, la vitesse d'inhibition est fonction d' E_{HOMO} qui est souvent liée au pouvoir donneur d'électrons d'une molécule. L'adsorption à la surface du métal est due à des interactions donneur-accepteur entre les électrons π de la molécule inhibitrice et les orbitales d vides des

atomes superficiels du métal. Le donneur d'électrons (molécule ayant une E_{HOMO} élevée) interagit avec un accepteur approprié qui a une faible E_{LUMO} . L'adsorption de l'inhibiteur à la surface du métal est facilitée lorsque les valeurs d' E_{HOMO} sont élevées. Par conséquent, l'efficacité inhibitrice est accrue suite à l'influence du processus de transfert de charge à travers la couche adsorbée. Il est connu aussi qu' E_{LUMO} d'une molécule étant associée à son pouvoir accepteur d'électrons implique que plus cette énergie est faible plus la probabilité d'accepter des électrons par la molécule est grande. Le ΔE est l'énergie minimum nécessaire pour exciter un électron dans une molécule. Il affecte la puissance de l'adsorption de la molécule inhibitrice sur la zone métallique. Plus l'énergie de ce paramètre est faible plus l'efficacité inhibitrice est élevée. Le complexe formé sur la surface métallique est très stable. Un large gap d'énergie caractérise une molécule dure (η élevée) et un petit distingue une molécule molle (σ élevée). Il est difficile pour les molécules dures de donner des électrons à un accepteur. De ce fait, leur réactivité est inférieure à celle des molécules molles. L'adsorption pourrait se produire à la partie de la molécule où σ a la valeur la plus élevée [29]. Généralement, la valeur de ω affecte aussi l'efficacité d'inhibition. Cette dernière augmente avec la diminution de la valeur de ω . Selon Lukovits [30], l'efficacité d'inhibition et la chimisorption augmentent avec l'élévation de la capacité de transfert d'électrons à la surface du métal. Ceci montre que les forces de liaison de l'inhibiteur au fer sont fortes. Comme mentionné dans la littérature, la chimisorption des molécules inhibitrices fournit une inhibition de la corrosion plus élevée par rapport à la physisorption où les liaisons sont faibles. D'autre part, les valeurs de l'électronégativité sont déterminantes. Les valeurs élevées de ce paramètre quantique sont favorables pour une inhibition élevée. La capacité inhibitrice d'une molécule est liée aussi au moment dipolaire (μ) [28]. La valeur élevée de μ peut augmenter l'adsorption. Par conséquent, ce phénomène peut être considéré comme un processus de quasi-substitution entre les molécules inhibitrices dans la phase aqueuse et les molécules d'eau pré-adsorbées sur la surface d'acier F10 suite à la désorption des molécules d'eau. Ainsi, la protection de l'acier peut se produire.

V.3.2. Etude théorique par DFT du HPMBP et des bases de Schiff dérivées de pyrazolones.

Un calcul quantique a été effectué dans l'objectif de confirmer ou infirmer les résultats expérimentaux obtenus à partir des techniques électrochimiques. Nous avons déterminé par DFT les propriétés électroniques des structures moléculaires des dérivés de pyrazolones ainsi que leurs structures optimisées, les densités des charges de Mulliken et les distributions des

densités électroniques de l'orbitale moléculaire frontière (HOMO et LUMO). Afin de trouver les sites actifs responsables aux attaques électrophiles et nucléophiles, nous avons choisi d'utiliser le potentiel électrostatique moléculaire comme descripteur utile.

V.3.2.1. Étude chimique quantique et mécanisme d'action du HPMBP.

V.3.2.1.1. Paramètres quantiques et structure optimisée de HPMBP.

Les paramètres chimiques quantiques évalués pour la structure HPMBP neutre dans la phase gazeuse sont regroupés au **tableau (V-12)**. L'examen de ces données montre que la valeur élevée de $E_{\text{HOMO}} = -6.13\text{eV}$ du composé étudié révèle une efficacité d'inhibition élevée [28]. La faible valeur de $E_{\text{LUMO}} = -1.36\text{eV}$ indique la facilité de réception des électrons par l'orbitale d vacante du métal. Par conséquent, des liaisons covalentes entre le HPMBP et le métal se forment [16, 28, 30]. La faible valeur de l'écart d'énergie ($\Delta E_{\text{gap}} = 4.77\text{eV}$) confirme la réactivité de la molécule HPMBP. Ces résultats sont en bon accord avec un effet inhibiteur de HPMBP vis-à-vis de la corrosion de l'acier [16-21]. Une valeur élevée d' E_{HOMO} et faible de ΔE indiquent une forte chimisorption et un comportement d'inhibition élevé.

Tableau (V-12): Paramètres chimiques quantiques calculés pour HPMBP étudié dans la phase gazeuse obtenus par DFT en utilisant B3LYP/6-31G (dp).

Paramètres quantiques	Phase gazeuse
$E_{\text{tot}}(\text{eV})$	-24931
$E_{\text{Homo}}(\text{eV})$	-6.13
$E_{\text{Lumo}}(\text{eV})$	-1.36
$\Delta E_{\text{GAP}}(\text{eV})$	4.77
$\mu(\text{Debye})$	3.57
$\eta(\text{eV})$	2.39
$\sigma(\text{eV}^{-1})$	0.42
$\chi(\text{eV})$	3.75
$\omega(\text{eV})$	2.94
ΔN	0.68

Lorsque la valeur de ΔE est faible, les électrons enlevés de l'orbitale HOMO ont besoin d'une petite énergie. Ceci confirmant les résultats expérimentaux obtenus par électrochimie sont également en accord avec la valeur obtenue de $\Delta N = 0.68$ calculée en utilisant l'équation (V-16) [16, 31, 32]. Selon Lukovits [30], vu que le nombre d'électrons transférés (ΔN) est inférieur à 3.6 et positif, ceci confirme l'efficacité d'inhibition et l'adsorption chimique de ce dérivé de pyrazolone qui donne des électrons au fer pour engendrer des liaisons de coordination et entraîner par conséquent la formation de couches inhibitrices stables adsorbées limitant la corrosion.

MEP indiquent la région active électrophile (régions chargées négativement) alors que les zones actives nucléophiles (régions positives) sont colorées en bleu et bleu clair.

On remarque que les sites électrophiles (plus riches en électrons) sont situés sur les hétéroatomes (azote et oxygène) et les doubles liaisons conjuguées (**Figure (V-15)**). Ils sont localisés au centre de la molécule autour des atomes d'oxygène (O2 et O8) et d'azote (N5 et N6). Ces atomes donnent des réactions nucléophiles dans le processus d'inhibition de la corrosion. Les sites positifs sont situés autour les atomes d'hydrogène.

V.3.2.1.3.Charges de Mulliken de HPMBP.

Les charges atomiques de Mulliken calculées pour le HPMBP (**Figure (V-16)**) montrent que les atomes O2, O8, N5 et N6 sont les plus négatives. Ainsi, ils peuvent engendrer des liaisons de coordination entre leurs doublets libre d'électrons et les orbitales d de la surface du fer [36]. Par conséquent, le HPMBP s'adsorbe et entraîne le processus d'inhibition.

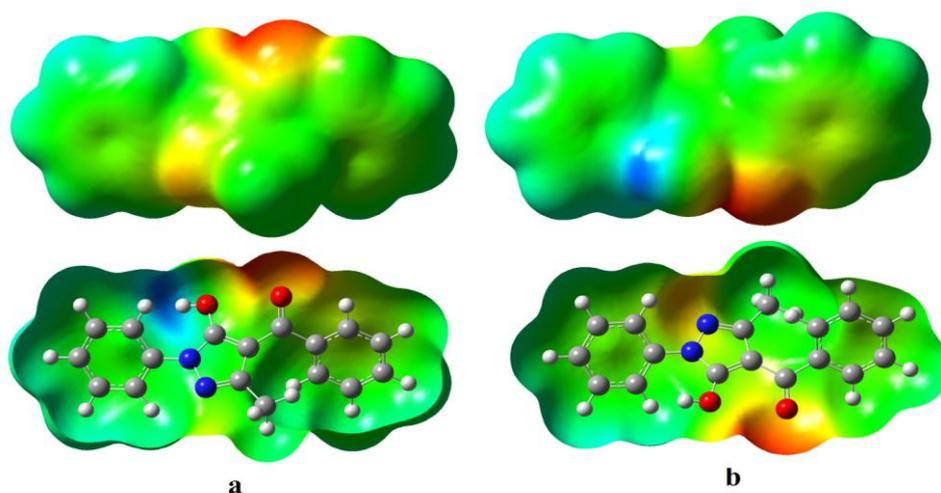
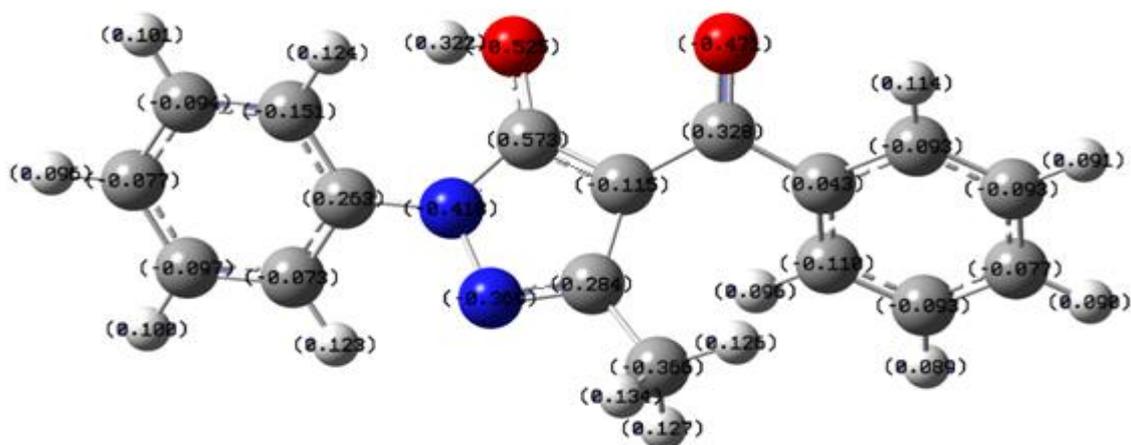


Figure (V-15): Cartographie MEP de HPMBP (a) Vue de face et (b) Vue arrière.



V.3.2.2. Étude quantique et mécanisme d'action des bases de Schiff dérivées de HPMBP.

V.3.2.2.1. Paramètres quantiques et structures optimisées de B₃, B₆, B₄ et B₂.

Les paramètres chimiques quantiques évalués pour les bases de Schiff dérivées de pyrazolone dans la phase gazeuse sont regroupés au **tableau (V-13)**.

Tableau (V-13): Paramètres chimiques quantiques calculés pour les bases de Schiff étudiées dans la phase gazeuse obtenus par DFT en utilisant B3LYP/6-31G (dp).

	B ₃	B ₆	B ₄	B ₂
E _{tot} (eV)	-32725	-32725	-30678	-36906
E _{HOMO} (eV)	-5.26	-5.15	-5.29	-5.34
E _{LUMO} (eV)	-1.70	-1.48	-1.73	-1.86
ΔE _{gap} (eV)	3.56	3.67	3.56	3.48
μ(Debye)	6.69	7.61	6.08	5.40
η(eV)	1.78	1.84	1.78	1.74
σ(eV ⁻¹)	0.56	0.54	0.56	0.57
χ(eV)	3.48	3.32	3.51	3.60
ω(eV)	3.40	2.99	3.46	3.72
ΔN	0.99	0.93	0.98	0.97

Il ressort que ces molécules ont une bonne efficacité inhibitrice vis-à-vis de la corrosion de l'acier (forte valeur d'E_{HOMO} et faible valeur d'E_{LUMO}) [28]. Leur réactivité, leur adsorption sur les sites de l'acier sont mises en évidence respectivement par la faible valeur de l'écart d'énergie (ΔE_{gap}) et la valeur de ΔN < 3.6 selon Lukovits [30]. Aussi la valeur de μ étant élevée comparée à celle de l'eau, la valeur de ω de ces bases de Schiff dérivées de pyrazolone, considérée comme faible, la petite valeur de la dureté globale et la valeur élevée de la mollesse (**Tableau (V-13)**), corroborent avec cette conclusion [16, 28, 30-34]. Une facilité de réception des électrons par l'orbitale d vacante du métal est mise en évidence [16, 29, 30] : faible valeur de l'électronégativité des molécules inhibitrices inférieures à celle du fer. Ce résultat est expliqué par l'électronégativité élevée des atomes d'azote du noyau pyrazolone et de l'imine ainsi qu'à l'existence d'atome d'oxygène plus électronégatif dans le groupe carbonyle et hydroxyle. On conclue que la base de Schiff B₆ présente des paramètres quantiques favorables pour qu'elle soit meilleur inhibiteur que B₃ que B₄, B₂ et HPMBP. Un effet de position de l'hydroxyle sur le phényle de l'imine est noté. La position orto est plus favorable pour l'adsorption que la position méta. En outre, il ressort aussi que le type de groupement lié à l'azomethine affecte la réactivité de ces molécules et par conséquent leur pouvoir inhibiteur. En effet, la base de Schiff formée avec la 1-aminophenol ou 3-aminophenol est plus réactive que son homologue avec l'aniline que celle avec l'hydroxy

naphтол amine. Ces dernières sont plus apte à inhiber la corrosion de l'acier F10 que le HPMBP.

Les **figures (V-17) et (V-18)** illustrent les structures optimisées et les distributions des charges des densités des orbitales moléculaires frontières HOMO et LUMO des molécules étudiées à l'état neutre en phase gazeuse respectivement. On constate clairement que la distribution de l'énergie HOMO de ces molécules sont principalement répartie sur le groupe pyrazolone et une partie de l'aminophenol alors que celle de LUMO, elle est étalée sur tous les groupements sauf le phényle du HPMBP [16, 32, 35, 36].

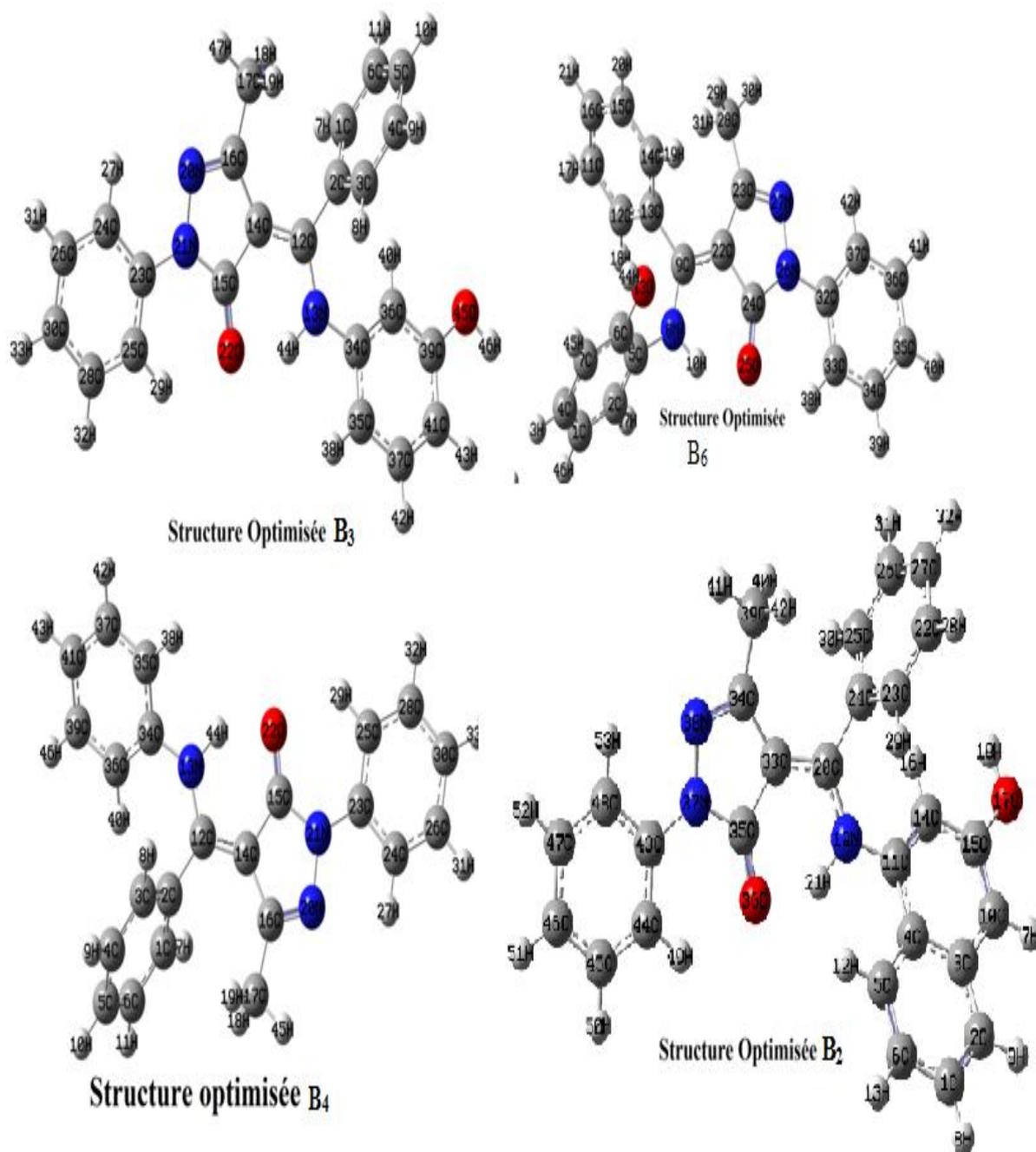


Figure (V-17): Structures optimisées de B₃, B₆, B₄ et B₂ donnée par B3LYP / 6-31G (dp).

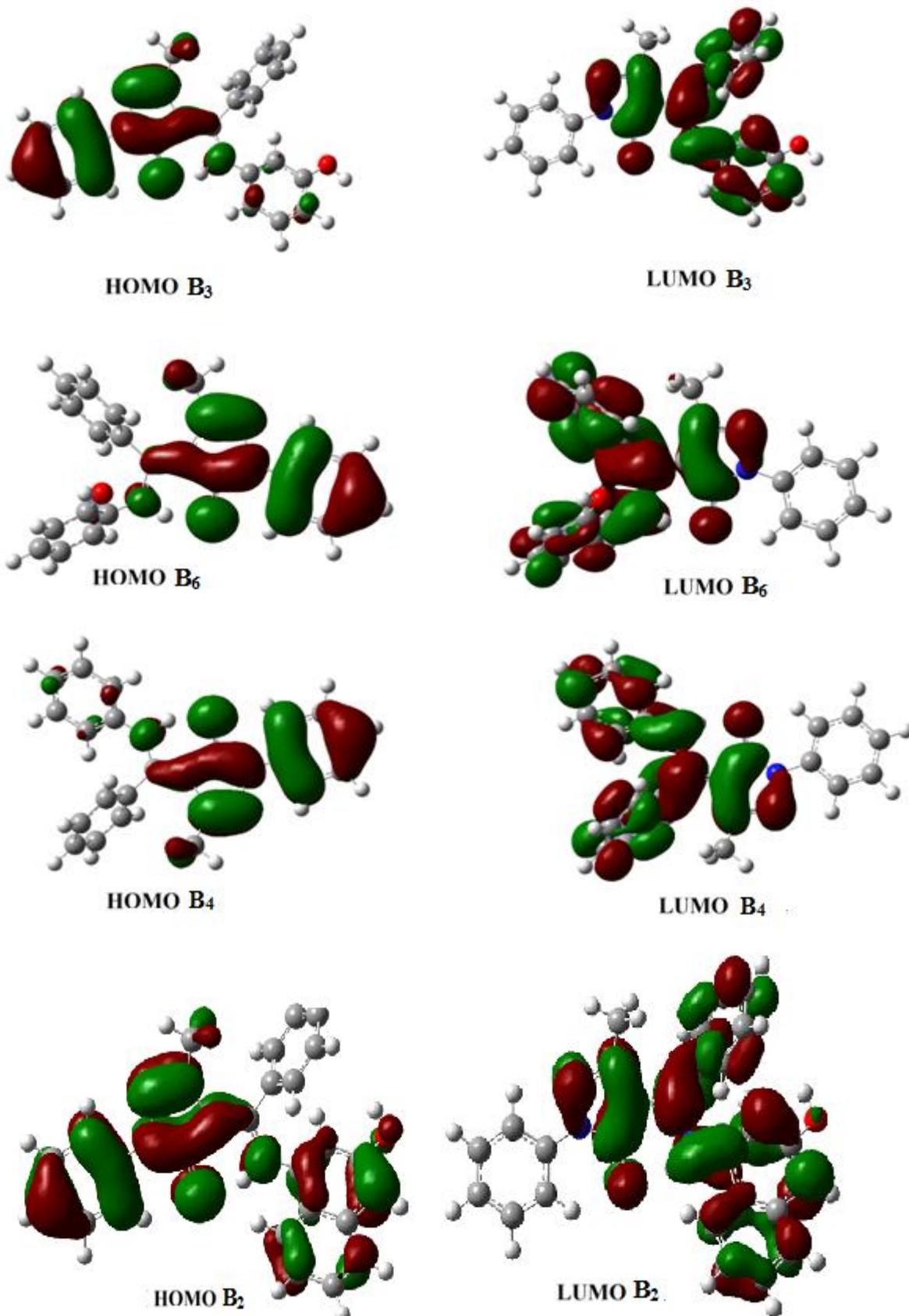


Figure (V-18): Distribution de la densité de l'orbitale moléculaire à la frontière (HOMO et LUMO) de B₃, B₆, B₄, B₂ donnée par B3LYP / 6-31G (dp).

V.3.2.2.2. Potentiel électrostatique moléculaire (MEP) de B₃, B₆, B₄ et B₂.

La figure (V-19) montre clairement que les régions les plus riches en électrons sont principalement localisées autour des hétéroatomes d'électronégativité élevée et des doubles liaisons conjuguées. Pour le B₃, les sites actifs électrophiles sont autour des atomes d'oxygène (O22 et O45), d'azote (N13, N20 et N21) et sur le phényle lié à l'azote N21 ainsi que sur la double liaison de la 3-aminophenol proche de l'hydroxyle. Concernant la base de Schiff B₆ différente de cette dernière par la position de l'hydroxyle, les sites actifs électrophiles sont l'atome d'oxygène et les deux atomes d'azote (O25, N26, N27 et N8) et les électrons p des doubles liaisons conjuguées du phényle lié à l'azote N26. Alors que pour la base avec l'aniline, ces régions sont situées autour de l'atome d'oxygène (O22), les deux atomes d'azotes (N20 et N21) et les électrons p des doubles liaisons conjuguées du groupement phényle lié à l'atome d'azote du pyrazolone (N21). Enfin pour le B₂, les sites actifs électrophiles sont localisés sur les atomes d'oxygène (O17 et O36), sur les atomes d'azotes (N37 et N38) et sur les électrons p du phényle lié à N37.

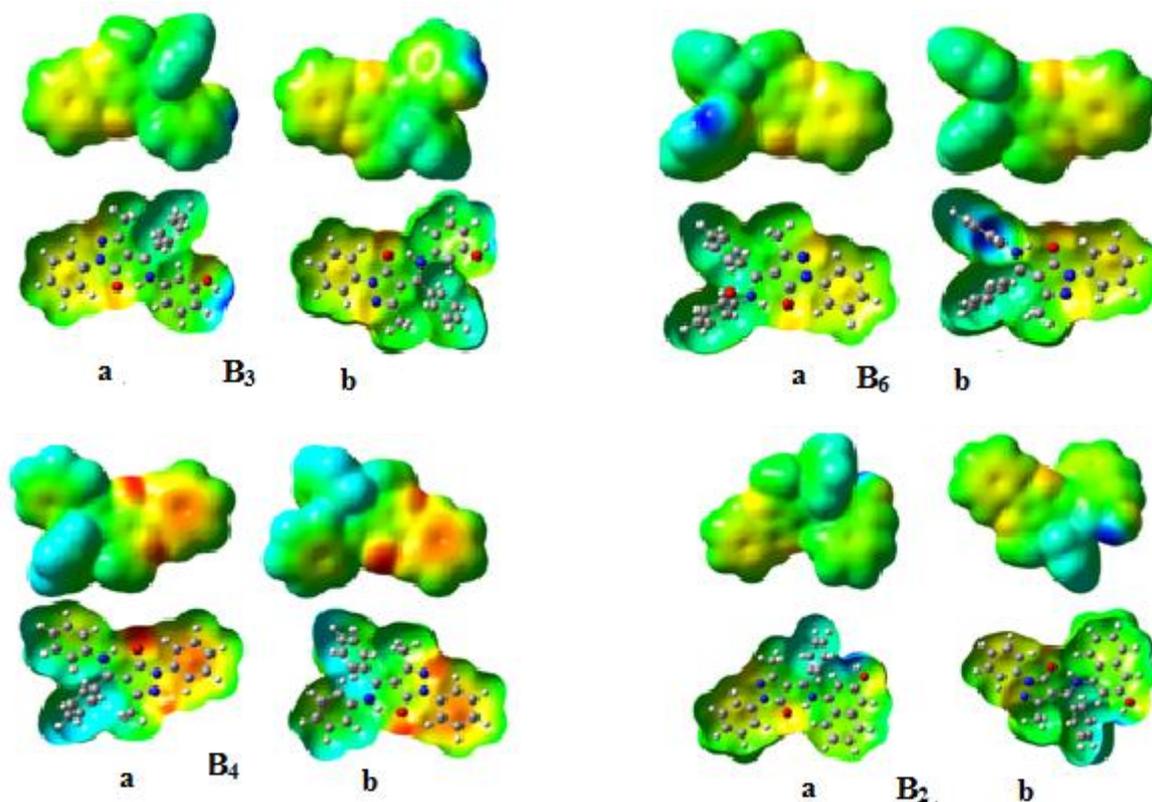


Figure (V-19): Cartographie MEP de B₃, B₆, B₄, B₂ (a) Vue de face et (b) Vue arrière.

Notons que les sites correspondant au HPMBP sont localisés sur les atomes O2, O8, N5 et N6. Les électrons p des doubles liaisons conjuguées du groupement phényle lié à

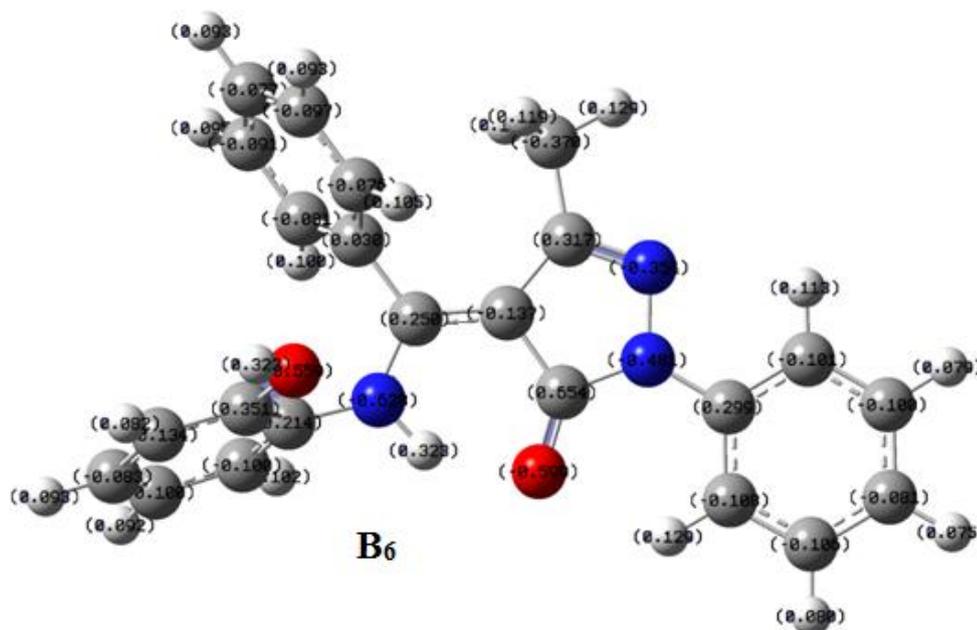
l'atome d'azote du pyrazolone ne sont pas des sites de coordination. Ce qui est le cas contraire pour les bases de Schiff B₃, B₆, B₄ et B₂ qui en découlent.

V.3.2.2.3. Charges de Mulliken de B₃, B₆, B₄ et B₂.

Les charges atomiques de Mulliken calculées pour le B₃, B₆, B₄ et B₂ (**Figure (V-20)**) montrent que les atomes d'oxygène et d'azote sont les plus négatifs. Ces sites engendrent des réactions nucléophiles dans le processus d'inhibition de la corrosion. Les molécules étudiées peuvent donner des liaisons de coordination entre les doublets libre d'électrons de ces atomes et les orbitales d de la surface du fer [36]. Par conséquent, elles s'adsorbent et entraînent le processus d'inhibition.

Conclusion.

La fonction imine augmente la réactivité et la possibilité d'adsorption de ces composés sur les sites de l'acier. Les composés B₃, B₆, B₄ et B₂ peuvent montrer des pouvoirs inhibiteurs de corrosion meilleurs comparés au précurseur HPMBP. La base de Schiff B₃ a plus de site coordinant que le HPMBP et de ce fait cette molécule est plus inhibitrice que son précurseur le HPMBP. Ceci est en bon accord avec les résultats de l'étude électrochimique.



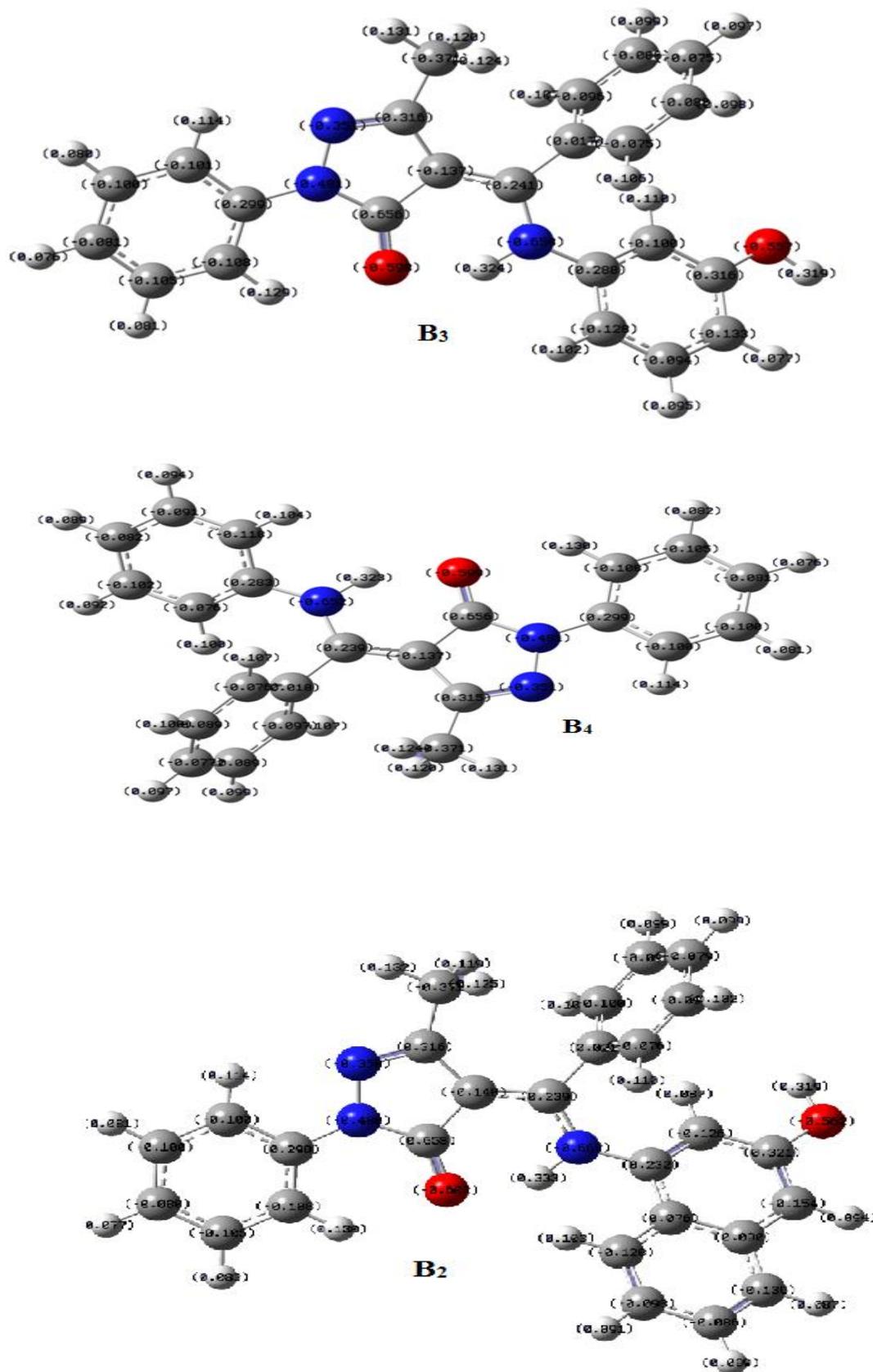


Figure (V-20): Densités des charges de Mulliken de B₃, B₆, B₄, B₂ donnée par B3LYP / 6-31G (dp).

Références:

- [1]: J. Louis Crolet; Hermes Science Publications, (2002).
- [2]: M. Behpour, S.M. Ghoreishi, M. Salavati-Niasari; Mater. Chem. Phys. 107 (2008) 153.
- [3]: M. Bartos, N. Hacherman, J. Electrochem. Soc., 139 (1992) 3428.
- [4]: H. Keles, M. Keles, I. Dehri, O. Serinda; Physicochem. Eng. Aspects, 320 (2008) 138.
- [5]: M. Bouanis, M. Tourabi, A. Nyassi, A. Zarrouk, C. Jama, F. Bentiss, Appl. Surf. Sci., 389 (2016) 952.
- [6]: M. Lagrenee, B. Mernari, M. Bouanis, M. Traisnel, F. Bentiss, Corros. Sci. 44 (2002) 573.
- [7]: X. Wang, Y. Wan, Y. Zeng, Y. Gu, Int. J. Electrochim. Sci., 7 (2012) 2403.
- [8]: X. Li, S. Deng, H. Fu, Corros. Sci., 53 (2011) 302.
- [9]: O. Radovico, Proc. 7th European, symposium on corrosion inhibitors, Ann. Univ. Ferrara, Italy, (1990) 330.
- [10]: L. H. Madkour, S. K. Elroby, Int. J. Ind. Chem., 6 (2015) 165.
- [11]: Chambre syndicale de la recherche et de la production du pétrole et du gaz naturel, Comité des techniques. Circuits eau de mer : traitement et matériaux, éditions Technip Paris, (1993).
- [12]: A. Cosham, P. Hopkins et K.A. Macdonald; Eng. Fail. Anal., 14 (2007) 1245.
- [13]: N.E. Boukhallat,; Doctorat Media, (1998) 4.
- [14]: M. Behpour, S.M. Ghoreishi et M. Salavati-Niasari, Mat. Chem. Phys., 107 (2008) 153.
- [15]: V.G. Vlasenko, D.A. Garnovskii, G.G. Aleksandrov, N.I. Makarova, S.I. Levchenkov, A.L. Trigub, Ya.V. Zubavichus, A.I. Uraev, Yu.V. Koshchienko, A.S. Burlov, Polyhedron 157 (2019) 6.
- [16]: H. Lgaz, R. Salghi, A. Chaouiki, Shubhalaxmi, S. Jodeh, K. Subrahmanya Bhat, Cogent Engineering, 5 (2018) 1.
- [17]: I. Chakib, H. Elmsellem, N. K. Sebbar, S. Lahmidi, A. Nadeem, E. M. Essassi, Y. Ouzidan, I. Abdel-Rahman, F. Bentiss, B. Elmsellem, J. Mater. Environ. Sci. 7 (2016) 1866.
- [19]: S.A. Borodkin, L.D. Popov, A.A. Tsaturyan, M.R. Milenković, I.N. Shcherbakov, V.V. Lukov, Phosphorus Sulfur 193 (2018) 375.
- [20]: J. Mohammad Mir, RC. Maurya, PK. Vishwakarma, DK. Rajak, N. Jain, PS. Jaget, M. Parte, R. Chaurasia, MW. Khan, P. Bohre, Theor. Comput. Sci., 3 (2016) 2.
- [21]: X. Yan, J. Xu, X. Wu, Z. Zhang, X. Zhang, Y. Fan, C. Bi, New J. Chem., (2015) 1.

Références:

- [22]: C. Lee, W. Yang, R. G. Parr, *Phys. Rev. B*, 37 (1988) 785.
- [23]: M. Frisch, G. Trucks, H. Schlegel, G. Scuseria, M. Robb, J. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G. Petersson, Gaussian 09, Revision A. 1, Gaussian Inc., Wallingford, CT., (2009).
- [24]: T. Koopmans, *Physica*, 1 (1934) 104.
- [25] R. G. Parr, R. G. Pearson, *J. Am Chem. Soc.*, 105 (1983) 7512.
- [26] F. Zhang, Y. Tang, Z. Cao, W. Jing, Z. Wu, Y. Chen, *Corr. Sci*, 61 (2012) 1.
- [27] X. Wang, Y. Wan, Y. Zeng, Y. Gu, *Int. J. Electrochem. Sci*, 7 (2012) 2403.
- [28]: K. Fukui, T. Yonezawa, H. Shingu, *J. Chem. Phy*, 20 (1952) 722.
- [29]: R. G. Pearson, *J. Chem. Educ*, 64 (1987) 561.
- [30]: I. Lukovits, E. Klamann, F. Zucchi, *Corrosion*, 57 (2001) 3.
- [31]: H. Wang, X. Wang, H. Wang, L. Wang, A. Liu, *J Mol Model*, 13 (2007) 147.
- [32]: K.R. Ansari, M.A. Quraishi, A. Singh, S. Ramkumar, I.B. Obote, *RSC Adv*, 6 (2016) 24130.
- [33]: D. Nalini, K.S. Kohilah, S. Ramkumar, *Port. Electrochim. Acta* 32 (2014) 109.
- [34]: S.A. Mrani, S. El Arrouji, K. Karrouchi, F. El Hajjaji, K.I. Alaoui, Z. Rais, M. Taleb, *Int. J. Corros. Scale Inhib.*, 7 (2018) 542.
- [35]: M. Yadav, R.R. Sinha, T.K. Sarkar, N. Tiwari, *J. Adhesion Sci. Tech*, 29 (2015) 1690.
- [36]: A.M. Eldesoky, M.M. Ghoneim, M.A. Diab, A.A. El-Bindary, A.Z. El-Sonbati, M.K. Abd El-Kader, *J. Mater. Environ. Sci.* 6 (2015) 3066.

Conclusion
Générale

Conclusion Générale

L'ensemble des travaux présentés dans cette thèse s'articule autour de trois étapes consécutives. La première étape décrit la synthèse de l'acide benzoylpyrazolone (**HPMBP**), de quatre nouveaux ligands bases de Schiff dérivés de pyrazolone (**B₃**, **B₄**, **B₂**, **B₆**) et d'un complexe d'uranyle avec le HPMBP symbolisé par **C₁**. Ces bases de Schiff sont obtenues par la condensation de l'acide benzoylpyrazolone HPMBP avec différentes amines telles que le 3-amino phénol : (4-[(3-hydroxy phenyl amino) phenyl methylene]-5methyl-2phenyl-pyrazol-3-one (**B₃**), le 2-amino phénol : (4-[(2-hydroxy phenyl amino) phenyl methylene]-5methyl-2phenyl-pyrazol-3-one (**B₆**), l'aniline : (4-[(phenyl amino) phenyl methylene]-5methyl-2phenyl-pyrazol-3-one (**B₄**) et l'hydroxylamino naphthol : (4-[(3-naphthol amino) phenyl methylene]-5methyl-2phenyl-pyrazol-3-one (**B₂**). La caractérisation physico-chimique de ces produits a été faite par RX et/ou UV-Vis, SM et IR. La deuxième étape englobe l'étude du comportement électrochimique dans les mêmes conditions opératoires des ligands **HPMBP**, **B₃** et **B₄** par voltampérométrie cyclique à concentration variant de 10^{-4} M à 5.10^{-3} M dans deux milieux organiques : diméthyleformamide (DMF) et acétonitrile (AN) en présence de tétra butyle ammonium hexafluorophosphate (Bu_4NPF_6) sur une électrode de travail à disque de platine. La troisième partie consiste à l'étude de l'inhibition de la corrosion de l'acier F10 par le **HPMBP** et la base **B₃** en milieu basique simulant l'eau interstitielle des pores du béton en présence de chlorures 0,8M par voltamétrie cyclique et par impedancemétrie. La théorie de la densité fonctionnelle (DFT) a été utilisée pour confirmer l'efficacité inhibitrice de ces composés et pour définir le mécanisme et les sites d'action de ces inhibiteurs. Il ressort de ce travail de recherche les conclusions suivantes :

*Les structures proposées suite à l'analyse chimique sont conformes aux résultats spectroscopiques.

* L'analyse par diffraction des RX a permis la résolution structurale des ligands et du complexe. Ils sont tous des monocristaux dont certains sont originaux. Les caractéristiques structurales de ces produits sont définies et discutées.

*L'étude du comportement électrochimique du **HPMBP**, **B₃** et **B₄** a permis de conclure que :

-le milieu influence nettement les propriétés redox de ces produits. La réduction et l'oxydation sont plus difficiles dans l'AN que dans le DMF. Ceci est relatif à la basicité plus élevée de ce milieu.

- La réactivité sur électrode de platine est supérieure dans l'AN. La diffusion de ces composés dans l'AN est meilleure par rapport à celle dans le DMF. Ceci s'explique par la viscosité différente des deux milieux.

Conclusion Générale

- La structure affecte notablement le mécanisme d'oxydoréduction de ces ligands. On note que dans le même solvant le **B₄** et le **B₃** réagissent différemment. Seule la fonction imine dans la structure du **B₄** est réduite. Le groupement carbonyle est probablement protoné dans ce cas.

- Les composés **B₃** et **B₄** se comportent de la même manière dans l'acetonitrile mais les potentiels sont plus faibles dans le cas du **B₄** c'est-à-dire que la réactivité électrochimique du **B₄** est plus facile que celle du **B₃**. Ceci est dû à la présence du groupement hydroxyle du 3-aminophenol.

* Le **HPMBP** affecte le comportement électrochimique de l'acier F10 en milieu basique simulant l'eau interstitielle du béton. En effet un remarquable anoblissement du potentiel est observé ainsi qu'une forte diminution de la dissolution après plus d'un mois d'immersion. Le HPMBP est un inhibiteur mixte efficace.

* L'effet de la concentration du **HPMBP** sur son pouvoir inhibiteur en milieu d'étude en présence d'ions chlorures est vérifié. Le taux d'inhibition est important (69%) pour la concentration optimale 10^{-4} M. à 21 jours.

* Le HPMBP agit par adsorption chimique selon l'isotherme de Langmuir.

* Les énergies d'activation calculées montrent que cet inhibiteur agit par physisorption sur la surface de l'acier. On peut expliquer ce comportement par le fait que la molécule examinée a un caractère acide (pKa faible) et en milieu basique cette acidité diminue. En plus le HPMBP peut se trouver alors en milieu basique (polaire) sous la forme cétonique. Ce qui réduit la force des liaisons entre ses sites de coordination et le métal.

* L'action inhibitrice de la base de Schiff **B₃** est montrée. Le mécanisme est similaire à celui de **HPMBP** mais le taux d'inhibition est légèrement supérieur.

* En revanche les valeurs des taux d'inhibition trouvés à température ambiante sont considérables. D'où on peut conclure que les composés étudiés le phenyl-3-methyl-4-benzoyl-pyrazolone-5 et le (4-[(3-hydroxy phenyl amino) phenyl methylene]-5methyl-2phenyl-pyrazol-3-one sont des inhibiteurs efficaces vis-à-vis de la corrosion de l'acier de construction dans le milieu basique simulant l'eau interstitielle du béton. La présence des atomes d'oxygène et d'azote ainsi que la délocalisation des électrons π des cycles benzéniques et pyrazolones sont responsables de cette protection. En présence des ions chlorures les taux d'inhibition calculés sont plus élevés qu'en leurs absences. Le mécanisme de protection se fait par adsorption physique suivie d'une chimisorption.

* Les calculs théoriques montrent l'existence d'une corrélation entre la structure moléculaire de l'inhibiteur étudié et son pouvoir inhibiteur. Les résultats du calcul théorique sont concordants avec ceux de l'analyse électrochimique.

Conclusion Générale

* Les dérivés pyrazolones sont promus pour la protection des armatures du béton dans le secteur du génie civil.

En perspectives : Nous proposons d'étudier l'activité inhibitrice des autres ligands ainsi que le complexe d'uranyle vis-à-vis de la corrosion de l'acier F10 en milieu basique simulant l'eau interstitielle des pores du béton. Une étude morphologique et à long terme est nécessaire pour compléter ce travail. Aussi il serait nécessaire d'étudier l'application des produits synthétisés dans la dépollution.

RESUME

Le but de ce travail est la synthèse, la caractérisation physico-chimique et cristallographique de nouveaux ligands bases de Schiff dérivés des pyrazolones et leur application comme inhibiteurs de la corrosion de l'acier de construction F10 en milieu basique simulant l'eau interstitielle des pores du béton. Quatre bases de Schiff sont obtenues par la condensation de l'acide benzoylpyrazolone HPMBP préalablement synthétisé avec différentes amines telles que le 2-amino phénol (B_6), le 3-amino phénol (B_3), l'aniline (B_4) et l'hydroxylamino naphthol (B_2). Un complexe d'uranyle (C_1) est aussi obtenu à partir du HPMBP. La caractérisation de ces produits a été faite par RX et/ou IR, UV-Vis, SM. Tous ces composés sont des monocristaux. Ce travail est consacré aussi à l'étude des propriétés électrochimiques du précurseur HPMBP et de ses bases de Schiff B_3 et B_4 par Voltamétrie cyclique dans les milieux organiques DMF et AN sur électrode de Pt. Les résultats obtenus ont mis en évidence l'effet du solvant et de la structure sur les paramètres redox des produits étudiés. L'inhibition de la corrosion de l'acier F10 en présence de chlorures par le HPMBP et le B_3 est examinée par voltamétrie cyclique et par impedancemétrie. La théorie de la densité fonctionnelle (DFT) a été utilisée pour définir les sites et mécanismes d'action de ces inhibiteurs. Les résultats déduits sont en bon accord avec ceux de l'électrochimie.

Mots clés: pyrazolone, base de Schiff, corrosion, inhibiteur, complexe, DFT.

ABSTRACT

The aim of this work is the synthesis, physico-chemical and crystallographic characterization of new Schiff bases ligands and their application as corrosion inhibitors. Four Schiff bases are obtained by the condensation of benzoylpyrazolone acid HPMBP previously synthesized with different amines such as 2-amino phenol (B_6), 3-amino phenol (B_3), aniline (B_4) and hydroxylamino naphthol (B_2). Uranyl complex (C_1) was also obtained from HPMBP. The IR, UV-Vis, SM and RX methods permit the characterization of these products. All these compounds are monocrystals. This work is also devoted to the study of the electrochemical properties of HPMBP, B_3 and B_4 by cyclic voltammetry in organic media DMF and AN on Pt electrode. The results obtained demonstrate the effect of the solvent and the structure on the redox parameters of the studied ligands. Inhibition of corrosion of F10 steel by the HPMBP and the B_3 in basic medium simulating the solution of concrete pores in the presence of chloride is examined by cyclic voltammetry and impedance. The functional density theory (DFT) has been also used to determine the mechanism of action of cited compounds. The found results are in good agreement with the experimental one.

Key words: pyrazolone, Schiff base, corrosion, inhibitor, complex, DFT

ملخص

الهدف من هذا العمل هو تحضير وتحليل فيزيائي وكيميائي وكذا معرفة البنية البلورية لقواعد شيف جديدة مستندة من مركب بيرازولون، قواعد شيف الأربعة التي تم الحصول عليها عن طريق تكثيف هذا الأخير مع أمينات مختلفة مثل 2-أمينو الفينول (B_6)، 3-أمينو فينول (B_3)، الأنيلينو (B_4)، الهيدروكسيل أمينو نفتول بالإضافة إلى مركب معقد اليورانيوم. تم إجراء توصيف هذه المنتجات بواسطة الأشعة فوق البنفسجية، الأشعة تحت الحمراء المطياف الكتلي. كل هذه المركبات هي أحادية البلورات ويكرس عملنا أيضاً لدراسة الخصائص الكهروكيميائية لهذه المنتجات عن طريق الفولتمتر الحلقي في الوسائط العضوية محلول ثنائي ميثيل فورما ميد و الأستون تريل باستعمال قطب كهربائي من البلاتين. أظهرت النتائج التي تم الحصول عليها تأثير المذيب والبنية على معلمات الأكسدة. تم فحص تثبيط فولاذ F10 في وسط قاعدي مماثل للمياه الموجودة داخل مسامات الخرسانة وفي وجود أيونات الكلور العنانية بواسطة الفولتامتر الحلقي و إمدانسيمتري. DFT قد استخدمت و أثبتت صحة الدراسة التجريبية

الكلمات المفتاحية: بيرازولون، قاعدة شيف، معقدات المعادن، التآكل، الخرسانة والمثبطات.

