

MINISTÈRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE
UNIVERSITÉ FERHAT ABBAS-SETIF-1
FACULTÉ DES SCIENCES
DÉPARTEMENT DE CHIMIE

Thèse

Présentée par :

Abdelghani MADANI

En vue de l'obtention du diplôme de

DOCTORAT EN SCIENCES

Option : **Chimie Appliquée**

Thème :

Synthèse, caractérisation et comportement électrochimique de monomère de bases de Schiff dérivées de composés azotés et carbonyles et de leurs complexes métalliques

Soutenue le 14 /06/2022

Devant le jury composé de :

Président :	Saifi. ISSAADI	Professeur (UFA – Sétif1)
Rapporteur :	Lakhdar. SIBOUS	Professeur (UFA – Sétif1)
Co-rapporteur	Embarek. BENTOUHAMI	Professeur (UFA – Sétif1)
Examineur	Ahmed. BAHLOUL	Professeur (UBMI- BBA)
Examineur	Mohamed Réda. KHALLADI	Professeur (UBMI- BBA)
Examinatrice	Amel. DJEDOUANI	Professeur (E.N.S - Constantine)

REMERCIEMENTS

Ce travail a été réalisé au Laboratoire d'Électrochimie et Matériaux de l'Université Ferhat Abbas, Sétif-1, dirigé par Monsieur **L. Sibous**, Professeur à l'Université Ferhat Abbas, Sétif-1. Je tiens à lui exprimer ma grande gratitude pour m'avoir accueilli au sein de son équipe. Je lui suis reconnaissant pour la confiance qu'il m'a accordée tout au long de ce travail et pour l'aide précieuse qu'il m'a prodiguée pour sa réalisation. Je suis également très honoré qu'il prenne part à ce jury.

Je remercie vivement mon co-encadreur Monsieur **E. Bentouhami**, Professeur à l'Université Ferhat Abbas, Sétif-1. Je tiens à lui exprimer mes sincères remerciements pour son aide scientifique, ses précieux conseils, ses orientations, sa disponibilité et sa gentillesse.

Je suis également honoré de la présence de Monsieur SAIFI **Issadi**, Professeur à l'Université Ferhat Abbas, Sétif-1 et le remercie d'avoir accepté de présider le jury.

Mes remerciements vont également à Monsieur **AHMED Bahloul** et MOHAMED. Reda **Khelladi** Professeurs à l'Université Bachir El-Ibrahimi de Bordj Bou-Argeridj et à Madame La Professeur AMEL **Djedouani** de l'École Normale Supérieure de Constantine d'avoir accepté de juger ce travail.

Mes remerciements les plus cordiaux s'adressent à tous mes collègues ainsi qu'aux staffs technique et administratif, particulièrement les membres des Laboratoires de la Graduation de la Faculté des Sciences pour la richesse de nos échanges et pour leur soutien constant : S. Hachemi, A. Boudjadi, M. Derraj et R. Zouaoui.

Je tiens également à remercier aussi l'ensemble des professeurs qui m'ont enseigné et transmis le savoir tout au long de mon parcours universitaire.

À titre personnel, mes vifs et sincères remerciements vont particulièrement à ma famille : mon père, ma mère, mes sœur, mes frères, mes enfants : Amani, Djouri, et Zakaria et surtout ma femme qui m'ont constamment encouragé et soutenu durant toutes ces années.

Merci à vous tous.
Abdelghani MADANI

Table des matières

Introduction générale

Introduction générale	1
Références bibliographiques	3

Chapitre I: Étude bibliographique sur les bases de schiff et leurs complexes

I.1. Introduction	4
I.2. Les composés carbonylés	4
I.3. Les amines et les composés azotés	5
I.3. Les amines et les composés azotés	5
I.4. La Benzidine	7
I.4.1. Propriétés physico-chimiques de la benzidine	7
I.4.2. Utilisation de la benzidine	9
I.5. Les ligands bases de Schiff et leurs complexes	12
I.5.1. Le ligand	12
I.5.2. Les bases de Schiff	13
I.5.3. Classification des ligands bases de Schiffer	14
I.5.4. Les complexes bases de Schiff	16
I.5.4.1. Les complexes à base de ligands symétriques	17
I.5.4.2. Les complexes à base de ligands non-symétriques	19
I.6. Applications des imines et leurs complexes	20
I.6.1. Activités biologiques des bases de Schiff et de leurs complexes	20
I.6.2. Application en catalyse	24
I.6.3. Application comme inhibiteurs de corrosion	26
Références bibliographiques	31

Chapitre II: Synthèse et caractérisation

II. Introduction	35
II.1. Matériel et Méthodes	35
II.1.1. Solvants et réactifs	35
II.1.2. Spectroscopie Infra-rouge (IR)	36
II.1.3. Spectres Ultraviolet (UV)	36
II.1.4. Spectroscopie de Résonance Magnétique Nucléaire (RMN)	36

II.1.5. Point de fusion	36
II.1.6. Diffraction des rayons X	37
II.2. Synthèse et caractérisation des composés « bases de Schiff »	37
II.2.1. Synthèse du N, N' bis (1, 2-biphenyl ethanone) benzidine (BB)	37
II.2.1. Synthèse del'imine 3-[(Z)-N(4'-aminobiphenyl-4yl)ethanimidoyl]-2-hydroxy-6-methyl-4H-pyran-4-one (BDh)	38
II.2.3. Synthèse de l'imine(E,E)-N,N'-biphenyl-4-4'diylbis[1-(thiophen-3-yl) methanimine] (BTh).	39
II.2.4. Synthèse de l'imine(E,E)-N,N'-biphenyl-4-4'diylbis[1-(furan-2-yl) methanimine] (BFu)	40
II.3. Mécanismes réactionnels	40
II.4. Propriétés des ligands synthétisés	41
II.5. Étude de la solubilité	42
II.6. Caractérisation et identification des composés BB,BD,BFu et BTh	43
II.6.1. Caractérisation par spectroscopie Infra-rouge (IR)	43
II.6.2. Caractérisation par spectroscopie UV-visible	47
II.6.3. Résonance magnétique nucléaire (RMN)	48
II.6.3.1. RMN du composé BFu	48
II.6.3.2 RMN du composé BTh	49
II.6.4. Caractérisation par diffraction des rayons X	51
II.7. Synthèse des complexes du ligand BB avec Cu(II), Co(II),Ni(II) et Cd(II)	55
II.7.1. Synthèse du complexe CuII-BB [(C ₄₀ H ₂₈ N ₂ O ₂ (Cu Cl ₂) ₂) ou [(C ₄₀ H ₂₈ N ₂ O ₂) ₂ (Cu) ₂]	52
II.7.1.1.Étude spectroscopique infrarouge du complexe CuII-BB [(C ₄₀ H ₂₈ N ₂ O ₂ (Cu Cl ₂) ₂ ou [(C ₄₀ H ₂₈ N ₂ O ₂) ₂ (Cu) ₂]	54
II.7.1.2. Étude spectroscopique UV-visible du complexe CuII BB [(C ₄₀ H ₂₈ N ₂ O ₂ (Cu Cl ₂) ₂ ou [(C ₄₀ H ₂₈ N ₂ O ₂) ₂ (Cu) ₂]	55
II.7.2. Synthèse du complexe CoII-BB [(C ₄₀ H ₂₈ N ₂ O ₂ (Co Cl ₂) ₂) ou [(C ₄₀ H ₂₈ N ₂ O ₂) ₂ (Co) ₂]	56
II.7.2.1 Étude spectroscopique infrarouge du complexe CoII-BB [(C ₄₀ H ₂₈ N ₂ O ₂ (Co Cl ₂) ₂ ou [(C ₄₀ H ₂₈ N ₂ O ₂) ₂ (Co) ₂]	57
II.7.2.2. Étude spectroscopique UV-visible du complexe CoII BB [(C ₄₀ H ₂₈ N ₂ O ₂ (Co Cl ₂) ₂ ou [(C ₄₀ H ₂₈ N ₂ O ₂) ₂ (Co) ₂]	58
II.7.3. Synthèse du complexe NiII-BB [(C ₄₀ H ₂₈ N ₂ O ₂ (Ni Cl ₂) ₂)] ou [(C ₄₀ H ₂₈ N ₂ O ₂) ₂ (Ni) ₂]	58
II.7.3.1 Étude spectroscopique infrarouge du complexe NiII-BB [(C ₄₀ H ₂₈ N ₂ O ₂ (Ni Cl ₂) ₂]	59
II.7.3.2. Étude spectroscopique UV-visible du complexe NiII-BB [(C ₄₀ H ₂₈ N ₂ O ₂ (Ni Cl ₂) ₂ ou [(C ₄₀ H ₂₈ N ₂ O ₂) ₂ (Ni) ₂]	60
II.7.4. Synthèse du complexe CdII-BB [(C ₄₀ H ₂₈ N ₂ O ₂ (Cd Cl ₂) ₂) ou [(C ₄₀ H ₂₈ N ₂ O ₂) ₂ (Cd) ₂]	61
II.7.4.1 Étude spectroscopique infrarouge du complexe CdII-BB [(C ₄₀ H ₂₈ N ₂ O ₂ (CdCl ₂) ₂]	62
II.7.4.2. Étude spectroscopique UV-visible du complexe CdII-BB [(C ₄₀ H ₂₈ N ₂ O ₂ (Cd Cl ₂) ₂ ou [(C ₄₀ H ₂₈ N ₂ O ₂) ₂ (Cd) ₂]	63

II.7.5. Propriétés des complexes synthétisés	63
Références bibliographiques	65

Chapitre III : Étude Cristallographique

III.1. Introduction	67
III.2. Généralités sur la diffraction des rayons X	68
III.3. Choix d'un monocristal	68
III.4. Enregistrement des données	69
III.5. Résolution et affinement structurale par diffraction des rayons-X sur monocristal	69
III.6. Étude cristallographique	70
III.6.1. Description de la structure de N, N'bis (1, 2-biphenyl ethanone) benzidine (BB)	71
III.6.2. Description de la structure de 3-[(Z)-N(4'-aminobiphenyl-4yl)ethanimidoyl]-2-hydroxy-6-methyl-4H-pyran-4-one (BDh).	78
Références bibliographiques	87

Chapitre VI : Études électrochimiques : Évaluation de l'efficacité anticorrosive

IV.1. Introduction	88
IV.2. Matériaux et méthodes d'études	88
IV.2.1. Matériau	88
IV.2.2. Méthodes d'études	88
IV.2.2.1. Les tests gravimétriques (la perte de poids)	88
IV.2.2.2. Isothermes d'adsorption et paramètres thermodynamiques	93
IV.2.3. Les mesures électrochimiques	95
IV.2.3.1. Conditions opératoires	95
IV.2.3.2. Calculs l'efficacité inhibitrice	95
IV.2.3.3. Courbes de polarisation	95
IV.2.3.4. Les impédances électrochimiques	100
IV.2.4. Analyse de surface par microscopie électronique à balayage (MEB)	103
IV.3. Les calculs de la chimie quantique	104
IV.3.1. Paramètres de la chimie quantique à déterminer	105
IV.3.2. La fraction des électrons transférés (ΔN)	108
IV.3.3. Potentiel électrostatique moléculaire (MEP)	109
IV. 3.4. Contours du potentiel électrostatique (ESP)	110
IV.3.5. Charges de Mulliken et NBO	111
IV.3.6. Fonctions de Fukui condensées aux atomes (Indices de Fukui)	113

IV.3.7. Simulations de la dynamique moléculaire	118
IV.4. Conclusion	120
Références bibliographiques.	122
<u>Conclusion Générale</u>	
Conclusion générale et perspectives	126
Annexes	128

Liste des Schéma

Chapitre I: Étude bibliographique sur les bases de schiff et leurs complexes

Schéma I.1.	Synthèse du ligand et leurs complexes Cu(II), Ni(II), Co(II), Mn(II) et Hg(II).	12
Schéma I.2.	Réaction générale de la Synthèse d'une base de Schiff dans le cas générale	14
Schéma I.3.	Classification des ligands bases de Schiffe selon leurs natures	14
Schéma I.4.	Synthèse des complexes mononucléaires, Cu(II), Ni(II), Zn(II) proposés par Pfeiffer	17
Schéma I.5.	Synthèse des complexes mononucléaires, Cu(II), Ni(II), Zn(II) et Co(II) proposés par Pfeiffer et Tsumaki	18
Schéma I.6.	Réaction de cyclo-addition de CO ₂ sur l'oxyde de styrène catalysée par des complexes de Cr.	25

Chapitre II: Synthèse et caractérisation

Schéma II.1	Stratégie envisage pour la préparation du ligand BB.	39
Schéma II.2	Séquence réactionnelle de préparation de l'imine BDh	40
Schéma II.3	Séquence réactionnelle de synthèse de l'imine BTh.	40
Schéma II.4	Séquence réactionnelle de synthèse de l'imine BFu	41
Schéma II.5	Mécanisme réactionnel proposé pour la synthèse du composé BTh	42
Schéma II.6	Réactionnel de formation des complexes Cu ^(II) -BB, Co ^(II) -BB, Ni ^(II) -BB, et Cd ^(II) BB.	54

Liste des Figures

Chapitre I: Étude bibliographique sur les bases de schiff et leurs complexes

Figure.I.1	Molécule de la benzidine	8
Figure.I.2	Structure du ligand base de Schiff et leurs complexes Co, Ni et Cd.	11
Figure.I.3	Structure du Bis (salicylaldehyde) benzidine	11
Figure.I.4	Structure du ligand base de Schiffer	19
Figure.I.5	Structure du 4.4'-bis (acétylacétone diphenyle éther) diimine.	19
Figure.I.6	Structures des ligands bases de Schiff ayant une activité anticancéreuse	21
Figure.I.7	Structures des ligands base de Schiff ayant une activité anticancéreuse	21
Figure.I.8	Structures des complexes Cu(II), Ni(II) et Co(II) ayant une activité antifongique	22
Figure.I.9	Structures des ligands base de Schiff ayant une activité antibactérienne	23
Figure.I.10	Série de complexes bases de Schiff symétriques de cobalt	23
Figure.I.11	Complexes bases de Schiff symétriques de ruthénium	24
Figure.I.12	Structure du complexe base de Schiff palladium	25
Figure.I.13	Structure moléculaire des inhibiteurs PATT et TATT	26
Figure.I.14	Structure moléculaire des inhibiteurs a, b, c et d .	27
Figure.I.15	Structure moléculaire des inhibiteurs DBTBA et SB .	27
Figure.I.16	Structure moléculaire des inhibiteurs L1 et L2.	28
Figure.I.17	Structure des inhibiteurs DBB, MBB et CBB	29

Chapitre II: Synthèse et caractérisation

Figure.II.1	Spectres infra-rouge du composé (BB).	45
Figure.II.2	Spectres infra-rouge du composé (BDh).	46
Figure.II.3	Spectres infra-rouge du composé (BFu).	46
Figure.II.4	Spectres infra-rouge du composé (BFu).	47
Figure.II.5	Spectres UV-Visible des composés synthétisés.	48
Figure.II.6	Spectre RMN ¹ H caractéristique de la molécule BFu	49
Figure.II.7	Spectre RMN ¹³ C caractéristique de la molécule BFu	50
Figure.II.8	Spectre RMN ¹ H caractéristique de la molécule BTh	51
Figure.II.9	Spectre RMN ¹³ C caractéristique de la molécule BTh	52
Figure.II.10	Structure du composé BB (C ₄₀ H ₂₈ N ₂ O ₂).	53
Figure.II.11	Structure du composé BDh (C ₂₀ H ₁₈ N ₂ O ₃	53
Figure.II.12	Structure du complexe Cu ^{II} BB [(C ₄₀ H ₂₈ N ₂ O ₂ (Cu Cl ₂) ₂] proposée	55
Figure.II.13	Spectres infrarouge dans KBr du ligand et leur complexe Cu ^{II} BB [(C ₄₀ H ₂₈ N ₂ O ₂) ₂ (Cu) ₂]	56
Figure.II.14	Spectres UV-Visible du ligand et leur complexe Cu ^{II} BB [(C ₄₀ H ₂₈ N ₂ O ₂) ₂ (Cu) ₂]	57
Figure.II.15	Structure du complexe Co ^{II} BB [(C ₄₀ H ₂₈ N ₂ O ₂ (CoCl ₂) ₂] proposée	57
Figure.II.16	Spectres infrarouge dans KBr du ligand et leur complexe Co ^{II} BB [(C ₄₀ H ₂₈ N ₂ O ₂ (Co Cl ₂) ₂]	58

Figure.II.17	Spectres UV-Visible du ligand et leur complexe Co^{II} BB [($\text{C}_{40}\text{H}_{28}\text{N}_2\text{O}_2$) $_2(\text{Co})_2$]	59
Figure.II.18	Structure du complexe Ni^{II} BB [($\text{C}_{40}\text{H}_{28}\text{N}_2\text{O}_2$ (NiCl_2) $_2$)] proposée	60
Figure.II.19	Spectres infrarouge dans KBr du ligand et leur complexe Ni^{II} BB [($\text{C}_{40}\text{H}_{28}\text{N}_2\text{O}_2$ (Ni Cl_2) $_2$)]	61
Figure.II.20	Spectres UV-Visible du ligand et leur complexe Co^{II} BB [($\text{C}_{40}\text{H}_{28}\text{N}_2\text{O}_2$) $_2(\text{Co})_2$]	62
Figure.II.21	Structure du complexe Cd^{II} BB [($\text{C}_{40}\text{H}_{28}\text{N}_2\text{O}_2$ (CdCl_2) $_2$)] proposée	62
Figure.II.22	Spectres infrarouge dans KBr du ligand et leur complexe Co^{II} BB [($\text{C}_{40}\text{H}_{28}\text{N}_2\text{O}_2$ (Co Cl_2) $_2$)]	63
Figure.II.23	Spectres UV-Visible du ligand et leur complexe Co^{II} BB [($\text{C}_{40}\text{H}_{28}\text{N}_2\text{O}_2$) $_2(\text{Co})_2$]	64

Chapitre III : Étude Cristallographique

Figure.III.1	Les composés qui ont été caractérisé par diffraction des rayons-X	68
Figure.III.2	Présentation Mercury de la structure $\text{C}_{40}\text{H}_{28}\text{N}_2\text{O}_2$ composé $\text{C}_{40}\text{H}_{28}\text{N}_2\text{O}_2$ O_2	75
Figure.III.3	Ortep de l'unité symétrique de la structure $\text{C}_{40}\text{H}_{28}\text{N}_2\text{O}_2$. Les ellipsoïdes d'agitation thermique sont donnés avec une probabilité de 50%.	75
Figure.III.4	Présentation Mercury de la maille élémentaire du composé $\text{C}_{20}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_3$	78
Figure.III.5	Empilement cristallin montrant les interactions O.....H entre les cycles benzène des molécules voisines	78
Figure.III.6	Représentation ORTEP du composé $\text{C}_{20}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_3$ après l'affinement avec les atomes d'hydrogène et numérotation des atomes. Les ellipsoïdes d'agitation thermique englobent 50% de la densité électronique	83
Figure.III.7	Présentation Mercury de la maille élémentaire du composé $\text{C}_{20}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_3$	86
Figure.III.8	Représentation des interactions de type hydrogène intra et inter chaînes dans la molécule $\text{C}_{20}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_3$.	86
Figure.III.9	Vue de la structure tridimensionnelle de la molécule $\text{C}_{20}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_3$	87

Chapitre VI : Étude électrochimique : Évaluation de l'efficacité anticorrosive

Figure.IV.1	Tige d'acier XC48	89
Figure. IV. 2	Pièces d'acier au carbone XC48 utilisées au cours des essais gravimétriques	90
Figure. IV. 3	Évolution de l'efficacité inhibitrice et de la vitesse de corrosion en fonction de la concentration de BDh en milieu HCl 1M.	92
Figure.IV.4	Évolution de l'efficacité inhibitrice et de la vitesse de corrosion en fonction de la concentration de BTh en milieu HCl 1M.	93
Figure.IV.5	Évolution de l'efficacité inhibitrice et de la vitesse de corrosion en fonction de la concentration de BFu en milieu HCl 1M.	93

Figure.IV.6	Isotherme d'adsorption de Langmuir des inhibiteurs étudiés sur la surface de l'acier au carbone XC48 en milieu HCl 1M et à 25°C obtenus par l'étude gravimétrique	94
Figure.IV.7	Courbe de polarisation $i = f(E)$ de l'acier XC48 immergé dans HCl 1M	97
Figure.IV.8	Courbes de polarisation de l'acier XC48 dans la solution acide HCl 1M en absence et en présence de BTh à différentes concentrations	98
Figure.IV.9	Courbes de polarisation de l'acier XC48 dans la solution acide HCl 1M en absence et en présence de BDh à différentes concentrations	98
Figure.IV.10	Courbes de polarisation de l'acier XC48 dans la solution acide HCl 1M en absence et en présence de BFu à différentes concentrations	99
Figure.IV.11	Diagramme d'impédance de Nyquist obtenue pour XC48 dans HCl 1M en absence et en présence de différentes concentrations de BDh	102
Figure.IV.12	Diagramme d'impédance de Nyquist obtenue pour XC48 dans HCl 1M en absence et en présence de différentes concentrations de BTh	102
Figure.IV.13	. Diagramme d'impédance de Nyquist obtenue pour XC48 dans HCl 1M en absence et en présence de différentes concentrations de BFu	103
Figure.IV.14	Circuit électrique équivalent utilisé pour modéliser l'interface métal/solution	103
Figure.IV.15	Morphologie (MEB) de la surface de l'acier XC48, après 24 h d'immersion dans HCl 1M, après 24 h d'immersion dans HCl 1M en présence des inhibiteurs (BDh , BTh et BFu) 2.5×10^{-5} M à 25°C.	106
Figure.IV.16	Structures moléculaires optimisées des inhibiteurs étudiés	107
Figure.IV.17	Orbitales moléculaires HOMO et LUMO des inhibiteurs étudiés	110
Figure.IV.18	Potentiel électrostatique moléculaire (MEP) des inhibiteurs étudiés. Région rouge : le site est riche en électrons, Région bleu : le site est déficient en électrons, Région jaune: le site est pauvre en électrons, Région vert: neutre	112
Figure.IV.19	Contours du potentiel électrostatique des inhibiteurs étudiés	113
Figure.IV.20	Les configurations finales des molécules inhibitrices BDh, BFu, et BTh adsorbées sur la surface de Fe (110)	122

Liste des Tableaux

Chapitre I: Étude bibliographique sur les bases de schiff et leurs complexes

Tableau.I.1	Quelques amines aromatiques	7
Tableau.I.2	Propriétés physico-chimiques de la benzidine	9
Tableau.I.3	Structure des ligands bases de Schiff selon leurs sites de coordinations	15

Chapitre II: Synthèse et caractérisation

Tableau.II.1	Propriétés physicochimiques des réactifs	36
Tableau.II.2	Propriétés physico-chimique des molécules synthétisées	43
Tableau.II.3	Test de solubilité du BB, BTh, BFu, BDh avec différents solvants	44
Tableau.II.4	Principales bandes des groupements fonctionnels caractéristiques de BB, BDh, BTh et BFu	47
Tableau.II.5	Les principaux paramètres de la spectrophotométrie UV-Visible	49
Tableau.II.6	Principales bandes en IR caractéristiques du ligand et leur complexe Cu ^{II} BB [(C ₄₀ H ₂₈ N ₂ O ₂ (Cu Cl ₂) ₂]	55
Tableau.II.7	Principales bandes en IR caractéristiques du ligand et leur complexe Co ^{II} BB [(C ₄₀ H ₂₈ N ₂ O ₂ (Co Cl ₂) ₂]	58
Tableau.II.8	Principales bandes en IR caractéristiques du ligand et leur complexe Ni ^{II} BB [(C ₄₀ H ₂₈ N ₂ O ₂ (NiCl ₂) ₂]	60
Tableau.II.9	Principales bandes en IR caractéristiques du ligand et leur complexe Cd ^{II} BB [(C ₄₀ H ₂₈ N ₂ O ₂ (Cd Cl ₂) ₂]	63
Tableau.II.10	Propriétés physico-chimique des complexes synthétisées	65

Chapitre III : Étude Cristallographique

Tableau.III.1	Critères d'appréciation de la qualité de la structure d'un composé à la suite d'un affinement atomique.	71
Tableau.III.2	Données Cristallographiques du composé C ₄₀ H ₂₈ N ₂ O ₂	72
Tableau.III.3	Coordonnées atomiques et paramètres de déplacement atomique isotropiques (Å ²)	73
Tableau.III.4	Les positions des atomes d'hydrogène avec leur facteur de température isotrope	74
Tableau.III.5	Paramètres d'agitation thermique anisotrope (Å) de la molécule C ₄₀ H ₂₈ N ₂ O ₂	74
Tableau.III.6	Longueurs de liaison (Å) de la molécule C ₄₀ H ₂₈ N ₂ O ₂ obtenus par DRX	76
Tableau.III.7	Angles de valence (°) de la molécule C ₄₀ H ₂₈ N ₂ O ₂ obtenus par DRX	77
Tableau.III.8	Données Cristallographiques du composé C ₂₀ H ₁₈ N ₂ O ₃	79
Tableau.III.9	Coordonnées atomiques et paramètres de déplacement atomique isotropiques (Å ²)	80
Tableau.III.10	Les positions des atomes d'hydrogène avec leur facteur de température isotrope	81

Tableau.III.11	Paramètres d'agitation thermique anisotrope (Å) des différents atomes de la molécule C ₂₀ H ₁₈ N ₂ O ₃	82
Tableau.III.12	Distances interatomiques (Å) dans la structure du composé C ₂₀ H ₁₈ N ₂ O ₃	84
Tableau.III.13	Angles de liaison (°) dans la structure du composé C ₂₀ H ₁₈ N ₂ O ₃	85

Chapitre VI : Applications électrochimiques : Évaluation de l'efficacité anticorrosive

Tableau.IV.1	Composition chimique de l'acier XC48 en pourcentage massique	89
Tableau.IV.2	Paramètres gravimétriques à différentes concentrations en BDh, BTh et BFu vis-à-vis de la corrosion de l'acier XC48 dans HCl 1M.	91
Tableau.IV.3	Paramètres thermodynamiques de l'adsorption des BTh, BDh et BFu dans HCl 1 M sur l'acier XC48 à 298K.	95
Tableau.IV.4	Paramètres électrochimiques issus des courbes de polarisation de l'acier XC48 dans HCl 1M en absence et en présence de différentes concentrations en inhibiteurs à 25C°.	100
Tableau.IV.5	Paramètres d'impédance et l'efficacité inhibitrice de la corrosion de l'acier dans HCl 1M sans et avec addition de BDh, BTh et BFu.	104
Tableau.IV.6	Les indices chimiques quantiques: E _{HOMO} , E _{LUMO} , le gap (ΔE) et W% obtenue par les trois méthodes à 25°C en milieu HCl 1M en présence de 2.5.10 ⁻⁴ en inhibiteurs.	108
Tableau.IV.7	Les indices chimiques quantiques: énergie d'ionisation I, l'affinité électronique A, l'électronégativité X, la dureté globale η, les valeurs de ΔN et W% obtenue par les trois méthodes à 25°C en milieu HCl 1M en présence de 2.5.10 ⁻⁴ en inhibiteurs	111
Tableau.IV.8	Charges de Mulliken et NBO des inhibiteurs étudiés	115
Tableau.IV.9	Charges de Mulliken, NBO et les indices de Fukui de BTh	118
Tableau.IV.10	Charges de Mulliken, NBO et les indices de Fukui de BFu	119
Tableau.IV.11	Charges de Mulliken, NBO et les indices de Fukui de BDh	120
Tableau.IV.12	Les énergies totales, d'interactions et de liaison calculées entre les inhibiteurs étudiés et la surface de Fe (110).	123

Symboles et Abréviations

L : Ligand

IR : Infra-Rouge

UV : Ultraviolet.

°C : Degré Celsius

MeOH : Méthanol

M : Métal

Δ : Chauffage au reflux

DMF : Diméthyle formamide

THF : Tétrahydro furane.

DMSO : Diméthyle Sulfoxyde

CCM : Chromatographie sur Couche Mince

FT-IR : Infra Rouge a Transformé de Fourier

KBr : Bromure de potassium

Rdt : Rendement

Rf : Rapport frontal (CCM).

T_f : Point de fusion

λ_{max} : Longueur d'onde maximale

λ : Longueur d'onde

% : Pourcentage.

A : Absorbance

CH₂Cl₂ : Dichlorométhane

DHA : Acide déhydroacétique

T : Transmittance

DRX : Diffraction des Rayons X

LMCT : Transfert de charge entre le ligand et le métal

eV : Électron volt

m_i : La masse initiale de l'échantillon avant l'immersion dans le milieu corrosif en g.

m_f : La masse finale de l'échantillon après 24h d'immersion dans le milieu corrosif en g;

t : Le temps d'immersion (en heure)

S : La surface totale de l'échantillon en cm^2 .

$W_{0\text{corr}}$: La vitesse de corrosion en absence d'inhibiteur en g/h.cm^2 .

W_{corr} : La vitesse de corrosion en présence d'inhibiteur en g/h.cm^2 .

WP(%): L'efficacité d'inhibiteur en %.

θ : Le taux de recouvrement.

C : Concentration d'inhibiteur (M)

K_{ads} : Constante d'équilibre d'adsorption (M^{-1}).

R^2 : coefficients de corrélation

ΔG° : L'énergie libre standard d'adsorption

ECS : Electrode au calomel saturé

CE : Électrode auxiliaire

ET : Électrode de travail

$W_{\text{pc}}(\%)$: Efficacité inhibitrice (courbes de polarisation)

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

$i_{\text{corr}}(\text{inhib})$: Densité de courant de corrosion en présence d'inhibiteur

$W_E(\%)$: Efficacité inhibitrice (d'impédance électrochimique)

$R_t(0)$: Résistance de transfert de charge en absence de l'inhibiteur

$R_t(\text{inhib})$: Résistance de transfert de charge en présence de l'inhibiteur

R_s : Résistance de la solution

C_{dl} : Capacité de transfert de charge

MEB : Microscopie électronique à balayage

F : la constante de Faraday = $96\,485 \text{ C.mol}^{-1}$

R : Constante des gaz parfaits : $R = 8,3145 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$

T : La température absolue

DFT : Théorie de la fonctionnelle de la densité ou (Density Functional Theory)

HOMO: Orbitale Moléculaire Haute Occupée ou (Highest Occupied Molecular Orbital)

LUMO : Orbitale Moléculaire Basse Occupée ou (Lowest Occupied Molecular Orbital)

B3LYP : Corrélation fonctionnelle des trois paramètres hybride de Becke Lee-Yang-Parr ou
(Becke Three Parameters Lee-Yang-Parr)

E_{HOMO}: Energie d'Orbitale Moléculaire Haute Occupé ou (Energy of the Highest Occupied Molecular Orbital)

E_{LUMO}: Energie d'Orbitale Moléculaire Basse Occupée ou (Energy of the Lowest Unoccupied Molecular Orbital)

ΔE: Le gap énergétique

E_T: Énergie totale

I: Le potentiel d'ionisation

A: L'affinité électronique

η: La dureté

σ: La mollesse

μ: Potentiel chimique

ω: Indice d'électrophilicité globale

χ: Electronegativité absolue

ΔN: Fraction des électrons transférés

MEP: Potentiel électrostatique moléculaire

ESP: Contours du potentiel électrostatique

NBO: Analyse des orbitales naturelles de liaison (Natural bonding orbitals)

MDS: Simulations de la dynamique moléculaire

Introduction Générale

Introduction générale

Les bases de Schiff, ces dernières années, constituent une catégorie intéressante de ligands organiques très utilisés en chimie de coordination en raison de la contenance dans leurs structures le groupement azométhine ($>C=N-$) et d'autres groupements fonctionnels tels que : $-NH$, $-N = N-$, $-C = N-$, $-CHO$, $-OH$. Ce type de composés organiques forme une classe importante de ligands pourvus d'une grande aptitude de réagir en qualité d'agents chélatants dans la complexation des ions métalliques ^[1-3], ils sont intensivement étudiés à cause de la flexibilité synthétique, sélectivité et sensibilité envers une grande variété de métaux ^[4-5]. Ils se sont révélés très utiles dans la médecine comme antibiotiques, agents anti-inflammatoires, dans la biologie comme antibactérien, antioxydant, antifongique et également dans l'industrie comme composés possédant des propriétés inhibitrices de la corrosives ^[6].

L'étude de l'inhibition de la corrosion des métaux et alliages en milieu acide par des composés organiques reste un domaine de recherche très attractif. Les principaux domaines d'application des solutions acides, dans les bains de décapage des métaux et le nettoyage des installations industrielles. Les acides sont largement utilisés dans de nombreux procédés de synthèse industrielle. Les acides disponibles commercialement, l'acide chlorhydrique est le plus fréquemment utilisé et qui remplace de plus en plus l'acide sulfurique. D'autres acides tels que l'acide nitrique, phosphorique, perchlorique, citrique, acétique et formique sont utilisés seulement pour des applications spécifiques. L'utilisation des inhibiteurs constitue un moyen original pour lutter contre la corrosion, ces inhibiteurs sont généralement adsorbés sur la surface du métal ^[7-10].

En outre, l'adsorption est décrite par deux principaux types d'interaction à savoir l'adsorption physique et la chimisorption. Ces deux types d'adsorption sont influencés par la nature, la charge du métal et la structure chimique du produit organique ^[11-13]. Il est généralement admis que le processus d'adsorption chimique met en jeu un partage d'électrons entre les molécules de l'inhibiteur et les orbitales "d" insaturées de la surface du métal permettant de former, respectivement, des liaisons de coordination ou des liaisons covalentes.

Le transfert d'électrons se fait avec les orbitales des molécules organiques ayant des électrons faiblement liés. Comme il peut aussi se produire avec des molécules ayant des liaisons multiples ou des noyaux aromatiques possédant des électrons π .

Introduction générale

Les bases de Schiff contenant des liaisons insaturées et/ou des hétéroatomes comme (N, O, S) avec des paires d'électrons libres et les groupements fonctionnels tels que : -NH, -N = N-, -C = N-, -CHO, R-OH, sont souvent de bons inhibiteurs de la corrosion en milieu acide [14-18].

Les hétérocycles ont des propriétés inhibitrices et leur mode d'action a fait l'objet de plusieurs travaux, un grand nombre de composés organiques type base de Schiff a été étudiés comme inhibiteurs de corrosion du fer et ces alliages en milieux acides [19-21].

Dans ce travail de recherche, nous nous sommes intéressés à la synthèse et l'étude de l'effet anticorrosif de trois nouveaux composés organiques azométhines sur la corrosion de l'acier XC48 en milieu acide chlorhydrique (HCl) 1M, à l'aide des méthodes électrochimiques, courbes de polarisation, spectroscopie d'impédance (EIS) et la méthode de perte de masse (la gravimétrie).

Le présent manuscrit est subdivisé en quatre chapitres :

Le premier chapitre est consacré à un rappel bibliographique comportant des définitions, des notions sur les ligands et les complexes base de Schiff, ainsi qu'une présentation de quelques travaux concernant la synthèse, la caractérisation et les différents domaines d'application de ces ligands et leurs complexes y compris leur utilisation comme inhibiteurs de corrosion des métaux en milieux agressifs.

Le second chapitre présente la partie expérimentale concernant la synthèse et la caractérisation physico-chimique de quatre bases de Schiff et de leurs complexes.

Le troisième chapitre est réservé à l'étude cristallographique de deux bases de Schiff par la méthode DRX sur des monocristaux.

Le quatrième chapitre expose les résultats de l'étude de l'efficacité inhibitrice des molécules synthétisées contre la corrosion de l'acier au carbone (XC48) dans le milieu HCl 1M en utilisant différentes techniques : la perte de poids (la gravimétrie), l'extrapolation des droites de Tafel, les impédances électrochimiques et la microscopie électronique à balayage (MEB). Ces méthodes de base ont été suivies par les calculs théoriques par la méthode (DFT) et la simulation de la dynamique moléculaire dont le but est de faire une corrélation entre les résultats expérimentaux et théoriques.

Enfin, ce travail est clôturé par une conclusion générale en résumant les résultats établis et en dégageant quelques perspectives à la lumière de ces derniers

Références bibliographiques

- [1] S.M. Pradeepa, H.S. Bhojya Naik, B. Vinay Kumar, K. Indira Priyadarsini, Atanu Barik, T.R. Ravikumar Naik., *Spec, chim, Acta Part A: Mol and Biom, Spectr.* 101 (2013) 132–139.
- [2] S. Datta, D. Kumar, R. J. Butcher, S. Bhattacharya., *Inor. Chimica .Acta.* 377 (2011) 120–128.
- [3] A. Ahmed, A. Salima. A. BenGuzzi, S. Agumati., *J. Sci. Applications.* 2.(1)(2008) 3-90.
- [4] S. Patai (Ed.), *The Chemistry of the Carbon-Nitrogen Double Bond*, J Wiley & Sons, London, 1970.
- [5] E. Jungreis and S. Thabet, *Analytical Applications of Schiff bases*, Marcell Dekker, New York, 1969.
- [6] A. El-Motaleb, M. Ramadan, M. Mohamed, Y. Shaban., *J. Mol. Stru.* 1006 (2011) 348 -355.
- [7] O. Benali, L. Larabi, B. Tabti, Y. Harek, *Anti-Corros. Method, Mater.* 52 (2005) 280-285.
- [8] A.S. Fouda, A.A. Al-Sarawy, E.E. El-Katori., *Desalination.* 201 (2006) 1-13.
- [9] G. Bereket, E. Hur, C. Ogretir., *J. Mol. Struct. (Theochem)* 578 (2002) 79-88.
- [10] Sk.A. Ali, M.T. Saeed, S.U. Rahman., *Corros. Sci.* 45(2003) 253-266.
- [11] O. Olivares, N.V. Likhanova, B. Gomez, J. Navarrete, M. E. L. lanos Serrano, E. Arce, J.M. Hallen., *Appl. Surf. Sci.* 252(2006) 2894-2909.
- [12] S. Trasatti, *Electrochim. Acta.* 36(1991) 1659-1667.
- [13] A. Popova, E. Sokolova, S. Raicheva, M. Christov., *Corros. Sci.* 45 (2003) 33-58.
- [14] M. Lagrenee, B. Mernari, M. Bouanis, M. Traisnel, F. Bentiss. *Corros. Sci.* 44 (2002) 573-588.
- [15] S. Tamil Selvi, V. Raman, N. Rajendran., *J. Appl. Elec.* 33 (2003) 1175-1182.
- [16] Mohammed Qasim Mohammed., *J. Res. Sci.* 37 (2011) 116-130.
- [17] M. Yadav, D. Sharma, T.K. Sarkar., *J. Mol. Liq.* 212 (2015) 451- 460 .
- [18] J. Vosta, J. Eliasek, *Corros. Sci.* 11(1971) 223-229.
- [19] D. Daoud, T. Douadi, S. Issaadi, S. Chafaa., *Corros. Sci.* 79 (2014) 50–58.
- [20] S. Benabid, T. Douadi, S. Issaadi, Ch. Penverne, S. Chafaa., *Measurement* 99 (2017) 53-63
- [21] P. Dohare, M A Quraishi, I. B. Obot., *J. Chem. Sci.* (2018) 130-148

CHAPITRE I

ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE SUR LES BASES DE SCHIFFE ET LEURS COMPLEXES

I. Étude bibliographique

I.1. Introduction

Ce premier chapitre présente un bref aperçu bibliographique sur les bases de Schiff et leur utilisation en tant qu'intermédiaires synthétiques et biologiques importants dans la synthèse de nouveaux composés organiques particulièrement hétérocycliques et d'édifices moléculaires métalliques. Les imines sont des composés chimiques contenant une double liaison carbone-azote en tant que groupe fonctionnel de formule générale $R_1CH=NR_2$, dont les radicaux R_1 et R_2 sont des groupes alkyle, aryle, cycloalkyle ou des noyaux aromatiques. Ces composés ont été largement étudiés en raison de leurs nombreuses applications dans divers domaines de la chimie et de l'industrie. Ces bases de Schiff ont récemment suscité un grand intérêt pour la construction de structures organiques bien ciblées, génèrent également des propriétés remarquables ^[1].

Certaines études ^[2-6] montrent que la présence d'un doublet d'électrons libre dans une orbitale hybridée sp^2 d'un atome d'azote du groupe azométhine, ont une importance chimique et biologique notable. En raison de la simplicité de leurs synthèses et de la propriété spécifique du groupe ($>C=N-$), les bases de Schiff forment facilement des complexes stables avec la plupart des ions métalliques. Ils sont généralement d'excellents agents chélatants, surtout quand un groupe fonctionnel comme le OH ou SH est présent à proximité du groupe azométhine ^[7-9].

Vue la diversité structurale, elles sont souvent utilisées comme inhibiteurs de corrosion dans l'industrie ^[10,13] et comme chélatants en chimie de coordination, leurs complexes métalliques présentent un grand intérêt dans plusieurs domaines d'application notamment en catalyse, en chimie analytique, en biologie, comme agents antibactériens, antioxydant et antifongiques, en médecine, comme systèmes anticancéreux et anti-infectieux ^[14]. L'ensemble des propriétés réelles ou potentielles que présentent les bases de Schiff et leurs complexes nous a incités à entamer, et à développer nos recherches dans ce domaine afin de préparer de nouvelles molécules susceptibles de présenter des propriétés similaires à celles décrites dans la littérature.

I.2. Les composés carbonylés

Les aldéhydes et les cétones sont des espèces chimiques organiques qui contiennent une double liaison $C=O$ (groupe carbonyle) avec deux substituants : (R et H = aldéhyde) et (R et R = cétone). Ils ont été utilisés comme produits de départ dans une grande diversité de synthèses de composés organiques, résultant de la grande réactivité de la double liaison $C=O$ due à la différence d'électronégativité entre l'atome du carbone et l'atome d'oxygène. En

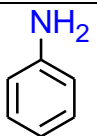
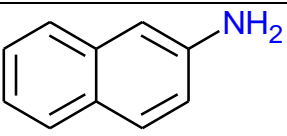
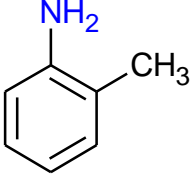
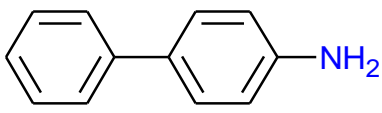
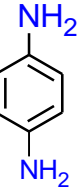
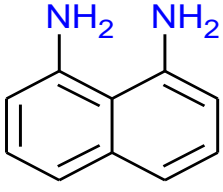
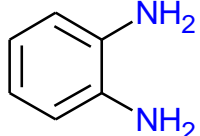
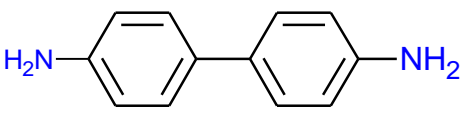
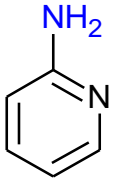
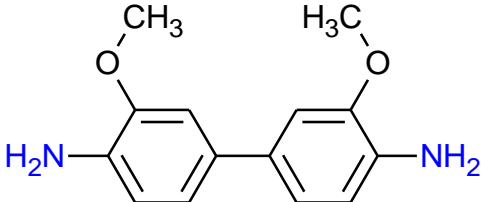
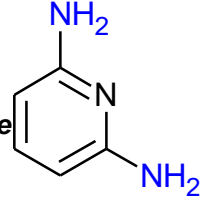
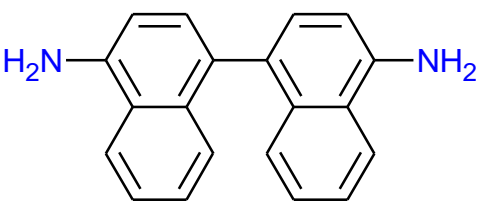
effet cette propriété implique la possibilité d'effectuer divers types des réactions (nucléophiles, condensation, etc.) sur le carbone fonctionnel ainsi qu'à son voisinage en raison de la mobilité de l'atome d'hydrogène en cette position.

I.3. Les amines et les composés azotés

Les amines sont des composés azotés, leur découverte est due au chercheur chimiste allemand CHARLES ADOLPHE WURTZ vers l'année 1850. Ce sont des molécules que renferment de l'azote en plus du carbone et de l'hydrogène on les considère comme résultant de la substitution d'un ou plusieurs atomes d'hydrogènes de l'ammoniac par des restes hydrocarbonés. Les amines primaires forment avec les aldéhydes, et beaucoup plus difficilement avec les cétones, des imines qui peuvent être isolées. L'addition est d'autant plus facile que le caractère nucléophile des réactifs azotés est élevé. C'est le cas de l'ammoniac, de la plupart des amines, de l'hydroxylamine et des hydrazines. Par contre, l'élimination est dans ce cas plus difficile et la vitesse de la réaction peut être augmentée par une catalyse acide. Inversement, les réactifs azotés, faibles nucléophiles, s'additionnent plus facilement sur les aldéhydes et cétones en présence d'un acide dont le rôle est d'activer le groupe carbonyle de ces fonctions. L'élimination d'une molécule d'eau est relativement facile dans ce cas. Cela montre l'importance du pH pour ces réactions ^[15].

Les amines aromatiques sont des hydrocarbures dans lesquels au moins un hydrogène du cycle a été remplacé par un groupement amine. Ces amines sont généralement synthétisées par nitration du cycle aromatique avec réduction ultérieure de l'amine. Elles se présentent sous forme solide et sont très faiblement hydrosolubles. La plus simple des amines aromatiques c'est l'aniline, elle est composée d'un radical -NH₂ lié à un cycle benzénique. Parmi les autres composés monocycliques et polycycliques figurent le 2-méthylaniline, le 4-aminobiphenyle, le 1-2-diaminobenzène, 1-8-diaminonaphtalène, les toluidines, les chloro-toluidines, le 4-4' diaminobiphenyle (benzidine), l'o-tolidine, l'o-dianisidine et la 3,3'-dichlorobenzidine sont les composés les plus importants du point de vue de la synthèse organique (**Tableau I.1**).

Tableau I.1 : Quelques amines aromatiques

Amine aromatique monocyclique	Amine aromatique polycyclique
<p>Aniline</p> 	<p>2 - naphtylamine</p> 
<p>2 - méthylaniline</p> 	 <p>4 - amino biphenyle</p>
<p>1- 4 diamine Benzene</p> 	 <p>1 - 8 diaminonaphthalène</p>
<p>1 -2 diamine benzene</p> 	 <p>4 - 4' diaminobiphényl</p>
<p>2 - amine pyridine</p> 	 <p>4 - 4' diamino(3 -3' dimethoxy)biphényl</p>
<p>1 - 6 diaminopyridine</p> 	 <p>4 - 4' diamino binaphthalene</p>

Les molécules contenant un atome ou deux atomes d'azote forment un groupe de composés de très grande importance en synthèse organique. On a choisi la molécule de la benzidine (**Figure I.1**)

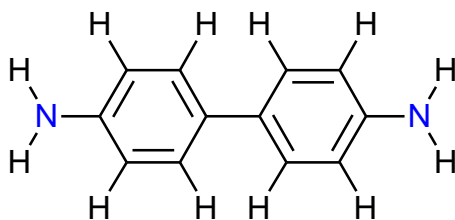


Figure I.1. Molécule de la benzidine.

I.4. La Benzidine

La Benzidine (numéro de cas: 92-78-5) porte aussi les noms de " de « 1,1' biphenyl-4,4'-diamine »; « p-diaminodiphényle »; « p, p'-bianiline »; p, p'-diaminobiphényle ». Un dérivé azoté du benzène. Sa formule condensée est : $C_{12}H_{12}N_2$.

La benzidine est un produit chimique synthétique qui ne se produit pas naturellement. Il s'agit d'un composé organique solide cristallin blanc ou légèrement gris. Dans l'environnement, la benzidine se trouve combinée à des particules en suspension soit à l'état «libre», soit sous forme de chlorure ou de sulfate ^[16].

Dans le passé, les industries américaines utilisaient de grandes quantités de benzidine pour produire des colorants ou colorants à base de benzidine, se sont largement utilisé dans le textile, l'impression, le cuir, la fabrication de papier, industries pharmaceutique, alimentaire, l'industrie du caoutchouc et dans la fabrication de matières plastiques. Aujourd'hui, elle n'a plus été fabriquée pour la vente aux États-Unis depuis des années 1970. Les grandes entreprises US, productrices de colorants n'utilisent plus la benzidine dans leurs procédés.

La benzidine n'est plus utilisée dans les laboratoires médicaux ou dans le caoutchouc et les plastiques. Cependant, de petites quantités de benzidine peuvent encore être fabriquées ou importées pour la recherche scientifique dans les laboratoires ou pour d'autres utilisations spécialisées ^[17].

I.4.1. Propriétés physico-chimiques de la benzidine

La benzidine est un produit chimique synthétique se présente sous la forme de cristaux blancs elle est peu soluble dans l'eau froide (4g par litre à 12°C), soluble dans l'eau chaude (9.4g par litre à 100°C) et dans de nombreux solvants organiques : cétone, acétates, alcools, etc...

La benzidine s'oxyde facilement à l'air et à la lumière en prenant une coloration brun-rougeâtre. Sous l'action de température élevée, le produit se décompose avec émission de fumées hautement toxiques composées de cyanures, de dioxyde de carbone, de monoxyde de carbone et d'oxydes d'azote ^[17,18], elle se comporte comme une base faible. Les propriétés

Chapitre I : Étude bibliographique sur les bases de Schiff et leurs Complexes

chimiques du composé sont liées à l'existence de 2 noyaux aromatiques (d'où des réactions de réduction) et à celle de la fonction amine (d'où des réactions d'oxydation, de di-azotation et d'acétylation).

Les principales caractéristiques physiques et chimiques de la benzidine sont présentées dans le tableau I.2

Tableau. I.2. Propriétés physico-chimiques de la benzidine ^[16].

Nom chimique	Benzidine	
Synonyme (s):	4,4'-diphényldiamine ; 4,4'-diaminobiphényle; 4,4 'Diphénylènediamine; (1,1'-biphényl) -4,4'-diamine	
Formule chimique:	$C_{12}H_{12}N_2$	
Numéros d'identification	CAS 92-87-5	
Masse molaire	184.26 g/mole	
Couleur	blanc ou blanc rougeâtre	
État physique	Solide	
Point de fusion	125 °C	
Point d'ébullition	400 °C à 740 mm Hg	
Masse volumique	1.25 kg/l	
Densité de vapeur (air=1)	6.36	
Solubilité	L'eau	à 20 ° C, 2,26 mg/L à 100 ° C, 9,3 g/L
	Solvant(s) organique (s)	200 g/L (alcool bouillant) 20 g/L (d'éther)

I.4.2. Utilisation de la benzidine

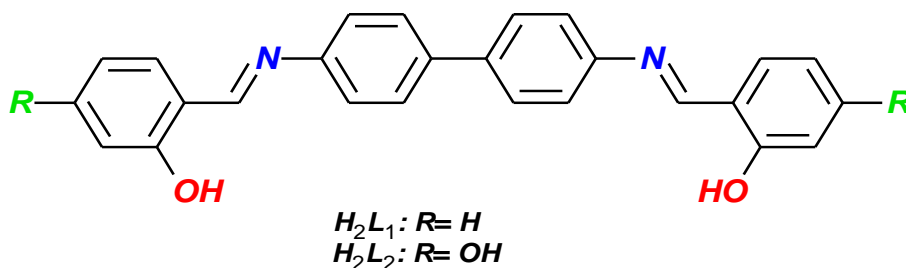
La benzidine et ses dérivés sont les matières premières pour la synthèse de colorants azoïques (colorants à base de benzidine), Les colorants à base de benzidine sont largement utilisés dans le textile, l'impression, le cuir, la fabrication de papier, industries pharmaceutique et alimentaire ^[19]. La benzidine a également été utilisée dans l'industrie du caoutchouc et dans la fabrication de matières plastiques ^[20], D'autres utilisations sont énumérées pour la benzidine, notamment pour détecter H₂O₂ dans le lait et pour la détermination de la nicotine.

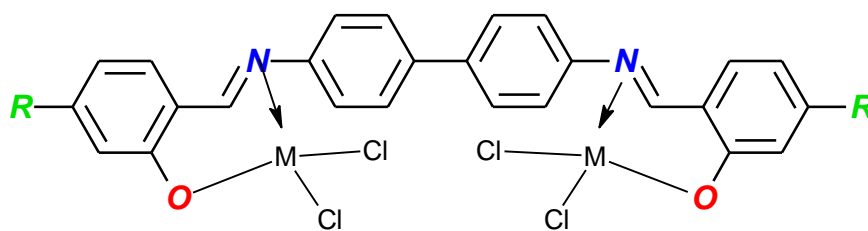
La benzidine a également été utilisée en petites quantités pour la fabrication de produits chimiques organiques et comme agent de laboratoire.

La benzidine était autrefois utilisée dans les laboratoires cliniques pour la détection de sang, mais cette demande a été interrompue en raison de problèmes de sécurité et de la disponibilité de méthodes plus spécifiques ^[21].

Bien que la benzidine a été identifiée comme cancérigène pour la vessie humaine en 1973 et hautement toxique, elle est utilisée dans un nombre de travaux comme ligands dans les complexes organométalliques.

Parmi les travaux consacrés à la synthèse des complexes à base de benzidine on peut citer les travaux effectués dans notre laboratoire par *L. Sibous et al.* ^[22], concernant la synthèse de nouveaux ligand bases de Schiff par condensation de 2-hydroxybenzaldehyde ou de 2,4-dihydroxy-benzaldéhyde (**Figure I.2**) avec le 4,4'-diaminobiphényl dans l'éthanol absolu avec un rapport molaire 2: 1 en donnant des ligands de forme H₂L tétradentés pour se coordonner avec les chlorure de Co(II), Ni(II) et Cd(II), conduisant à des complexes métalliques où le rapport métal : ligand est de 2 : 1. Tous les composés ont été caractérisés par analyse élémentaire, infrarouge, UV- visible, spectroscopie de masse, RMN et DSC. Les voltamogrammes cycliques des ligands et de leurs complexes dans le DMF ont été discutés.





$M = \text{Co}, \text{Ni} \text{ et } \text{Cd}$

Figure I.2. Structures des ligands bases de Schiff et leurs complexes Co(II), Ni(II) et Cd(II).

Une nouvelle base de Schiff Bis (salicylaldehyde) benzidine a été synthétisée par *A.Zeyad et al.* [23] par condensation de 2-hydroxybenzaldehyde avec le 4,4'-diaminobiphényl dans l'éthanol absolu dans un rapport molaire 2:1 (**Figure I.3**). La caractérisation du composé a été effectuée par les techniques spectroscopiques, infrarouge, UV-Visible, spectres de fluorescence et RMN. Les spectres infrarouge FT-IR, UV-visible et RMN théoriques sont calculés en utilisant la méthode de la théorie de la densité fonctionnelle (DFT /B3LYP) avec la base 6-311G (d, p) et (TD-DFT). La corrélation entre la théorie et les résultats expérimentaux a été discutée. L'intensité de fluorescence du composé dans le solvant THF était déterminée. Les résultats obtenus montrent que la meilleure valeur pour l'intensité de fluorescence est à pH=5 et à pH=7.

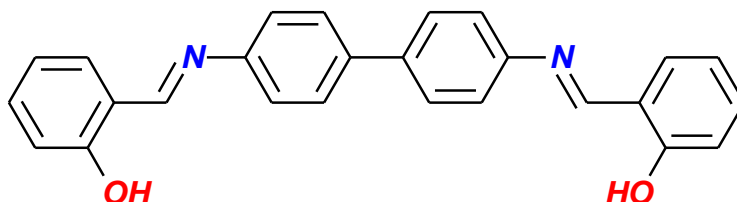


Figure I. 3. Structure du Bis (salicylaldehyde) benzidine

K. Rehab. et al. [24] a synthétisé une nouvelle série de complexes de métaux de transition de Co (II), Ni (II), Hg (II), Cu (II) et Mn (II) à partir d'un nouveau ligand base de schiff binucléaires par la réaction de condensation de benzidine avec l'acide glyoxylique dont les structures sont représentées ci-dessous. (**Figure I.4**). Les travaux réalisés se résument comme suit: dix nouveaux complexes de Co(II), Cu (II), Ni (II), Mn (II) et de Hg (II) ont été synthétisés et caractérisés par spectroscopie UV-Vis, IR, RMN-¹H, RMN-¹³C, analyse élémentaire, spectre électronique, mesures de conductivité et mesure du moment magnétique, afin de mettre en évidence leurs activités biologique. La stœchiométrie des complexes a été 1:1 (M:L) et 2 :1 (M:L). Les données analytiques ont montré que la géométrie des complexes [(CoL)₂ (H₂O)₄], [(NiL)₂ (H₂O)₄], [(CuL)₂ (H₂O)₄] et [(MnL)₂ (H₂O)₄] est octaédrique par contre les complexes [(NiCl)₂ (L) (H₂O)₄], [(CuCl)₂ (L) (H₂O)₄], [(HgCl)₂ (L) (H₂O)₄] et

Chapitre I : Étude bibliographique sur les bases de Schiff et leurs Complexes

$[(\text{HgL})_2]$ est plan carré ainsi que les complexes $[(\text{MnCl})_2 (\text{L}) (\text{H}_2\text{O})_4]$ et $[(\text{CoCl})_2 (\text{L}) ((\text{H}_2\text{O})_4)]$ est tétraédrique. L'activité biologique du ligand macrocyclique et ses complexes métalliques ont été testés contre quatre types de bactéries tels que Bacillus, Escherichia Coli, Pseudomonas et Staphylococcus aureus. Le ligand de base et ses complexes, Mn (II), Ni (II), Co(II), Cu(II) et Hg(II) ont montré un diamètre d'inhibition contre tous les types de bactéries, les résultats indiquent que tous les composés ont une bonne activité biologique et certains complexes ont des activités plus élevées que le ligand libre.

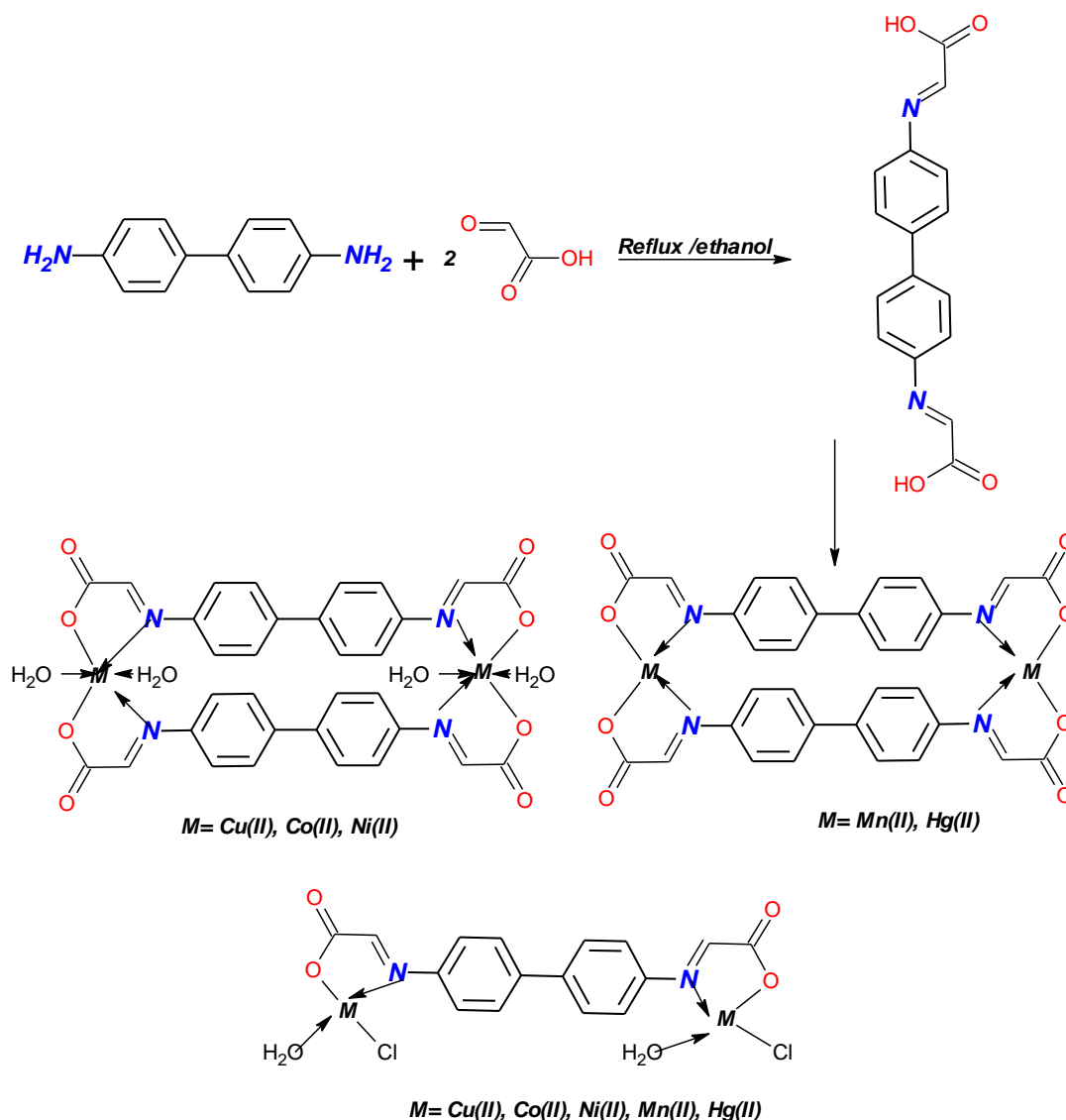


Schéma I.1. Synthèse des ligands et leurs complexes de Cu(II), Ni(II), Co(II), Mn(II) et Hg(II).

En novembre 2005, R.N. Jadeja et al.^[25], a publié une étude ayant pour objet « Préparation de différents complexes polymériques par l'interaction de 4,4i-(4,4i

biphenylylenebisazo) -disalicylaldehyde Phenylhydrazone avec différents ions métalliques VO (II), Cr(III), Mn(II), Co(II), Ni(II), Cu(II) et Zn(II) dans le DMF ». Les complexes ainsi obtenus ont été soumis à des analyses spectrales (réflexion électronique, infrarouge IR, mesures magnétiques). Les résultats obtenus montrent que les complexes ont une géométrie octaédrique autour des ions métalliques, à partir des liaisons des atomes d'oxygènes phénoliques et l'azote azométhine. Tous les complexes polymériques ont une bonne stabilité thermique.

Aussi, *N. Raman et al.*^[26], a publié une étude intitulée: « Conception et synthèse d'un ligand macrocyclique et ses complexes antifongiques ». Les travaux réalisés se résument comme suit: trois nouveaux complexes de Cu(II), Co(II) et Zn(II) avec un ligand macrocyclique provenant de la condensation de diéthylphtalate et de benzidine ont été conçus, synthétisés et caractérisés par spectroscopie UV-Vis, IR, analyse élémentaire et spectre de masse afin de mettre en évidence leurs activités antifongiques. La stœchiométrie des complexes a été 1:1 (M:L). Les données analytiques ont montré que la géométrie des complexes est plan carré. L'activité antifongique du ligand macrocyclique et ses complexes métalliques ont été testés in vitro contre les champignons tels que *Aspergillus Niger*, *A. flavus*, *Harizanium Trichoderma*, *Viridae T.* et *Rhizoctonia solani*

I.5. Les ligands bases de Schiff et leurs complexes

I.5.1. Le ligand

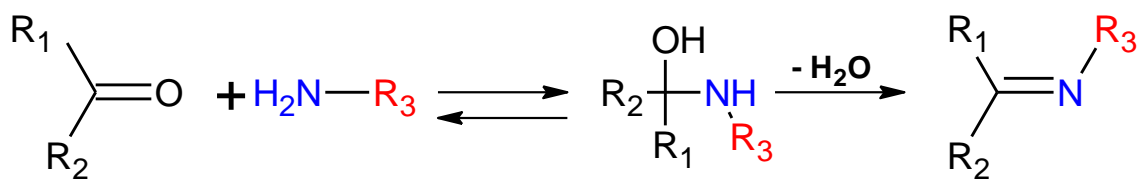
Le mot ligand d'origine latine « ligare » signifie « lier » en français. Il est utilisé pour décrire des molécules ou des ions qui délocalisent une partie de leur densité électronique sur un cation métallique^[27]. On appelle un ligand ou (coordinat) les groupements assurant l'entourage immédiat d'un ion central positif accepteur de doublets électroniques.

Les ligands bases de Schiff et leurs complexes métalliques de transition représentent une classe importante de chélates dans la chimie de coordination. Ces composés ont toujours joué un rôle important dans différents domaines de la chimie. En effet, des efforts considérables ont été déployés pour développer des méthodes de synthèse de ces composés. Cette catégorie de composés a été une sorte de modèles pour les ligands porphyrines et leurs complexes de métaux de transition qui ont suscité, pendant très longtemps une attention très particulière chez beaucoup de chercheurs en se basant sur leur importance dans le domaine biologique, médicinale, pharmaceutique, catalytique, magnétique ainsi que dans le domaine industriel.

I.5.2. Les bases de Schiff

Les bases de Schiff, nommées par Hugo Schiff, sont des composés comportant dans leurs structures une double liaison -C=N- formée à la suite de la condensation entre l'atome d'azote d'une amine primaire et l'atome de carbone d'un carbonyle comme indiqué ci-dessous (**Schéma I.5**) [28]. Elles ont une formule générale de type $\text{R}^1\text{R}^2\text{C}=\text{N-R}^3$ où R est un radical alkyle ou aryle. Dans cette définition, une base de Schiff est synonyme d'azométhine. Dans le cas où le carbone doublement lié à l'azote porte un atome d'hydrogène la base de Schiff est appelée une aldimine (azométhines où le carbone n'est lié qu'à un seul hydrogène), de formule générale $\text{RCH}=\text{N-R}'$ [29]. Elles sont le résultat de la transformation d'un groupement carbonyle (C=O) en groupement imine ou azométhine (>C=N-). Les imines contenant divers atomes donneurs (comme N, O, S etc.) montrent une large gamme d'application depuis sa découverte, la présence d'un doublet libre d'électrons dans une orbitale hybridé sp^2 de l'atome d'azote du groupement azométhine est d'une importance chimique considérable et présente une excellente aptitude à la chélation, en particulier lorsqu'il est utilisé en combinaison avec un ou plusieurs atomes donneurs proches du groupement azométhine. Le groupement carboné porté par l'atome d'azote fait des bases de Schiff une imine stable et lorsque R' est un phényle ou un phényle substitué, les bases de Schiff qui en découlent sont appelés aniles [30].

Elles sont considérées comme des ligands organiques potentiellement chélatants et peuvent en plus du groupement imine comporter dans leurs structures un certain nombre de groupements donneurs de doublets électroniques disposés dans la molécule de façon à se coordiner à un centre métallique en même temps que l'atome d'azote de l'azométhine. Elles sont ainsi classées suivant le nombre d'hétéroatomes contenus dans leurs structures, appelés « dents » et peuvent être alors mono, bi, tri, tétra et poly dentâtes (**Schéma I.5**)



$\text{R}_1, \text{R}_2, \text{R}_3 = \text{Alkyle ou Aryle}$

Schéma I.2. Synthèse d'une base de Schiff.

Dans les différentes stratégies de synthèse de ce type de bases, la réversibilité de la réaction impose souvent l'élimination de l'eau du milieu réactionnel afin de déplacer l'équilibre vers la formation de la base de Schiff souhaitée. La réaction est réalisée généralement dans un milieu alcoolique et souvent sous reflux en présence d'un acide comme

catalyseur et en quantité infime. Elles sont obtenues par la réaction de condensation des amines primaire avec des composés carbonyles aldéhyde ou cétone, le processus mécanistique correspond à une addition nucléophile de l'atome d'azote de l'amine sur le groupement carbonyle protoné de l'aldéhyde ou cétone ^[29]. (Schéma I.6)

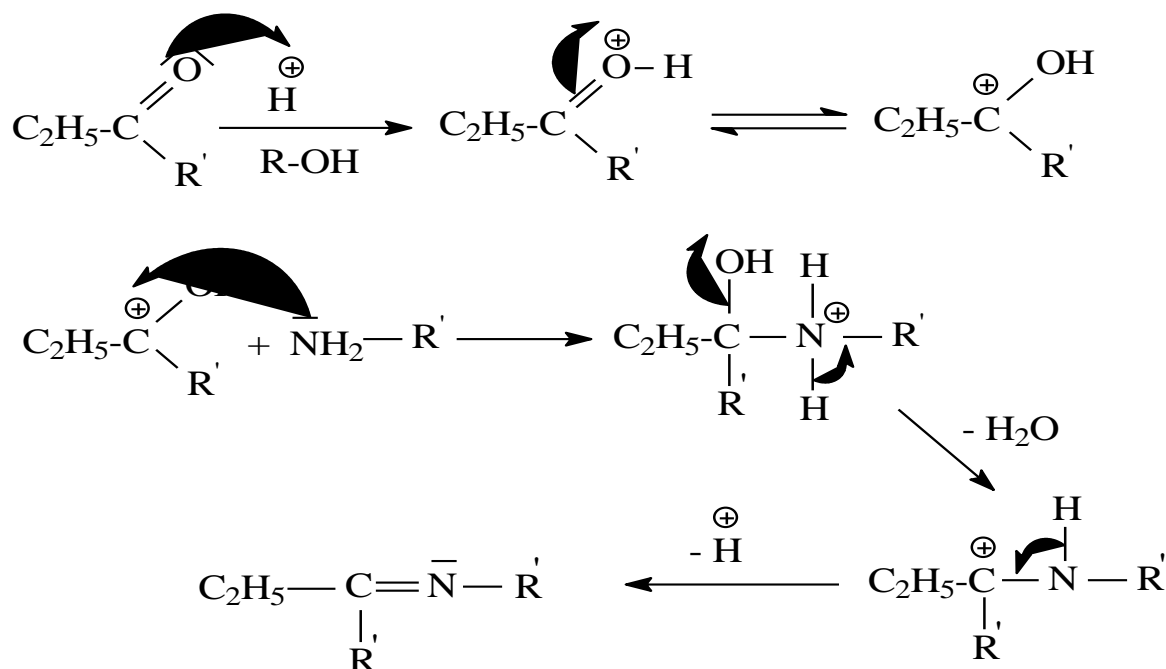


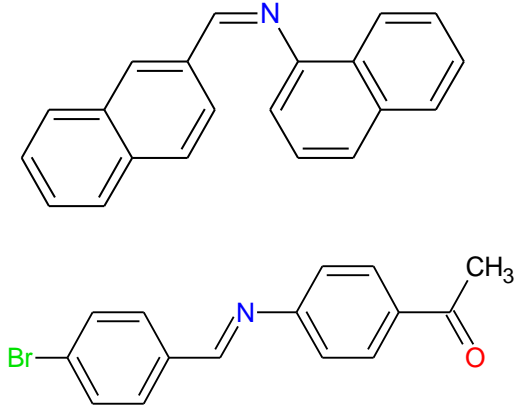
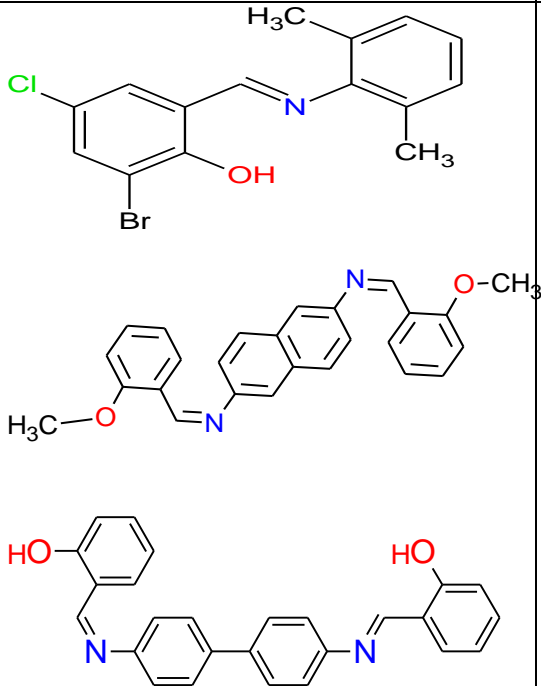
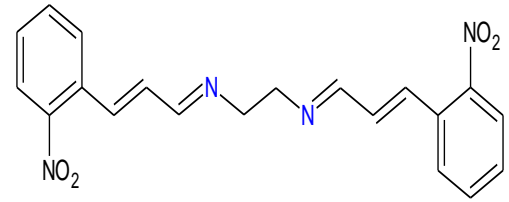
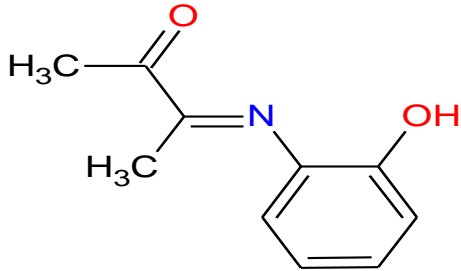
Schéma I.3. Synthèse d'une imine ou base de Schiff catalysée par un acide.

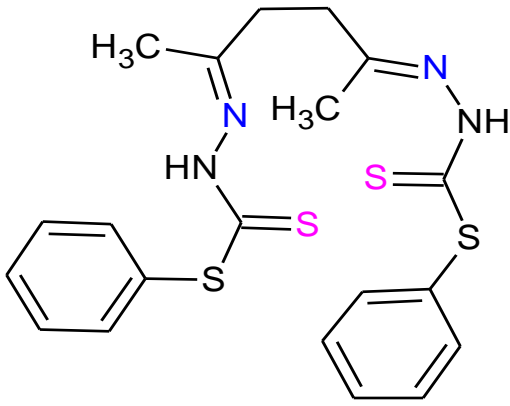
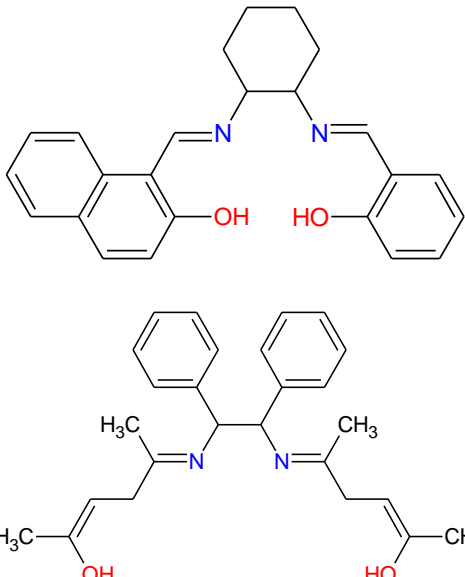
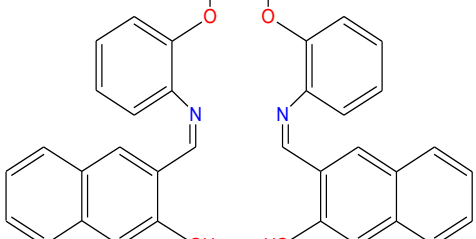
Cependant il faut remarquer que d'autres facteurs peuvent influencer le déroulement de la synthèse du composé iminique tels que le pH de la solution, la chaîne des groupements liés au carbone du carbonyle et celui de l'amine primaire ainsi que les effets électroniques. Ainsi l'amine étant basique, sa nucléophilie sera affaiblie en milieu fortement acide, en fixant un proton. En milieu basique la réaction est ralentie par rapport à la précédente, en raison du caractère électrophile faible du carbone doublement lié à l'oxygène non protoné

I.5.3. Classification des ligands bases de Schiff

Les bases de Schiff peuvent se présenter comme des structures monodentate, bidentates, tridentates, tétradentates ou polydentates capables de former des complexes très stables avec les métaux de transitions. Le tableau I.3 illustre la classification selon leurs sites de coordinations de quelques exemples cités dans la littérature.

Tableau I.3. Les différents types de base de Schiff et leurs sites de coordinations

Structure de base de Schiff	Site de coordinations	Types de base de Schiff	Références
	[N]	monodentée	Jarrahpour et coll ^[31] M. Köse et coll ^[32]
	[N,O]	bidentée	Yaning Guo et coll ^[33] Zeyad A. Saleh et coll ^[34]
	[N,N]	bidentée	William Clegg et coll ^[35]
	[O, N, O]	tridentée	M.Akbar Ali et coll ^[36]

 <p>The structure shows a central nitrogen atom bonded to two methyl groups (H₃C) and two imine groups. Each imine group is further substituted with a thioether group (-S-Ph) and a thioamide group (-NH-C(=S)-Ph). The donor atoms are highlighted in blue (N) and pink (S).</p>	<p>[N, N, S, S]</p>	<p>tetradentée</p>	<p>May Lee Low et coll ^[37]</p>
 <p>The structure features a central nitrogen atom bonded to a cyclohexane ring and two imine groups. Each imine group is substituted with a 2-hydroxyphenyl group (-CH=CH-C₆H₄-OH). The donor atoms are highlighted in blue (N) and red (O).</p>	<p>[N, N, O, O]</p>	<p>tetradentée</p>	<p>Krzysztof A et coll ^[38] Mohaddeseh M et coll ^[39]</p>
 <p>The structure shows a central nitrogen atom bonded to two imine groups. Each imine group is substituted with a 2-hydroxyphenyl group (-CH=CH-C₆H₄-OH) and a phenoxy group (-O-C₆H₅). The donor atoms are highlighted in blue (N) and red (O).</p>	<p>[O, O, N, N, O, O]</p>	<p>hexadentée</p>	<p>H. Temel et coll ^[40]</p>

I.5.4. Les complexes bases de Schiff

Les ligands bases de Schiff forment facilement des complexes métalliques stables avec les ions des métaux de transition qui possèdent des orbitales (d) vacants, ils représentent une classe importante de chélatants dans la chimie de coordination. La découverte des propriétés complexantes de bases de Schiff par Pfeiffer^[41], en 1931 a conféré ces dernières années une importance particulière et sans cesse grandissante, comme le prouve la multitude de travaux jusqu'à nos jours. Les premiers complexes ont été obtenus selon le schéma suivant.

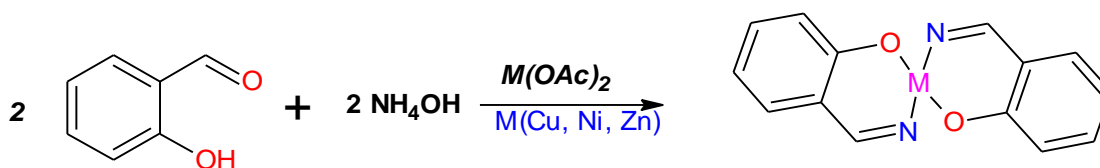


Schéma I.4. Synthèse des complexes de Cu(II), Ni(II) et Zn(II) proposés par Pfeiffer

Le développement de nouvelles bases de Schiff attire maintenant l'attention de nombreux chercheurs, en particulier les ligands bases de Schiff bidentés, tétradentates ou polydentés. Ces derniers sont de fait beaucoup plus intéressants à cause de leur capacité à coordonner avec les ions métalliques à un atome donneur tel que N, O, S ou N₂, O₂, S₂ et en plus particulièrement l'azote de l'azométhine, les complexes bases de Schiff ont pu acquérir une importance remarquable en chimie de coordination du fait qu'ils sont dotés de propriétés intéressantes en chimie organique. En 1963 Ziegler *et al.* ont obtenu le prix Nobel de chimie pour leurs travaux dans ce domaine, qui ont conduit notamment au développement de catalyseurs basés sur les métaux de transition en vue de les employer dans des synthèses de composés bien ciblés. L'importance des complexes de coordination déborde largement le cadre de la chimie organique ^[41-43].

La classification de ces complexes se fait selon la nature du ligand, on distingue deux types de complexes : Complexe à base de ligands symétriques, Complexe à base de ligands non-symétriques.

I.5.4.1. Les complexes à base de ligands symétriques

Les ligands symétriques décrits avec différents substituants en *ortho* permettent l'accès facile à la synthèse de complexes symétriques. À cet effet, on peut noter que les premières séries de complexes de bases de Schiff du cuivre, du nickel, du Cobalt et du Zinc, décrites par Pfeiffer *et al.* ^[44,45], présentent une sphère chélatante composée de ligands tétradentates avec un pont éthylène (Schéma.I.8) :

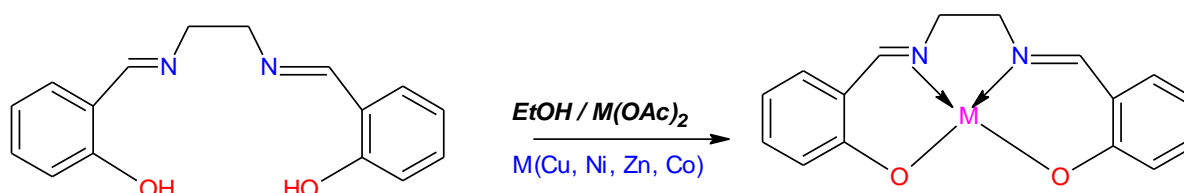


Schéma I.5. Synthèse des complexes de Cu(II), Ni(II), Zn(II) et Co(II) proposés par Pfeiffer et al ^[44]

Cependant, une structure plus commune rencontrée dans la littérature est celle du dérivé tétradentate synthétisé à partir de salicylaldéhyde et d'une diamine, connu sous le nom de dérivé de Salen. Ces structures de Salen (salicyléthylènediamine) peuvent être considérées comme le prototype des ligands symétriques de bases de Schiff de N, N, O, O tétradentés.

M. M. Abd-Elzaher^[46] a synthétisé une série de complexes métalliques à partir de la réaction de condensation de l'ortho phénylènediamine avec le salicylaldéhyde, la 2-hydroxyacétophénone et le 2-hydroxy-naphtaldéhyde dont les structures sont représentées ci-dessous. (Figure.I.4).

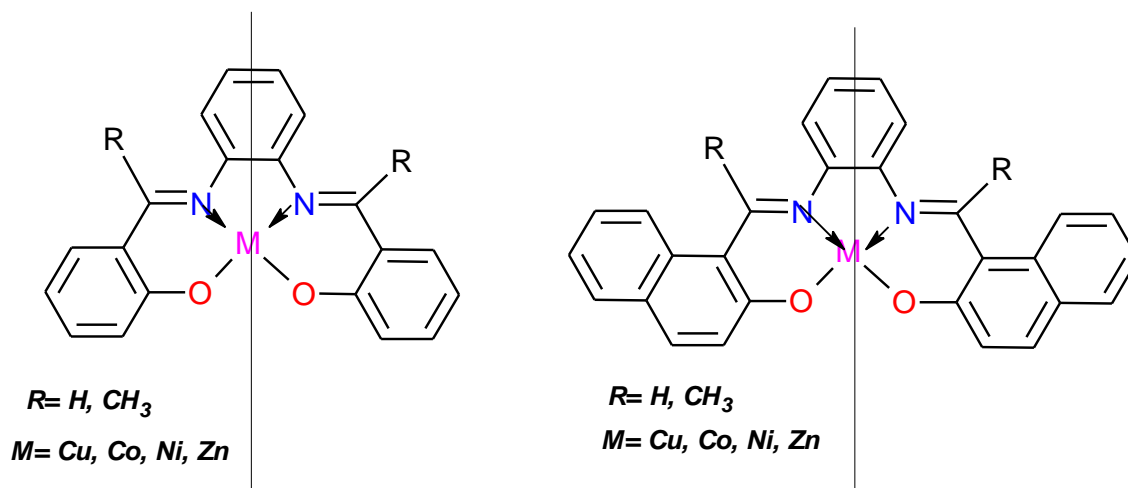


Figure I.4. Structures de complexes métalliques symétriques à base de ligands Salen.

D'autres travaux concernant la préparation des complexes binucléaires ont été cités en utilisant d'autres variétés de ligands bases de schiff symétriques chélatants où l'unité portée par le carbone iminique est un hétérocycle dont l'hétéroatome est en position permettant la formation de métallacycles. G. Zhang et al.^[47], en faisant réagir le ligand le 1,2-bis[(1H-pyrrol-2-yl)méthylène] azine avec une solution éthanolique de chlorure de cuivre (II) ou de fer (II), en proportions molaires métal/ligand :2/2 ,ont pu réaliser la synthèse du complexe binucléaire de Cu(II) de structure symétrique comme représentées ci-dessous (figure I.5).

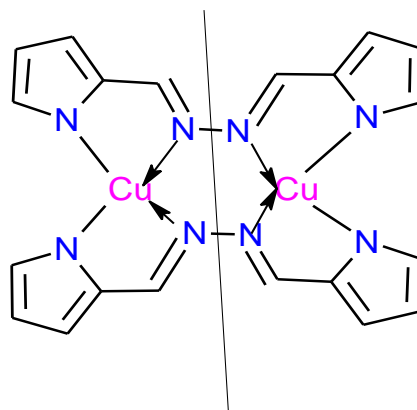


Figure I.5. Structure générale du complexe symétrique binucléaire de Cu

I.5.4.2. Les complexes à base de ligands non-symétriques

Les complexes bases de Schiff non symétriques ont attiré l'attention de nombreux chercheurs dans le monde au cours de ces dernières années, à cause de leurs multiples applications dans plusieurs domaines : biologie, analyse, catalyse et électro-catalyse. La non symétrie de ces composés peut être approchée de deux manières générant deux catégories de composés ; celle des complexes bases de Schiff asymétriques (munis d'un ou de plusieurs carbones asymétriques) et celle des complexes bases de Schiff non symétriques (présentant une dissymétrie structurale).

Beaucoup de publications décrivant la préparation des demi-unités ligands semblables ou différentes ont récemment fait leur apparition dans la littérature. Par conséquent de nombreux travaux ont été orientés sur l'obtention des bases de Schiff dissymétriques. *Atkins et al.*^[48] sont les pionniers dans la synthèse de complexes bases de Schiff non symétriques dérivant de la condensation de différents aldéhydes et cétones sur différents diamines primaires dans un solvant organique. Les aldéhydes et les cétones réagissent avec une seule fonction amine laissant la seconde fonction amine intacte qui à son tour se condense avec un autre dérivé carbonyle différent pour conduire aux demi-unités ligands correspondants. Ces derniers réagissent avec les sels métalliques entre autre les acétates de Cu(II) et de Ni(II) pour donner les complexes bases de Schiff non-symétriques. Ceci est schématisé ci-après

(Figure.I.6)

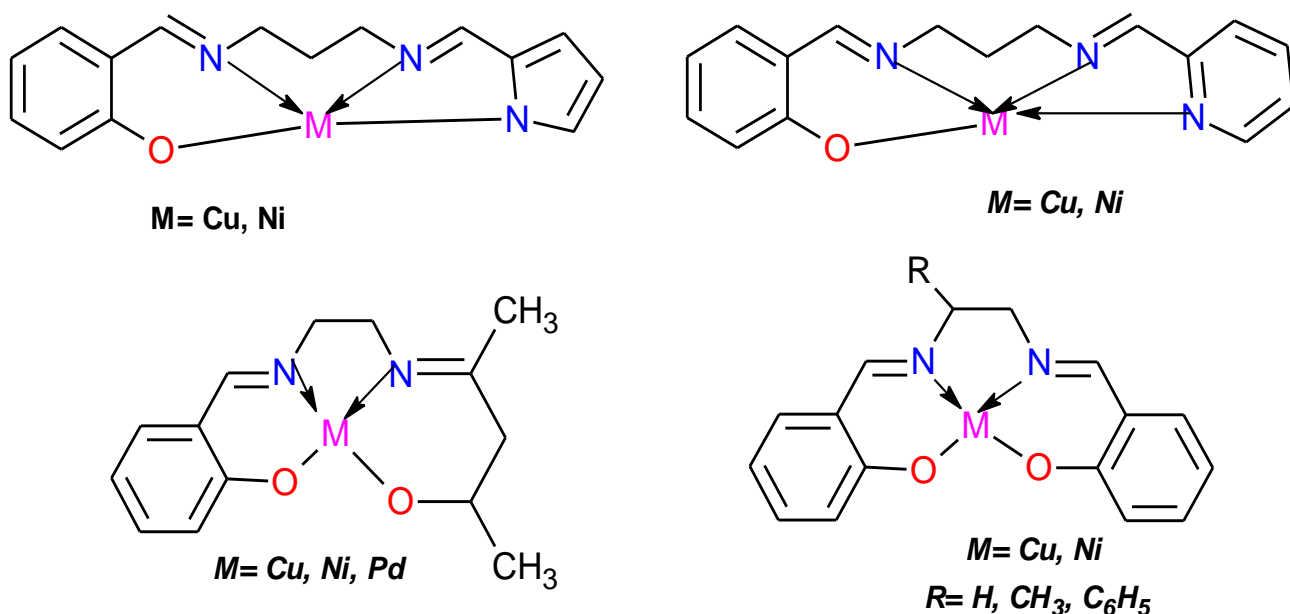


Figure I. 6. Complexes bases de Schiff non symétriques^[48].

I.6. Applications des imines et leurs complexes

Les imines restent aussi des composés importants en raison de leur large éventail d'activités biologiques et leur application industrielle. C'est ainsi que la chimie des bases de Schiff a connu une attention particulière, inhérente à la mise en évidence des différentes applications de plusieurs dérivés imines dans divers domaines telles que la médecine comme agent anticancéreux ^[49], en catalyse homogène, hétérogène, l'analytique ^[50,51], l'activité biologique comme agents antibactériens et antifongiques ^[52,53]. En effet, elles ont des propriétés anti-VIH et antagonistes calciques. Les groupes imines ou azométhines sont présents dans différents produits naturels, composés dérivés d'un produit naturel, et composé non-naturel. Le groupe imine y présenté été démontré d'être indispensable à leurs activités biologiques.

Les complexes bases de Schiff ont pu acquérir une importance remarquable en chimie de coordination du fait qu'ils sont dotés de propriétés intéressantes. Ils sont exploités dans divers domaines telles que la chimie analytique, la catalyse homogène et hétérogène, l'industrie pharmaceutique, la médecine, la biologie ainsi que dans l'industrie lutte contre la corrosion. Ces imines et leurs complexes sont exploités dans divers domaines de la vie, parmi lesquels on cite quelques domaines d'utilisations.

I.6.1. Activités biologiques des bases de Schiff et de leurs complexes

Actuellement, il y a un intérêt considérable au développement des molécules organiques synthétiques. Les imines et leurs complexes sont bien connus et constituent une classe utile de composés organiques. Ils sont aussi exploités dans le traitement de certaines maladies, par exemple comme agents anti-inflammatoires, anticancéreux, antiviraux, antioxydant, anti-tumeurs et cytotoxiques. Certains complexes de platine issus de certaines bases de Schiff ont été utilisés dans le traitement de certains cancers. Les propriétés biologiques des imines peuvent être attribuées à différents groupements présents dans leurs structures, à savoir l'azométhine (C=N), l'hydroxyle (OH), méthoxy, les halogènes ainsi qu'à certains hétéroatomes constituant les parties cycliques de la molécule, tels que l'azote, l'oxygène et le soufre ^[54]. L'activité antibactérienne de ces systèmes a été étudiée vis-à-vis de plusieurs souches bactériennes, telles que *Escherichia coli*, *Staphylococcus Aureus*, *Bacillus Subtilise* et *Candida Albicans*. Leur activité antifongique vis-à-vis de plusieurs champignons a été également étudiée ^[55]. Pour cette raison, et dans le but d'éclairer l'intérêt thérapeutique des imines et de leurs complexes métalliques, nous rapportons quelques activités biologiques des bases de Schiff et de leurs complexes. Les composés antibactériens à base de métal semblent être une recherche prometteuse pour

concevoir une nouvelle méthodologie thérapeutique de nouveaux médicaments antibiotiques pour contrôler et prévenir la croissance de souches bactériennes. La recherche et le développement des traitements les plus efficaces des agents antioxydants, antifongiques, antivirales, anti-tumorale et anticancéreuses est sans aucun doute un besoin médical urgent. Dans ce contexte on peut citer quelques travaux intéressants.

Les bases de Schiff ont été présentées comme agents antibactériens prometteurs. Par exemple, la base de Schiff de la formule générale $C_{21}H_{18}ON_5S$ est également été rapportée comme agent antibactérienne ^[56]. L' étude qui a été effectuée par *Palanimurugan et al.* ^[56], pour but de la préparation et la caractérisation des complexes de base de Schiff Salicylalidene -4- 10 iminoantipyryny 1-2-iminothiazole de la formule générale $C_{21}H_{18}ON_5S$ par cinq métaux de transition dont le Cuivre(II), Cobalt(II), Nickel(II), Vanadium(II) et Zinc(II). L'activité a également été vérifiée par une analyse antibactérienne *in vitro* contre des bactéries à Gram négatif (*Escherichia coli*, *Klebsiella pneumoniae* et *Salmonella typhi*) et deux types à Gram positif (*Staphylococcus aureus* et *Bacillus subtilis*). Selon les valeurs obtenues de (CMI) les complexes montrent une activité antibactérienne très intéressante par rapport au ligand correspondant (**Figure I.7**).

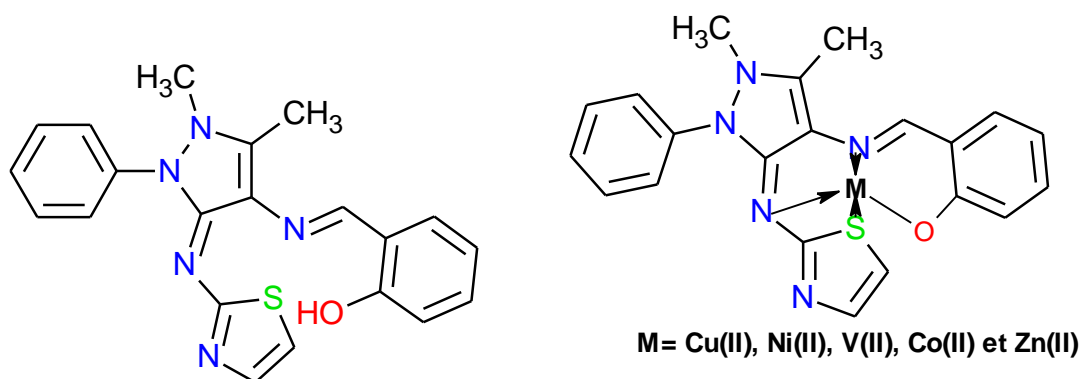


Figure.I.7. Structures des ligands bases de Schiff et leurs complexes ayant une activité antibactérienne.

S. Muche et al. ^[57], ont synthétisé deux nouveaux complexes de Pd(II) avec des bases de Schiff dérivées ortho-vanilline et acide L-glutamic ou L-tyrosine. Ces complexes ont été caractérisés par les techniques spectroscopiques UV- visible, infra-rouge, RMN et par l'analyse élémentaire, l'activité antibactérienne vis à vis des bactéries Gram positives (*Staphylococcus epidermidis*, *Micrococcus luteus* et *Bacillus subtilis*) et Gram négatives (*Bordetella bronchiseptica*) a été évalué. Les complexes ont montré un effet bactéricide très intéressant avec une CMI = 125-500 $\mu\text{g/mL}$ par rapport aux ligands bases de Schiff libres par contre l'étude de cytotoxicité de ces derniers avec les cellules L929 a démontré l'absence de la cytotoxicité du complexe de palladium jusqu'à une concentration égale à 200 μM .

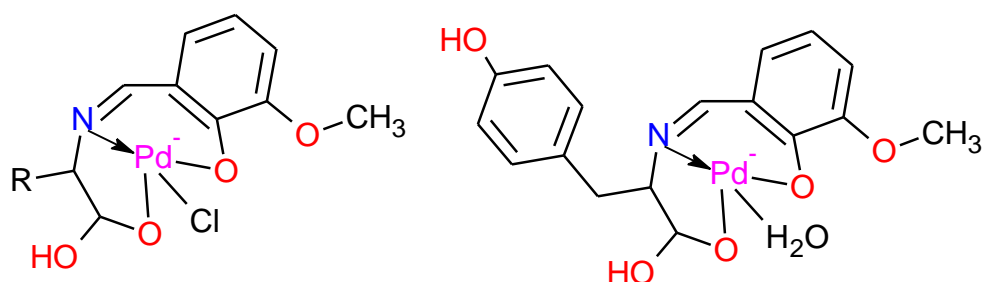


Figure I. 8. Structures des complexes de Pd (II) ayant une activité antibactérienne.

Une série de composés de type base de schiff, a été préparé à partir de la condensation de {4- (5-mercapto-1, 3,4-oxadiazol-2-yl) phénylimino} -indolin-2-one et le 5- (4- aminophényl) -1, 3,4-oxadiazole-2-thiol avec différents dérivés de l'isatine par *Rajyala kshmi et al.* ^[58] (**Figure I. 9**) . Les nouveaux composés synthétisés ont été ciblés pour l'activité anticancéreuse contre les lignées de cellules cancéreuses HeLa. L'activité anticancéreuse de tous les ligands bases de Schiff synthétisés (VIa-1) a été évaluée contre les cellules cancéreuses HeLa, IMR-32 et MCF-7 lignes utilisant la méthode MTT. Tous les composés synthétiques ont produit une inhibition dose-dépendante de la croissance des cellules. Les valeurs IC₅₀ de tous les composés testés ont été trouvées entre 10,64 et 33,62 IM. La CI₅₀ de ces composés était comparable au anticancéreux connu, le cis platine (valeur IC₅₀ entre 13,54 et 14.08). Parmi les 2-indolinones synthétisées, les ligands (**A, b, C et D**) avec un atome d'halogène (groupes attracteurs d'électrons) à la position **R2** a montré l'activité la plus puissante. Ces résultats indiquent que les dérivés substitués à l'atome (C5) peuvent être des pistes utiles pour le développement de médicaments anticancéreux à l'avenir.

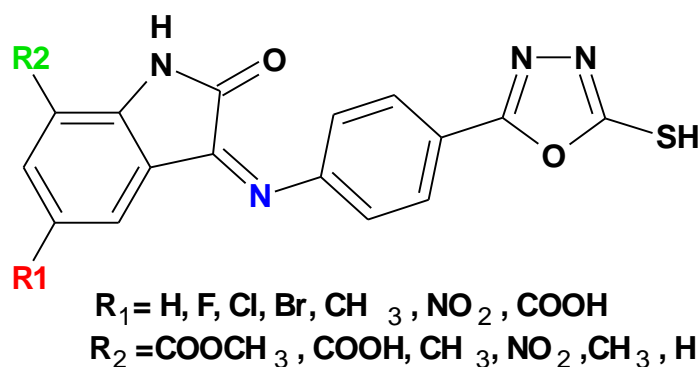


Figure. I. 9. Structures des ligands bases de Schiff ayant une activité anticancéreuse.

Une autre série de bases de Schiff de type thiosemicarbazone dérivée de la R(+) limonène a été synthétisé, caractérisé par analyse élémentaire, infrarouge, UV- visible, spectroscopie de masse, ¹H-RMN et conductance molaire par *F. Vandressen et al.* ^[59] . Les divers tests effectués contre la

plupart des lignées cellulaires de cancers ont montré que ces composés sont des inhibiteurs efficaces, mais le composé (figure. I.10) est le plus actif contre la majorité de ces cellules cancéreuses testées.

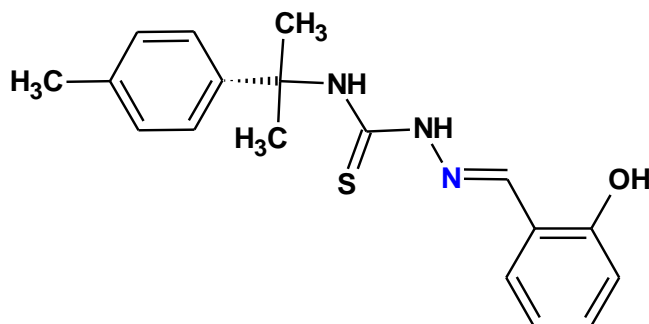


Figure. I. 10. Structure du ligand base de Schiff ayant une activité anticancéreuse

Chandra *et al.* [60], ont décrit la synthèse et la caractérisation du ligand base de Schiff le 3,30-thiodipropionic acid-bis(4-amino-5-éthylimino-2,3-diméthyl-1-phényl-3-pyrazoline et leurs complexes de Co (II), Ni (II) et de Cu (II) (**Figure.I.11**). Tous les composés ont été examinés pour leur activité antifongique contre *A. brassicae*, *A. niger* et *Fusariumoxy sporum*. Il s'avère que tous les complexes testés présentent une activité développée par rapport à celle des ligands libres. Les bases de Schiff synthétisées à partir du furane ou de furylgycoxal avec différentes amines présentent une activité antifongique contre *H. gramineum*, *Syncephalostrumracemosus* et *Collectotrichumcapsici*.

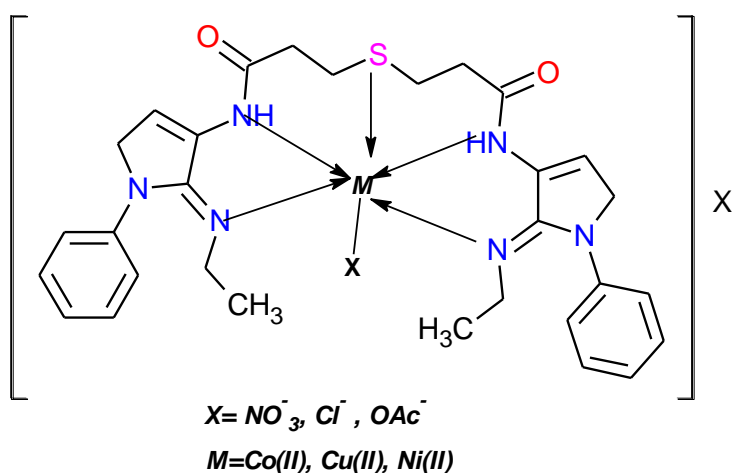


Figure.I.11. Structures des complexes Cu(II), Ni(II) et Co(II) ayant une activité antifongique.

Concernant l'activité antifongique, les bases de Schiff 2-amino-benzoïque acide thiazole et leurs complexes synthétisés par *El-ajaily et al.* [61] ont été testé contre la croissance

des champignons pathogènes dont (*Aspergillus. flavus*, *Aspergillus niger*, *Alternaria alternata*, *Rhizopus stolonifer*) utilisant la méthode de diffusion en milieu agar, les résultats obtenus ont montré une activité antifongique significative contre la plus part de ces champignons. Par ailleurs, il a été observé que les complexes sont plus actifs que leurs ligands correspondants.

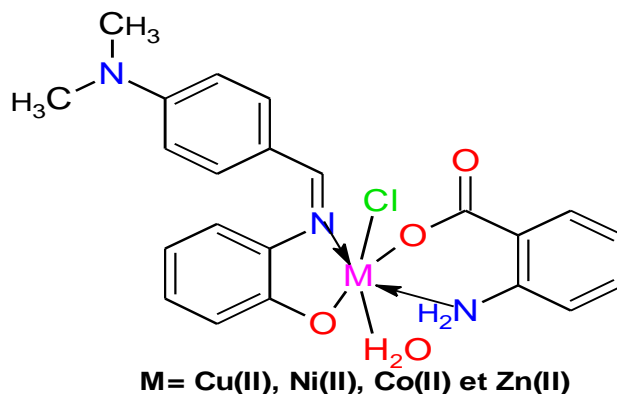
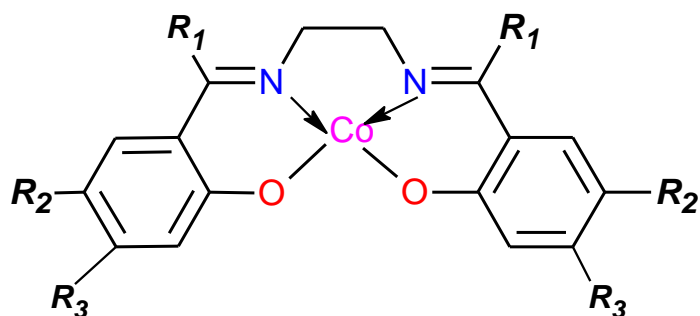


Figure.I.12. Structures des complexes ayant une activité antifongique

I.6.2. Application en catalyse

Les complexes bases de Schiff ont révélé une bonne activité catalytique dans de nombreuses réactions organiques telles, la polymérisation, la réaction de *Heck*, la réaction de *Diels Alder*, la carbonylation, l'aldolisation, l'oxydation et la réduction des cétones en alcools. L'activité catalytique de ces complexes varie avec le type de ligands, le type des ions métalliques et les sites de coordination. Selon la littérature un grand nombre de complexes des métaux de bases de Schiff présentent des activités catalytiques.

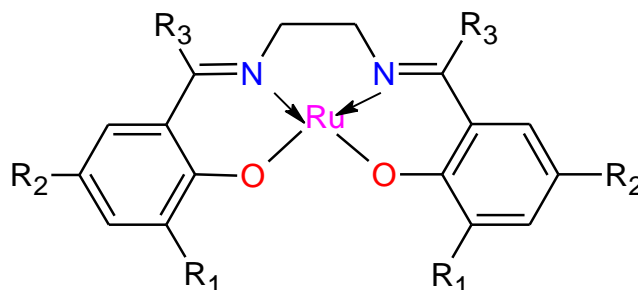
Kaisa Lervinen et al. ^[62] ont étudié l'oxydation de benzylalcool 3,4-diméthoxy (alcool de veratryl) en milieu aqueux, en utilisant une série de complexes de cobalt de type salen base de Schiff Co (salen) [salen: N, N'-bis (salicylidène) éthylène diamine] Co, (CH₃ salen) [N, N' bis x méthyle salicylidène) éthylène diamine] Co, (CH₃ salen) [N, N'-4-hydroxysalicylidène) éthylène diamine. L'oxydation se produit relativement à une position benzylique. L'activité catalytique la plus élevée a été atteinte avec le complexe non substitué. Les résultats montrent que l'activité catalytique peut être augmentée avec augmentation du rapport (catalyseur/ substrat).



- 1: $R_1 = R_2 = R_3 = H$
 2: $R_1 = R_3 = H, R_2 = SO_4 Na$
 3: $R_1 = CH_3, R_2 = R_3 = H$

Figure I.13. Complexes du Cobalt ayant une activité catalytique.

A. Ourari *et al.* [63]. Ont synthétisé une série de complexes de ruthénium de différents ligands et par la suite l'application sur l'oxydation électrocatalytique de quelques substrats en présence de l'oxygène moléculaire a été effectuée. Les ligands tétradentates sont obtenus par condensation des dérivés salicylaldéhydrique sur l'éthylènediamine comme pont de liaison dans l'éthanol absolu sous agitation magnétique. Les complexes sont obtenus par coordination du ruthénium en utilisant les chlorures de ruthénium dans l'éthanol absolu (figure.I. 14).



- 1: $R_1 = R_2 = R_3 = H$
 2: $R_1 = R_2 = H, R_3 = CH_3$
 3: $R_1 = R_2 = Cl, R_3 = H$

Figure I.14. Complexes du ruthénium ayant une activité catalytique.

L'étude électrochimique des trois complexes de **Ru (III) Cl L₁**, **Ru(III) Cl L₂** et **Ru(III) Cl L₃** montre que la réactivité du complexe de ruthénium est plus élevée vis à vis l'époxydation des espèces du cyclooctène lorsque le 1-méthylimidazole est remplacé par son isomère le 2-méthylimidazole. Cette réactivité est presque sept fois plus élevée dans le cas du manganèse avec le même ligand.

En 2014, L. Cuesta-Aluja [64]. Ont réussi à stabiliser des complexes neutres et cationiques à base de sels de chrome (III) avec des ligands bases de Schiff tétra-azotées pour la cyclo-addition du

CO₂ sur l'oxyde de styrène en présence du TBAI en tant que co-catalyseur, donnant lieu aux carbonates de styrène cycliques avec un rendement de 68% (**schéma.I.6**). D'autres époxydes terminaux comme l'oxyde de propylène, le 1,2- époxyhexane, le 1,2-époxydététradécane, l'épichlorhydrine peuvent aussi être obtenus par le même système catalytique (0,2% molaire) avec un rendement élevé autour de 58-95% en 30 min.

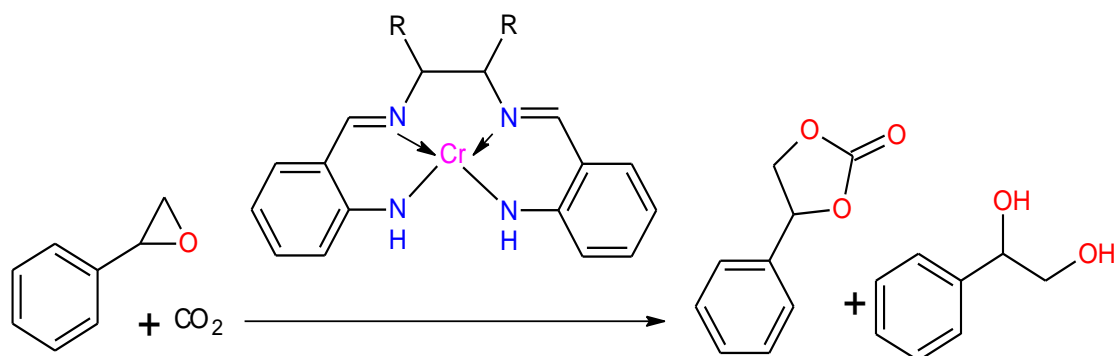


Schéma I.6. Réaction de cyclo-addition de CO₂ sur l'oxyde de styrène catalysée par des complexes de Cr.

I.6.3. Application comme inhibiteurs de corrosion

La corrosion a toujours été un problème industriel majeur qui affecte la plupart des secteurs industriels et peut causer des pertes énormes. En termes de protection, les inhibiteurs constituent un moyen pratique et économique pour lutter contre la corrosion. Cependant, les nouvelles directives mondiales concernant les rejets industriels étant de plus en plus sévères en termes d'écologie, la mise en point d'inhibiteurs de corrosion éco-compatible et biodégradables devient de nos jours un enjeu important. L'utilisation de substances naturelles est intéressante puisque celle-ci sont biodégradables, écologiques, peu onéreuses et présentent une disponibilité abondante.

Les bases de Schiff représentent une classe importante des composés organiques, le développement et la synthèse de nouveaux dérivés de la base de Schiff comme inhibiteurs de corrosion attirent toujours l'attention des chimistes. Les imines contenant des liaisons insaturées et/ou des hétéroatomes comme (N, O, S) avec des paires d'électrons libres, sont souvent de bons inhibiteurs de la corrosion en milieu acide, plusieurs études récemment réalisées sur les bases de Schiff présentent d'excellentes propriétés inhibitrices de corrosion, vis-à-vis de matériaux divers tels, l'acier, le cuivre, l'aluminium ^[65-70]. Parmi les travaux les plus répondus, nous allons décrire d'une façon courte

Chapitre I : Étude bibliographique sur les bases de Schiff et leurs Complexes

des travaux récents, traitant particulièrement, le domaine de la protection de l'acier contre la corrosion en milieu acide par les ligands bases de Schiff.

Q.H. Zhang, et al.^[71], Ont étudié l'effet inhibiteur de deux composés bases de Schiff 5-((3-phenylallylidene)amino)-1,3,4-thiadiazole-2-thiol (PATT) et 5-((thiophen-2-ylmethylene) amino)-1,3,4-thiadiazole-2-thiol (TATT) sur le comportement de la corrosion de l'acier X65, l'eau produite par les champs pétrolifères présente une meilleure performance d'inhibition de 89.1 % à la concentration de $5 \cdot 10^{-3}$ M. Le mode d'adsorption à la surface de l'acier suit l'isotherme de Langmuir. Les courbes de polarisation indiquent que les composés étudiés agissent comme inhibiteurs mixtes. Leurs effets d'inhibition sur la corrosion de l'acier au carbone dans le gisement pétrolier saturé en CO₂ a produit de l'eau.

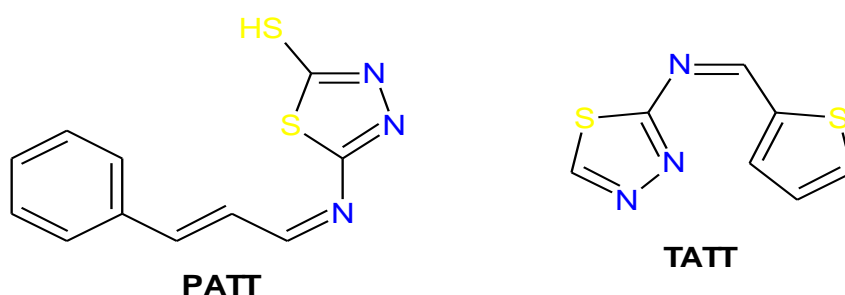


Figure I. 15. Structures moléculaires des inhibiteurs PATT et TATT.

Nor Zakiah et al.^[72], ont étudié l'inhibition de la corrosion de l'acier doux en milieu HCl 1M de : *N*-[(*E*)-11-benzylidene]-*N'*-phenyl-8,11-phenylenediamine (**a**), (*E*)-*N*8-benzylidene-*N*11-phenylbenzene-8,11-diamine (**b**), *N*-[(*E*)-11-chlorobenzylidene]-*N'*-phenylbenzene-8,11-diamine (**c**) et *N*-[(*E*)-11-methoxybenzylidene]-*N'*-phenylbenzene-8,11-diamine (**d**) à 25°C par les mesures électrochimiques et la perte de masse. Les courbes de polarisation indiquent que les composés utilisés sont des inhibiteurs mixtes. Les résultats montrent que l'efficacité de l'inhibition augmente avec l'augmentation de la concentration. L'énergie d'activation de la corrosion et d'autres paramètres thermodynamiques ont été déterminés. Ils ont constaté que toutes ces bases de Schiff sont des excellents inhibiteurs, les paramètres quantiques des inhibiteurs sont calculés sous la forme neutre à savoir : E_{HOMO} , E_{LUMO} , $\Delta E = E_{\text{HOMO}} - E_{\text{LUMO}}$, le moment dipolaire (μ) et l'électronégativité (χ) montrent une bonne corrélation avec une efficacité inhibitrice des inhibiteurs étudiés. D'après les données théoriques l'ordre de l'efficacité inhibitrice pour les composés étudiés est **c > b > d > a** et cela s'accorde bien avec les données expérimentales.

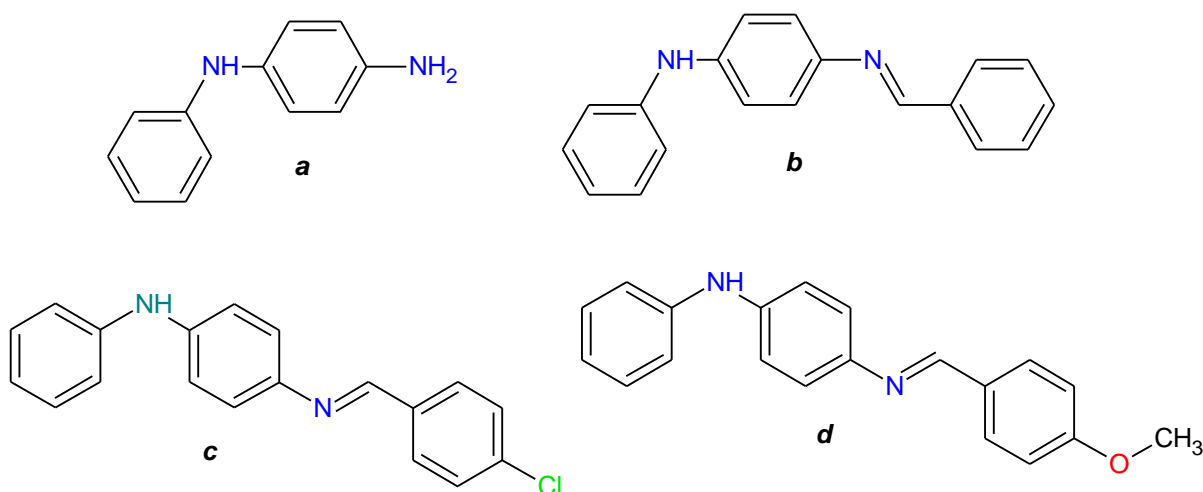


Figure I. 16. Structures moléculaires des inhibiteurs **a**, **b**, **c** et **d**.

D. Daoud *et al.*^[73] ont synthétisé et étudié l'efficacité d'une nouvelle base de Schiff S-hétérocyclique (SB) et de son amine correspondante (DBTDA) de la corrosion de l'acier doux dans une solution HCl 1M à différentes concentrations et températures en utilisant la gravimétrie, les courbes de polarisation, la spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS) et la microscopie à balayage électronique (SEM). Les résultats expérimentaux révèlent que SB et DBTDA sont des inhibiteurs efficaces et de type mixte, et leurs efficacités inhibitrices augmentent avec l'augmentation de la concentration. L'adsorption de ces inhibiteurs sur la surface de l'acier doux suit l'isotherme de Langmuir. Les paramètres chimiques quantiques sont calculés en utilisant la méthode de la théorie de la densité fonctionnelle (DFT). La corrélation entre les résultats théoriques et les résultats expérimentaux a été discutée.

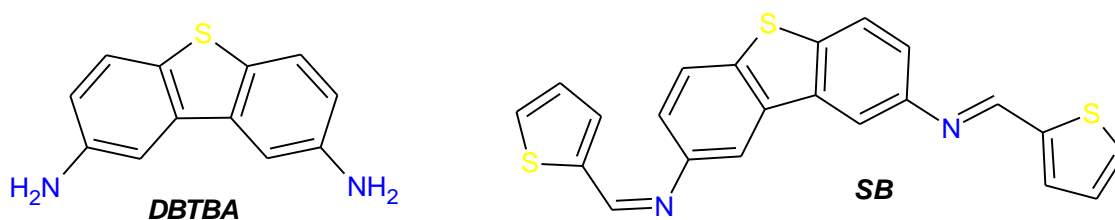


Figure I. 17. Structures moléculaires des inhibiteurs **DBTBA** et **SB**.

A. Ghames *et al.*^[74] ont synthétisé et caractérisé deux nouveaux composés bases de Schiff, à savoir le 4,4'-bis (2,4-dihydroxy benzaldéhyde) diphenyl éthane diimine (L1) et le 4,4'-bis (4-diéthylaminosalicylaldéhyde) diphenyléthanediimine (L2). En utilisant l'analyse élémentaire, FTIR, RMN¹H et la spectrométrie de masse. L'action d'inhibition de la corrosion de ces bases de Schiff sur l'acier doux dans HCl 1M à différentes concentrations d'inhibiteurs a été étudiée par la gravimétrie, la polarisation potentiodynamique et la spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS). L'efficacité de

l'inhibition a été comparée à leur amine correspondante. Les résultats obtenus ont montré que L1 et L2 présentent une bonne efficacité inhibitrice qui croît avec l'accroissement de la concentration, atteignant une valeur maximale de 95.33% pour L1 et 94.18% pour L2 à 5×10^{-4} M et diminue avec l'augmentation de la température. Les droites de Tafel montrent que ces composés agissent comme des inhibiteurs mixtes avec une prédominance cathodique. L'adsorption de L1 et L2 obéit à l'isotherme de Langmuir. Les analyses du MEB ont révélé que l'inhibition se produit en raison de l'adsorption des molécules à l'interface métal / solution. Les paramètres quantiques ont été calculés en utilisant la méthode DFT.

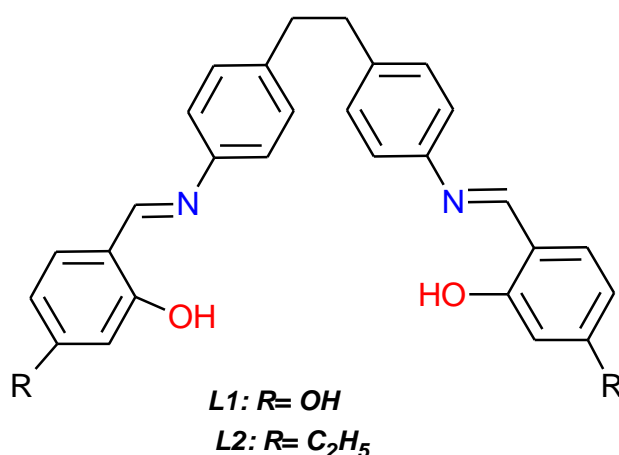


Figure I. 18. Structures moléculaires des inhibiteurs **L1** et **L2**.

L'efficacité sur la prévention de la corrosion de trois dérivés de la benzidine nommés : Bis (4 (diméthylamino) benzylidène) biphényl- 4,4'-diamine (DBB), bis (4-méthoxy benzylidène) biphényl-4,4'-diamine (MBB) et bis (4-chlorobenzylidène) bi- la phényl-4,4'-diamine (CBB) a été étudiée par *M.A. Bedair et al.* ^[75], en utilisant la perte de masse, les courbes de polarisation, la spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS), MEB, AFM, la théorie fonctionnelle de la densité (DFT) et la simulation dynamique moléculaire (MDS). Ils ont trouvé que l'efficacité d'inhibition augmente avec l'augmentation de la concentration des inhibiteurs et les courbes de polarisation ont montré que ces bases de Schiff agissent comme des inhibiteurs mixtes. L'adsorption des composés étudiés sur la surface de l'acier doux obéit au modèle d'adsorption de Langmuir. Les résultats des études SEM, AFM et EDX confirment la formation de la couche protectrice sur la surface. L'efficacité inhibitrice varie selon la séquence DBB > MBB > CBB. L'énergie d'activation de la corrosion et d'autres paramètres thermodynamiques ont été déterminés, la corrélation entre les calculs théoriques et l'inhibition de l'efficacité du composé étudié est discutée selon la méthode DFT et la simulation dynamique moléculaire (MDS).

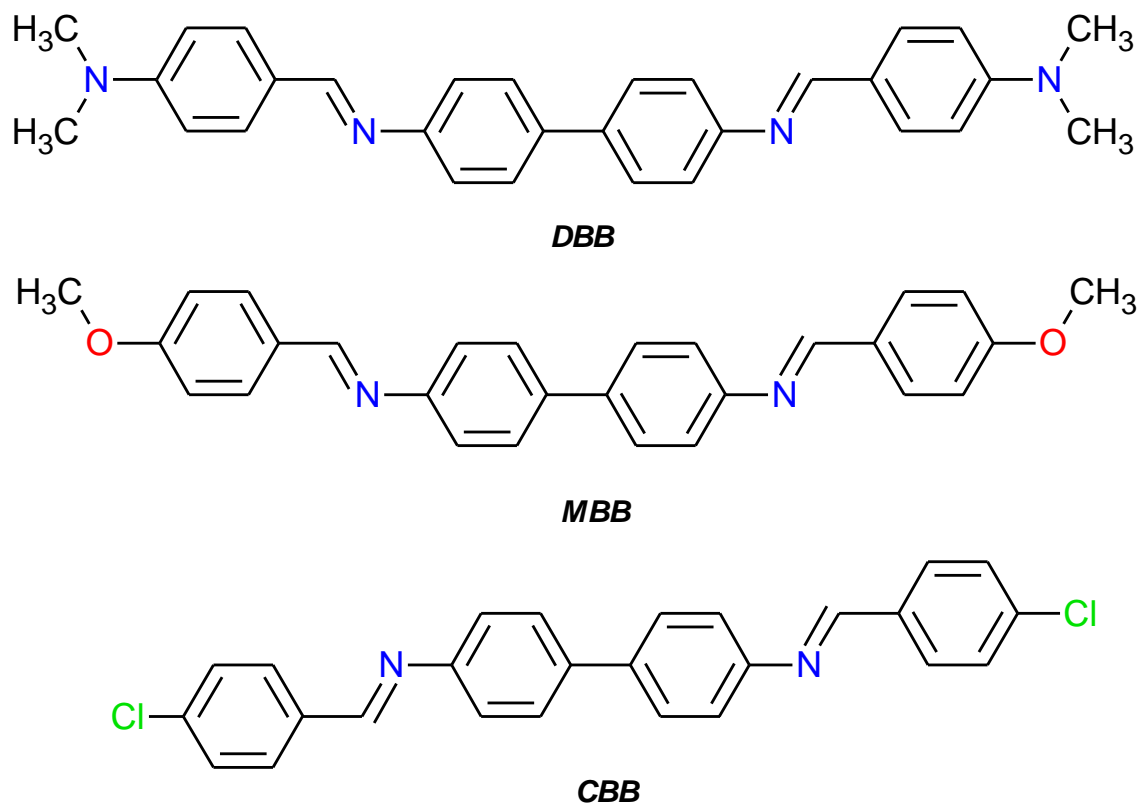


Figure I. 19. Structures des inhibiteurs DBB, MBB et CBB

Références bibliographiques

- [1] A. Caballero, R. Martínez, V. Lloveras, I. Ratera, J. Vidal, K. Wurst, A. Tárraga, P. Molina, J. Veciana., *J. Am. Chem. Soc.* 127(2005)15666
- [2] P. Singh, R. L. Goel and B. P. Singh, *J. Indian Chem. Soc.* 52(1975) 958.
- [3] B. F. Perry, A. E. Beezer, R. J. Miles and B. W. Smith, *J. Miller and M. G. Nascimento, Microbois.*, 1988, 45, 181.
- [4] A. Elmali, M. Kabak and Y. Elerman, *J. Mol. Struct.*, 477 (2000)151.
- [5] P. R. Patel, B. T. Thaker and S. Zele, *Indian J. Chem.*,38 .(1999) 563.
- [6] M. Valcarcel and M. D. Laque de Castro, *Elsevier*, 1994, Amsterdam.
- [7] S. Patai, Ed., "The Chemistry of the Carbon-Nitrogen Double Bond", J. Wiley & Sons, 1970, London.
- [8] E. Jungreis and S. Thabet S, "Analytical Applications of Schiff bases", Marcell Dekker, 1969, New York.
- [9] C. M. Metzler, A. Cahill and D. E. Metzler, *J. Am. Chem. Soc.* 102(1980)6075.
- [10] D Daoud, T. Douadi, S. Issaadi, S. Chafaa. *Corrosion Science.*79(2014) 50–58
- [11] D. Daoud, T. Douadi, H. Hamani, S. Chafaa, M. Al-Noaimi. *Corro. Sci.* xxx (2015) xxx–xxx
DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.corsci.2015.01.025>
- [12] A. Pandey, B. Singh, C. Verma and E. E. Ebenso., *Roy. Soci. Chem.* 7 (2017) 47148 - 47163
- [13] Q.H. Zhang, B.S. Hou, N. Xu, W. Xiong, H.F. Liu, G.A. Zhang. *J. Mol. Liq* (2019) 4 - 72.
- [14] J. Mohammad Mir, N. Jain, P.S. Jaget, W. Khan, P.K. Vishwakarma, D.K. Rajak, B.A. Malik, R. C. Maurya. *J. King Saud University- Sci.*, 31 (2019) 89 - 100.
- [15] G. Solomons. C. Fryhle. *Chimie organique.* 7^{ème}. Edition Dunod (2000) 55.
- [16] Gangadhar Choudhary, Review, *Chemosphere.* 132 (2) (1996) 267 - 291.
- [17] T.J. Haley, Benzidine revisited: a review of the literature and problems associated with the use of benzidine and its congeners, *Clin, Toxicol.* 8 (1975) 13 - 42.
- [18] V.R. Holland, B.C. Saunders, F.L.L. Rose, A.L. Walpole., *Tetrahedron.* 30 (1974) 3299-3302.
- [19] J.L. Radomski. *Annu. Review. Pharmacol. Toxicol.* 19 (1979) 129 - 157.
- [20]. D.L. Morgan, J.K. Dunnick, T. Goehl, M.P. Jokinen, H.B. Matthews, E. Zeiger., J.H. Mennear. *Health Perspect.* 102 (Suppl. 2) (1994) 63 - 78.
- [21] King-Thom Chung, Ssu-Ching Chen, Larry D. Claxton; Review of the Salmonella typhimurium mutagenicity of benzidine, benzidine analogues, and benzidine-based dyes; *Mutation Research* 612 (2006) 58 - 76.

- [22] L. Sibous, E. Bentouhami, A. Maïza, G.M. Bouet, M.A. Khan., *J. sol, chem*,39 (2010) 511-521.
- [23] A. Zeyad. Saleh, Kh. Dhaidan Kafi.; *Phy. Chem.* 6 (2) (2016) 49 - 56.
- [24] R. K. Al-Shemary., *Chem. Mat. Res.*, 7 (5) (2015).
- [25] R. N. Jadeja, N. J. Parmar, J. R. Shah., *J. Polym.* 14 (2005) 1008.
- [26] N. Raman, S. Parameswari., *Mycobiology.*, 35 (2007) 65.
- [27] A. Werner , *Z. Anorg . Chem .* 3 (1893) 267.
- [28] P.Y. Sollenberger, R. B. Martin., *Chem Funct . Gr .* 10 (1968) 1002.
- [29] H. Tazoki , K. Miyano., *J. Chem. Soc.* 22 (1959) 9769.
- [30] R.J. Burt , Leigh , C. J. Pickett., *J. Chem .Com .* 940 (1996).
- [31] A. A. Jarrahpour, M. K. Motamedifar., *J. Mol .*9(2004) 815-8.
- [32] M. Köse, G. Ceyhan, M. Tümer, I. Demirtaş, I. Gönül., *Spectrochimica acta, Part A: Mol. Bio Spectroscopy.* 137 (2015) 477-485.
- [33] Y. Guo, X. Hu, X. Zhang, X. Pu and Y. Wang., *Roy. Soc. Chem.* 9 (2019) 41737 - 41744.
- [34] Z. A. Saleh, K. D. Kafi., *Phy. Chem.* 6(2) (2016) 49-56.
- [35] W. C. Ross, W. Harrington, K. Barati, M. H. Habibi, M. Montazerzohorid and A. Lalegani., *Acta Crys. C.* 71 (2015) 578–583.
- [36] M. Akbar Ali, S. E. Livingstone, and D. J. Phillips., *Inorganica Chimica Acta* 7 (1973).
- [37] M. L. Low, L. Maigre, M. M. I. Tahir, R.T. T. Edward, D. Pierre, R. Guillot, T. B. Ravoof, R. Rosli, J. Marie, C. Policar, N. Delsuc, A. Karen., *Eur. J. Med. Chem.*120 (2016) 1-12.
- [38] K. Ambroziaka, M. Szypab., *Tetrahedron Letters* 48 (2007) 3331 - 3335.
- [39] M. Masoudi, M. Behzad, A. Arab, A. Tarahhomi, H. A. Rudbari, G. Bruno., *J. Mo, Stru.* 1122 (2016) 123-13.
- [40] H. Temel., *J. Coord. Chem.* 57 (2004) 723-72.
- [41] Lu, X.-B.; Darensbourg, D., *J. Chem. Soc. Rev.* 41 (4) (2012)1462-1484.
- [42] A. Dalla Cort, P. Bernardin, G. Forte, F .Yafteh Mihan., *Chem. Soc. Rev.* 39(10) (2010) 3863.
- [43] Lu, X. B.; Ren, W. M.; Wu, G. P. *Acc. Chem. Res.* 45 (10) (2012)1721-1735.
- [44] V.P. Pfeiffer T. Tsumaki, E. Breith, E. Libbe., *Eur. J. O. Chem.* 492 (1932) 84-128.
- [45] V.P. Pfeiffer, T. Tsumaki., *J. Prakt. Chem.* 84 (1933) 503
- [46] H. Bayrak, A. Demirbas, S. A. Karaoglu and N. Demirbas., *Eur J, Med, Chem.* 44 (2009)1057.
- [47] G. Zhang, Y. Dong, X. Wang, G. Niu., *chim.* 290 (2015) 16490.w
- [48] R. Atkins, G. Brewer, E. Kokot, G.M. Mockler , E. Sinn, *Inorg. Chem*, 24 (1985) 127

- [49] S. Parveen., *Appl Organo Chem.* (2020) 5687. <https://orcid.org/0000-0002-2213-2958>.
- [50] G. Tourillon et F. Garnier., *J. Electroanal. Chem.* (1982) 135-173.
- [51] J. Malinowski, A. Sikorski, D. Jacewicz, J. Drzeżdżon., *Polyhedron* (2020), doi: <https://doi.org/10.1016/j.poly.2020.114616>.
- [52] S. Mohammed, A. Dawood, M. Mohammed., *Res. J. Chem. Environ*, (2019) 23.
- [53] N. Hfidhi, I. bkhairia, D. Atoui, J. Boonmak, M. Nasri, R. Ben Salem, S. Youngme, H. Naïli., *Appl, Organo, Chem*, (2019) 4793.
- [54] R. Sreekala, K. K. Yussuff., *Chem. Abstr.* 130, (1999) 115-151.
- [55] D. Sinha, A. K. Tiwari, S. Singh, G. Shikla, P. Mishra, H. Chandra, A. K. Mishra., *Euro, J, Med, Chem.*, 43 (2008)160-165
- [56] A. Palanimurugan, A. Kulandaisamy., *Organic metallic chemistry.* 861(2018) 263-274.
- [57] S. Muche, K. Harms, A. Biernasiuk, A. Malm., *Polyhedron*.151 (2018)465-477.
- [58] G. Rajyalakshmi, R. Narsimha Reddy Anreddy, M. Sarangapani., *Saudi Pharma. J.*19 (2011) 153-158
- [59] F. Vandressen, H. Falziolli, A. A. Sabrina, A. B. Silva, J. E. Carvallo., *Eur. J. Med. Chem.*45 (2014) 110.
- [60] S. Chandra, D. Jain, A.K. Sharma, P. Sharma., *J. Mol.* 14 (2009) 174-190
- [61] M. El-ajaily, A. Maihub, U. Mahanta, K. Badhei., *J. Chem.* 11 (1) (2018) 166-174.
- [62] K. Kervinin, H. Korpi, M. Leskela, T. Repo., *J. Mol. Cata. A. Chem.* 203 (2003) 9-19.
- [63] A. Ourari, M. Khelafi, D. Aggoun, A. Jutand, C. Amatore., *Elect. Acta*, 75 (2012) 366.
- [64] L. Cuesta-Aluja, M. Djoufak, A. Aghmiz, R. Rivas, L. Christ, A. M. Masdeu-Bultó., *J. Mol. Cata. A, Chem.* 381(2014) 161–170.
- [65] M. Goyal, S. Kumar, I. Bahadur, C. Verma, E.E. Ebenso:, a review, *J Mol. Liqu.* 256 (2018) 565-573.
- [66] K. Xhanari, M. Finšgar. A review, *Arab. J. Chem.* 12 (2019) 4646-4663.
- [67] Y. Qiang, L. Guo, H. Li, X. Lan., *Chem. Eng. J.* 406 (2020) 126863.
- [68] Y. Qiang, S. Zhang, L. Wang., *J. Appl. Sur. Sci.* 492 (2019) 228-238.
- [69] C. Verma, L. Olasunkanmi, E.E. Ebenso, M.A. Quraishi., a review, *J. Mol. Liqu.* 251 (2018) 100-118.
- [70] L. Guo, I.B. Obot, X. Zheng, X. Shen, Y. Qiang, S. Kaya, C. Kaya., *J. Appl. Sur. Sci.* 406 (2017) 301-306.
- [71] Q.H. Zhang, B.S. Hou, N. Xu, W. Xiong, H.F. Liu, G.A. Zhang., *J. Mol. Liqu.* (2019) 4-72.

- [72] N. Z. N. Hashim, El H. Anouar, K. Kassim, H. Mohd Zaki, I. Abdurrahman, A. Zaidi., J Appl. Sur. Sci. (2019) 01-149
- [73] D. Daoud, T. Douadi, H. Hamani, S. Chafaa, M. Al-Noaimi., Corr. Sci. 94 (2015) 21
- [74] A. Ghames, T. Douadi, S. Issaadi, L. Sibous, K. Ismaily Alaoui, M. Taleb, S. Chafaa., I. J. Elect. Sci. 12 (2017) 4867 - 4897
- [75] M.A. Bedair, S.A. Soliman, F. Mostafa. E. S. Bakr, L. Hassane, M. Chung, M. Salama, Z. Faleh., J. Mol. Liqu. 317 (2020) 114015.

CHAPITRE II
SYNTHÈSE ET CARACTÉRISATION

Chapitre II : Synthèse et caractérisation

II. Introduction

Les travaux réalisés dans ce chapitre, concernent la synthèse et la caractérisation de quatre bases de Schiff, trois symétriques **BB**, **BTh** et **BFu** préparés à partir des composés carbonylés hétérocycliques (le benzile, le 3-thiophene carboxaldéhyde et le 2-furane carboxaldéhyde) comme substrat et la benzidine comme réactif dans un rapport molaire: 2/1 et l'autre non symétrique **BDh** à partir de l'acide déhydroacétique comme substrat et la benzidine comme réactif dans un rapport molaire : 1/1. En outre, les structures moléculaires des composés synthétisés ont été identifiées et caractérisées par leurs points de fusion et par les méthodes physico-chimiques, notamment la chromatographie sur couche mince(CCM), la spectrophotométrie UV-Visible, la spectroscopie IR, la RMN¹H et la RMN¹³C. Nous présenterons dans ce chapitre la synthèse de la molécule ligand N, N' bis (1, 2 biphenyl ethanone) benzidine (**BB**) et de ses complexes métalliques de nickel(II), cuivre(II) cobalt(II) et cadmium(II) ainsi que les résultats des différentes caractérisations et structures. Les différentes étapes de nos travaux seront développées et détaillées dans ce chapitre en commençant par la partie matérielle et les méthodes inhérentes.

II.1.Matériel et Méthodes

II.1.1. Solvants et réactifs

Tous les solvants et réactifs utilisés à différentes étapes de ce travail sont utilisés sans aucune procédure de prétraitement de purification, sauf le benzile qui a été synthétisé au laboratoire à partir de la condensation du benzaldéhyde selon la littérature. La source et les propriétés physicochimiques des réactifs utilisés pour la synthèse de nos produits sont représentés dans le tableau II.1 (Annexe 1, Chapitre II).

Les solvants organiques (méthanol,éthanol, dichlorométhane, chloroforme, hexane, cyclohexane, DMSO et DMF) Prolabo, sont utilisés sans purification. Les sels métalliques (CuCl₂.2H₂O ; NiCl₂.6H₂O, CdCl₂, 6H₂O et CoCl₂.6H₂O) sont de marque Fluka et utilisés pour les réactions de complexation du ligand **BB** selon leur état commercial.

II.1.2. Spectroscopie Infra-rouge (IR)

Les spectres infra-rouge ont été réalisés au laboratoire du département de chimie faculté des sciences université U.F.A.Sétif-1. En utilisant un spectrophotomètre SHIMADZU FTIR 8400S. Les produits à analyser (composés solides) sont disposés sous forme de pastilles de KBr et sont analysés sur une gamme de fréquence allant de 400 à 4000 cm⁻¹.

II.1.3. Spectres Ultraviolet (UV)

Chapitre II : Synthèse et caractérisation

Les spectres UV de nos produits ont été enregistrés sur une gamme de longueurs d'ondes allant de 200 nm à 700 nm sur un spectrophotomètre SHIMADZU UV-1700, dans le DMF à température ambiante, dans le même laboratoire.

II.1.4. Spectroscopie de Résonance Magnétique Nucléaire (RMN)

Les spectres de résonance magnétique nucléaire (RMN) ont été enregistrés à température ambiante sur un appareil Bruker Advance 400 MHz au Centre de Recherche Scientifique et Technique en Analyses Physico-Chimiques (CRAPC). Les déplacements chimiques sont exprimés en partie par million (ppm), par rapport à la référence interne (TMS : TetraMéthylSilane) et dont le déplacement chimique est connu.

- Le chloroforme deutéré (CDCl₃) : RMN ¹H : s, 7,26 ppm ; RMN¹³C : 77,16 ppm

- Méthanol deutérié (CD₃OD) : RMN ¹H : s, 3,31 ppm ; RMN ¹³C : 49,00 ppm

- diméthylsulfoxyde deutéré (DMSO-*d*₆) : RMN ¹H : s, 2,54 ppm ; RMN ¹³C : 40,45 ppm

Pour la multiplicité, les abréviations utilisées sont les suivantes : *s* (singulet), *d* (doublet), *dd* (doublet dédoublé), *t* (triplet), *q* (quadruplet), *quint.* (quintuplet), *sext.* (sextuplet), *hept.* (heptuplet), *m* (multiplet). Les constantes de couplage (*J*) sont données en Hertz.

II.1.5. Point de fusion

Les points de fusion des produits ont été mesurés sur un appareillage à tubes capillaires de type Buchi, en plaçant l'échantillon directement dans les capillaires. Les valeurs sont reportées en °C.

II.1.6. Diffraction des rayons X

Les deux monocristaux **BB** et **BDh** ont été analysés au moyen d'un diffractomètre automatique de type Nonius Kappa-CCD (Mo K α λ = 0,71073 Å), au Laboratoire de Chimie, Ingénierie Moléculaire et Nanostructures de l'UFAS Sétif-1.

II.2. Synthèse et caractérisation des composés « bases de Schiff »

Plusieurs travaux cités dans la littérature expliquent la réaction de condensation entre un composé carbonylé (cétone ou aldéhyde) et une amine primaire, conduisant à la formation d'une base de schiff. La synthèse des bases de Schiff est réalisée généralement dans un milieu alcoolique et sous reflux. Nous nous sommes donc intéressés à la synthèse de nos composés selon la méthode décrite en littérature ^[1-4].

Chapitre II : Synthèse et caractérisation

II.2.1. Synthèse du N, N' bis (1, 2 biphenyl éthanone) benzidine (BB)

Le ligand N,N' bis (1,2 biphenyl éthanone) benzidine (**BB**) est obtenu par réaction de condensation d'un excès de benzidine avec le benzile dans l'éthanol absolu en présence de quelques gouttes d'acide acétique selon la procédure suivante : Dans un ballon de 100 ml surmonté d'un réfrigérant, on dissout 1,134g (0,054 mol) de benzile dans 5 ml d'éthanol absolu en présence de quelques gouttes d'acide acétique sous agitation et à reflux jusqu'à solubilité totale. On y rajoute goutte à goutte une solution constituée de 0,53g (0,0027 mol) de benzidine dissoute dans 5ml d'éthanol absolu. Le mélange réactionnel est chauffé sous reflux dans l'éthanol entre 60-65°C pendant 6h. La transformation de la réaction au cours du temps est suivie par CCM dans un système d'élution constitué de dichlorométhane/méthanol (8/2). À la fin de la réaction, le produit obtenu est refroidi, concentré en éliminant l'éthanol par évaporation sous vide à l'aide d'un évaporateur rotatif reliée à une pompe à vide. Des cristaux de forme « dents jaunes » de $C_{40}H_{28}N_2O_2$ sont obtenus à la température ambiante par évaporation lente de la solution. La stratégie de cette synthèse est représentée par la figure II.1.

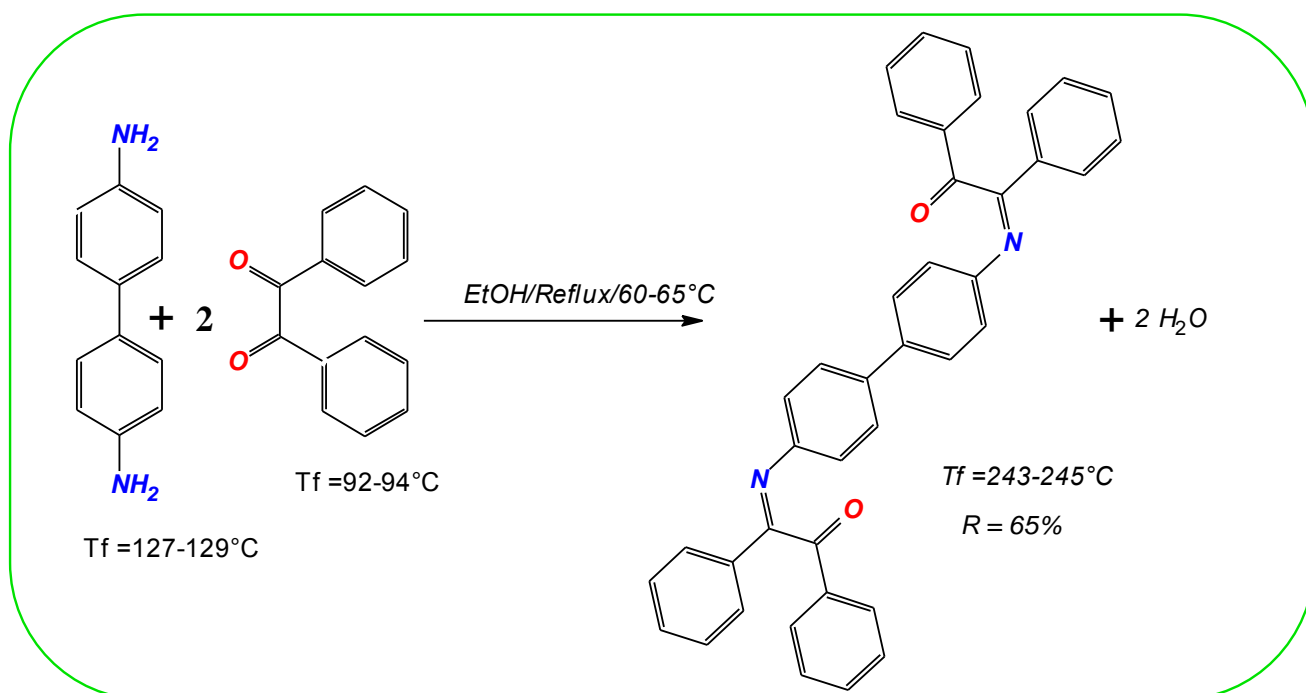


Schéma.II.1. Stratégie utilisée pour la préparation du ligand **BB**

Chapitre II : Synthèse et caractérisation

II.2.2. Synthèse de l'imine 3-[(Z)-N(4'-aminobiphenyl-4yl)ethanimidoyl]-2-hydroxy-6-méthyl-4H-pyran-4-one (BD)

Le 3-[(Z)-N(4'-aminobiphenyl-4yl)ethanimidoyl]-2-hydroxy-6-méthyl-4H-pyran-4-one (**BD**) est synthétisé par condensation de 0,3g (0,0016 mmol) de 4,4'-diamino-biphényl avec 0,26g (0,0016mmol) d'acide déhydroacétique sous reflux dans l'éthanol absolu. Le mélange réactionnel est agité magnétiquement à la température 60°C pendant 4heures. La progression de la réaction au cours du temps a été contrôlé par chromatographie sur couche mince CCM dans un système d'éluion dichlorométhane/méthanol (8/2). À la fin de la réaction, on observe la formation d'un précipité solide qui est filtré sur papier filtre, lavé plusieurs fois au méthanol, puis séché à l'air libre. Après recristallisation dans l'acétate d'éthyle à température ambiante par évaporation lente de la solution, des cristaux jaunes de $C_{20}H_{18}N_2O_3$ apparaissent. La réaction de cette synthèse est représentée par la figure II.2.

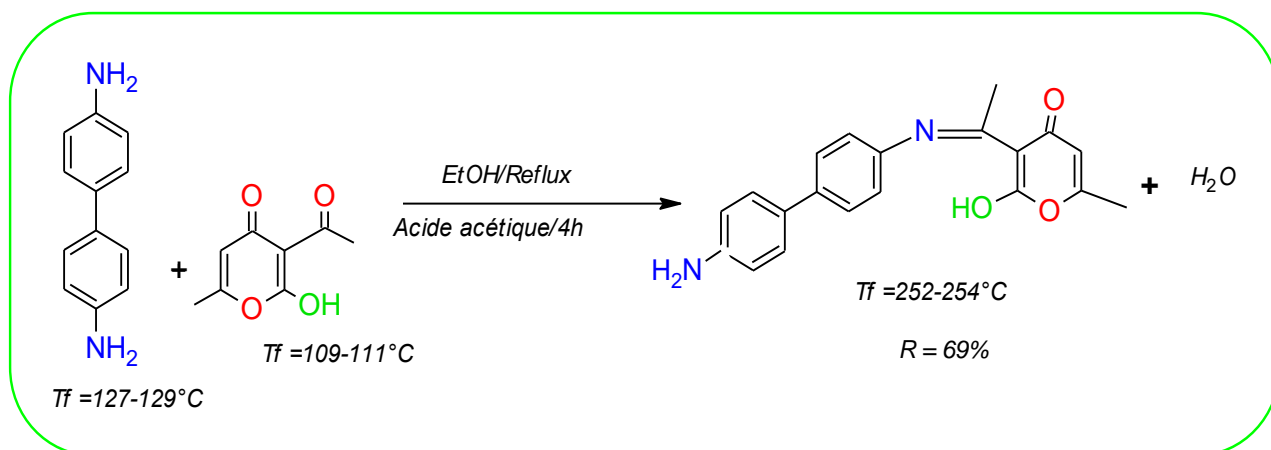


Schéma.II.2. Séquence réactionnelle de la préparation de l'imine **BD**

II.2.3. Synthèse de l'imine (E,E)-N,N'-biphenyl-4-4' diylbis[1-(thiophen-3-yl) methanimine] (BTh)

Le thiophene-3-carboxaldehyde (0,0108 mol ; 1,022 ml) a été dilué dans 5 ml d'éthanol et ajouté goutte à goutte à une solution chaude de 4,4'-diamino-biphényl dans 10 ml d'éthanol absolu. Le mélange réactionnel a été chauffé au reflux sous agitation pendant 6 h. L'avancement de la réaction a été suivi par CCM dans un mélange dichlorométhane/éthanol (8/2) comme éluant. Un précipité de couleur jaune doré apparaît après refroidissement à température de 4°C pendant une nuit. Le précipité formé est isolé par filtration, ensuite lavé à l'éthanol plusieurs fois, et le (E,E)-

Chapitre II : Synthèse et caractérisation

N,N'-biphenyl-4-4'-diylbis[1-(thiophen-3-yl) methanimine] (BTh) a été récupéré. La séquence réactionnelle est représentée par la figure II.3.

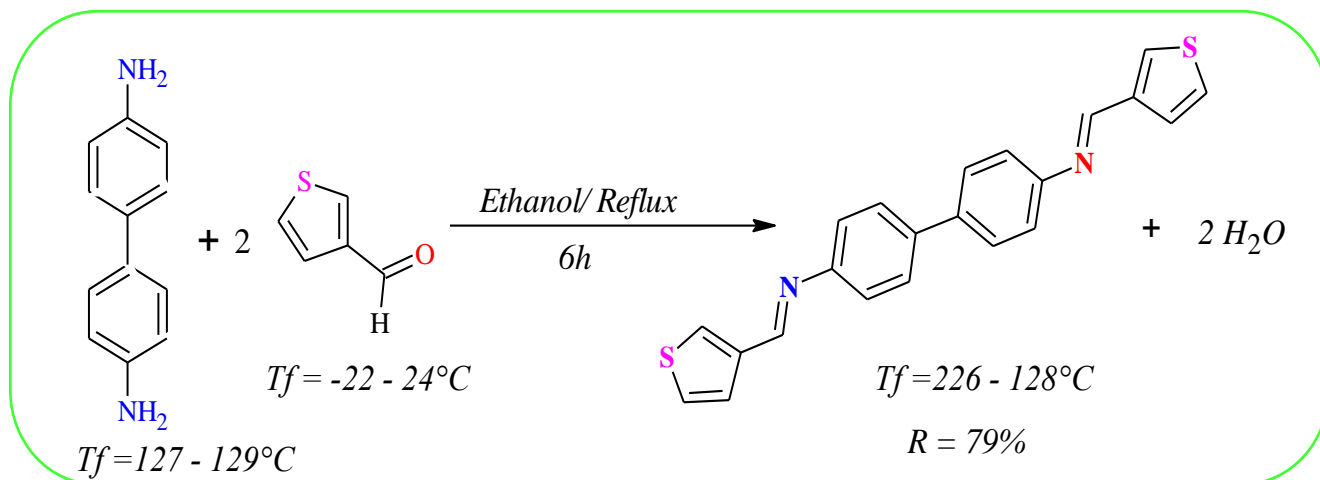


Schéma.II.3. Séquence réactionnelle de la synthèse de l'imine BTh.

II.2.4. Synthèse de l'imine(E,E)-N,N'-biphenyl-4-4'-diylbis[1-(furan-2-yl) methanimine] (BFu)

On introduit 0.5g (0,0027 mole) de benzidine dissous dans 10 ml d'éthanol absolu dans un ballon de 50 ml surmonté d'un réfrigérant. Une solution de 0.5 ml (0.0027 mole) de 2-furfural est préparée dans 5 mL d'éthanol absolu et ajouté goutte à goutte à la solution du ballon. Le mélange réactionnel est porté au reflux sous agitation continue. Au bout de quatre heures, un précipité marron foncé est observé. Le brut réactionnel est filtré, lavé deux fois à l'éthanol, puis à l'éther diéthylique. La pureté du produit obtenu est contrôlée par chromatographie sur couche mince, en utilisant le dichlorométhane/méthanol ($\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$: 9/1, v/v) comme éluant. La figure II.4 présente la séquence réactionnelle de cette synthèse.

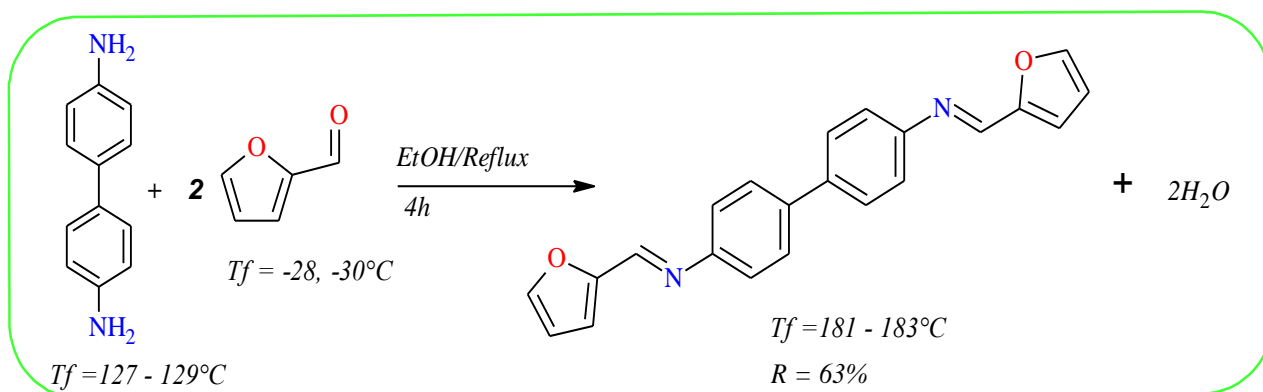


Schéma.II.4. Séquence réactionnelle de la synthèse de l'imine BFu

II.3. Mécanismes réactionnels

Le mécanisme réactionnel proposé correspond à une attaque nucléophile du doublet de l'un des deux atomes d'azote de la molécule benzidine sur l'une de deux fonctions carbonyles du benzyle, ou sur la fonction carbonyle du 3-thiophene carboxaldéhyde et du 2-furane carboxaldéhyde pour former une imine non symétrique, qui à son tour réagit avec une autre molécule de carbonyle par attaque nucléophile du groupement libre $-NH_2$ de la benzidine pour former l'imine symétrique souhaitée avec élimination de deux molécules d'eau. Le mécanisme peut être représenté par un ensemble d'étapes illustré par le schéma II.5.

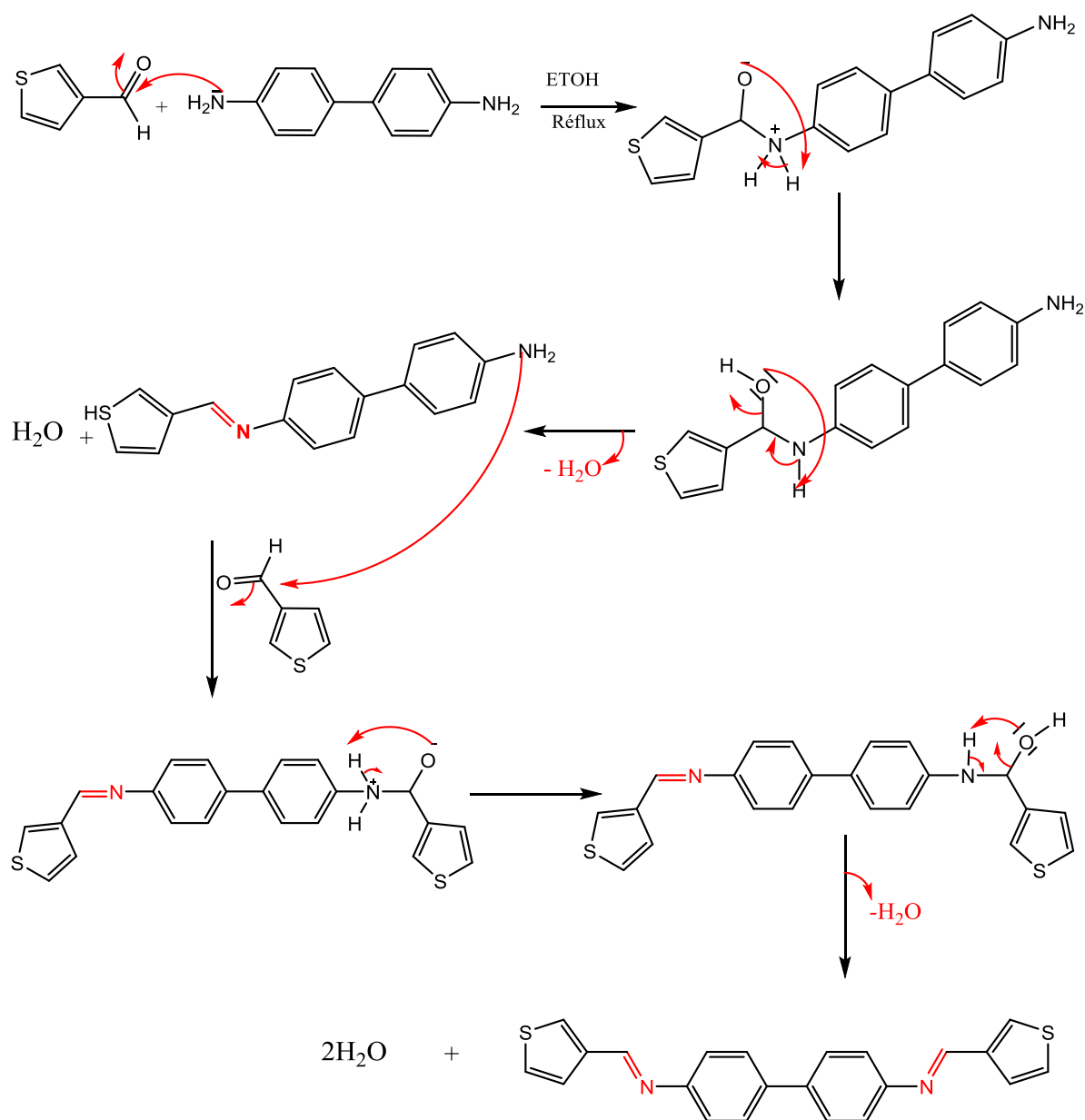


Schéma.II.5. Mécanisme réactionnel proposé pour la synthèse du composé **BTh**

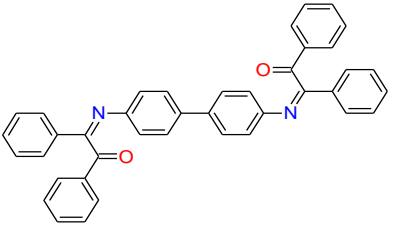
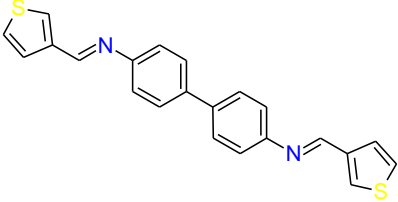
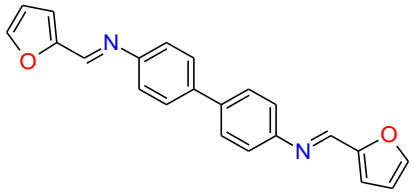
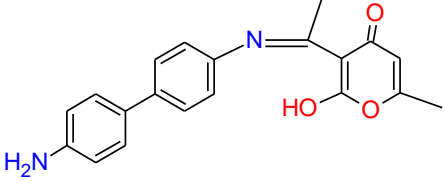
Chapitre II : Synthèse et caractérisation

Les mécanismes proposés pour la description des différentes étapes conduisant aux molécules imines symétriques synthétisées est similaire à celui détaillé dans le cas précédent.

II.4. Propriétés des ligands synthétisés

Les molécules synthétisées sont des composés solides de couleur jaune et marron. Leurs propriétés physicochimiques sont regroupées dans le tableau II.2.

Tableau II.2. Propriétés physico-chimiques des molécules synthétisées.

<i>Structure Chimique proposée et Nom</i>	<i>Abréviation</i>	<i>Formule</i>	<i>Masse Mol g/mol</i>	<i>T_f(C°)</i>	<i>Rend %</i>
 <p>N, N' bis (1, 2 biphenyl ethanone) benzidine</p>	BB	C ₄₀ H ₂₈ N ₂ O ₂	568,66	243-245	65
 <p>(E,E)-N,N'-biphenyl-4-4'-diylbis[1-(thiophen-3-yl) methanimine</p>	BTh	C ₂₀ H ₁₆ N ₂ S ₂	372,505	226-228	79
 <p>(E,E)-N,N'-biphenyl-4-4'-diylbis[1-(furan- 2-yl) methanimine</p>	BFu	C ₂₀ H ₂₂ N ₂ O ₂	340,374	181-183	63
 <p>3-[(Z)-N(4'-aminobiphenyl- 4yl)ethanimidoyl]-2-hydroxy-6-methyl-4H- pyran-4-one</p>	BD	C ₂₀ H ₁₈ N ₂ O ₃	334,368	252-254	69

Chapitre II : Synthèse et caractérisation

II.5. Étude de la solubilité

La solubilité d'un composé ionique ou moléculaire est la concentration (mole par litre) maximale de ce composé que l'on peut dissoudre dans un solvant à une température donnée. On distingue trois catégories de solvants : solvants aprotiques, possédant un moment dipolaire nul (hexane, toluène, chloroforme, hydrocarbures...); les solvants protiques possédant un ou plusieurs atomes d'hydrogène capables de former des liaisons hydrogène (eau, méthanol, éthanol...) et les solvants aprotiques polaires possédant un moment dipolaire non nul et pauvre en atomes d'hydrogène. Les tests de solubilité de nos produits sont réalisés dans un excès de solvant à froid et à chaud selon les solvants disponibles. Les résultats sont résumés dans le tableau II.3.

Tableau II.3. Tests de solubilité du BB, BTh, BFu et BDh dans différents solvants.

Composé	BB		BTh		BFu		BDh	
	à froid	à chaud	à froid	à chaud	à froid	à chaud	à froid	à chaud
Méthanol	X	✓	X	✓	X	✓	X	✓
Ethanol	X	✓	X	✓	X	✓	X	✓
Chloroforme	•	✓	•	✓	•	✓	•	✓
Dichlorométhane	•	✓	•	✓	•	✓	•	✓
Acétone	•	✓	•	✓	•	✓	•	✓
Acetonitrile	•	✓	•	✓	•	✓	•	✓
Hexane	X	•	X	•	X	•	X	•
Cyclohexane	X	•	X	•	X	•	X	•
Toluène	X	•	X	•	X	•	X	•
DMF	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓
DMSO	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓
Eau distillé	X	X	X	X	X	X	X	X

✓ :Soluble • : Partiellement soluble X : Insoluble

II.6. Caractérisation et identification des composés BB, BDh, BFu et BTh

Après synthèse, purification et séchage, les structures des molécules ont été caractérisées par des techniques d'analyse spectroscopiques telle l'infrarouge (IR), l'UV-visible, la RMN ^1H , la RMN ^{13}C et la diffraction des rayons X (DRX) afin de confirmer les structures proposées.

II.6.1. Caractérisation par spectroscopie Infra-rouge (IR)

Les spectres infrarouges des quatre bases de Schiff ont été réalisés à l'état solide, sous forme de pastilles de KBr, dans le domaine de fréquences allant de 400 cm^{-1} à 4000 cm^{-1} .

Les spectres enregistrés (**Figures : II.1, II.2, II.3 et II.4**) sont caractérisés par la disparition des pics caractéristiques de la fonction amine (NH_2) du réactif benzidine et de la fonction aldéhyde ou cétone ($\text{C}=\text{O}$) du produit de départ, et l'apparition d'un nouveau pic situé à $1559\text{-}1663\text{ cm}^{-1}$ attribué à la fonction $\text{C}=\text{N}$ d'azométhine formée^[5-7].

Le spectre IR de **BTh** présente une bande à 852 cm^{-1} qui est attribuée à la vibration d'élongation (C-S-C) du cycle de thiophène^[8,9], tandis que la bande observée à 1032 cm^{-1} dans le spectre IR de **BFu** correspond à la vibration d'élongation (C-O-C) du cycle furane^[10]. En outre, les pics caractéristiques attribués aux vibrations d'élongation C-H et $\text{C}=\text{C}$ aromatiques sont aussi observés dans l'intervalle $1450\text{-}1580\text{ cm}^{-1}$.

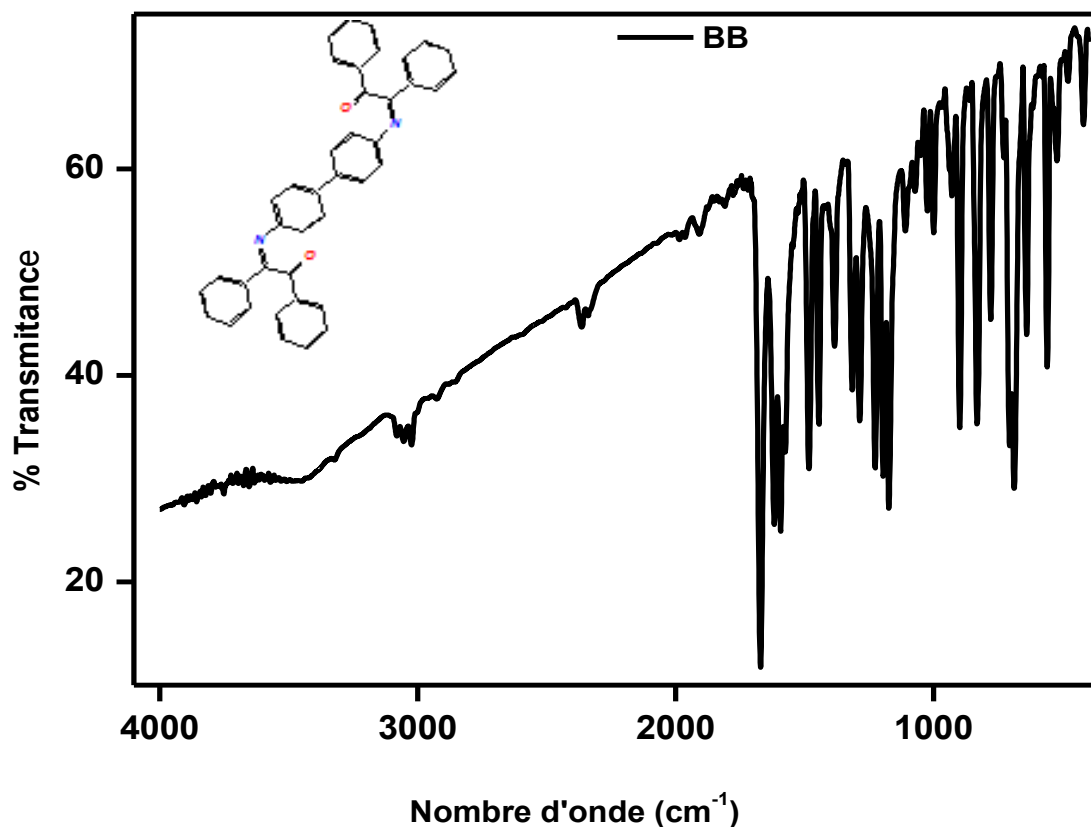


Figure II.1. Spectre infra-rouge du composé (**BB**).

Chapitre II : Synthèse et caractérisation

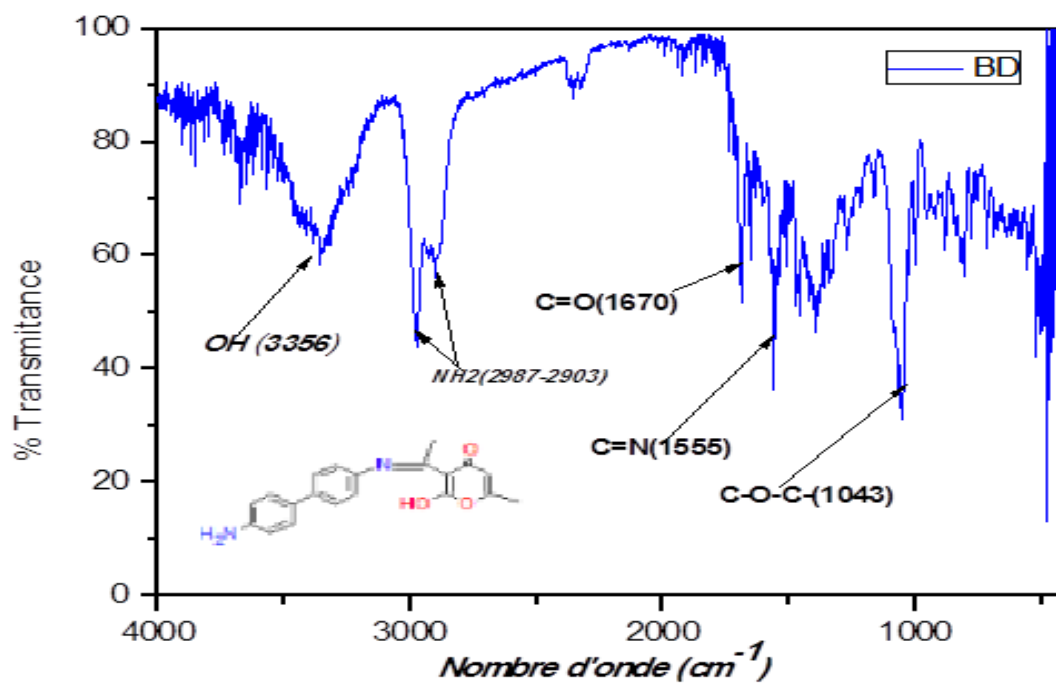


Figure II.2. Spectre infra-rouge du composé (**BD**).

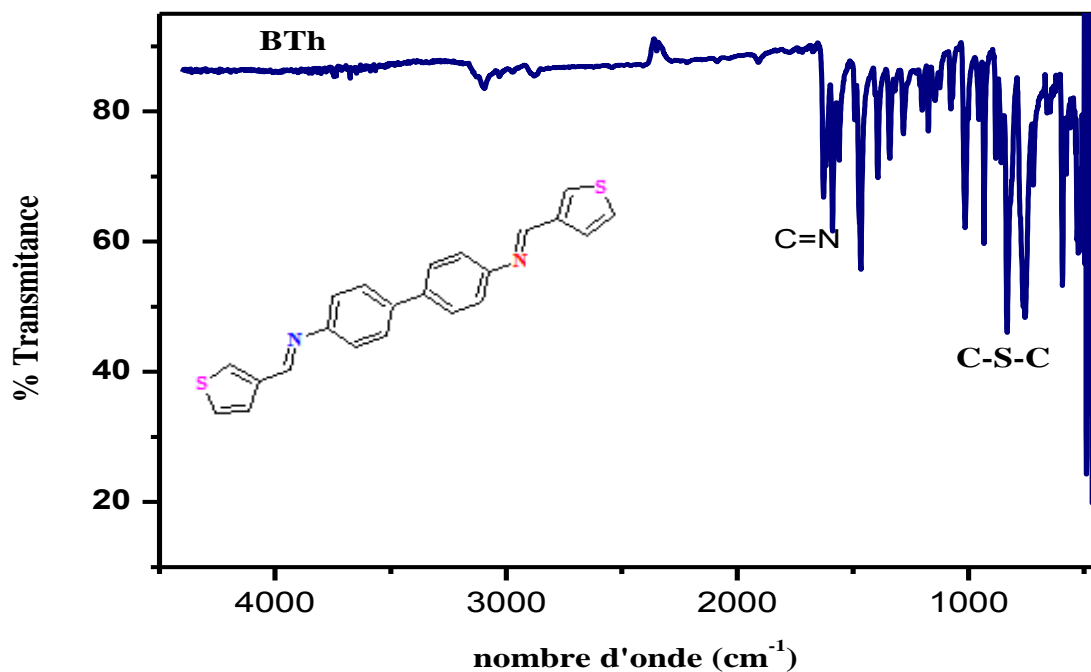


Figure II.3. Spectre infra-rouge du composé (**BTh**).

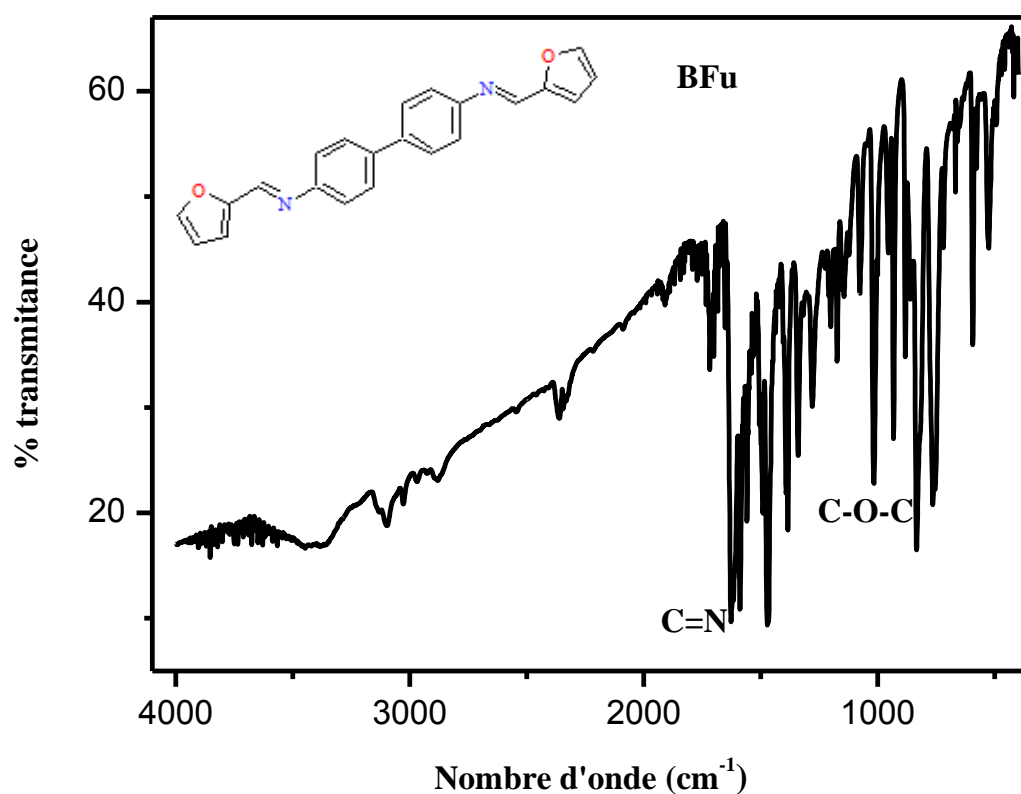


Figure II.4. Spectre infra-rouge du composé (BFu).

Les principales bandes de vibration des différents chromophores au sein des structures sont présentées dans le tableau II.4, où les vibrations sélectionnées sont les plus importantes, il s'agit des vibrations d'élongation des groupements fonctionnels constituant les structures moléculaires.

Tableau II.4 : Principales bandes des groupements fonctionnels caractéristiques de BB, BD, BTh et BFu

Composé	BB	BDh	BTh	BFu
v C=N	1598	1585	1610	1605
v C=O	1625	1675	/	/
v C-O-C	/	1016	/	1032
v C-S-C	/	/	852	/
v OH	/	3310	/	/
v NH₂	/	3280	/	/
v C-H aromatique	2980	3150	2950	3050
v C=C aromatique	1495	1515	1475	1488

II.6.2. Caractérisation par spectroscopie UV-visible

Les spectres d'absorption électroniques des composés BB, BTh et BFu ont été enregistrés dans le DMF à température ambiante, dans l'intervalle 200–550 nm. Ils présentent des bandes de longueurs d'onde, $\lambda = 354,36$, $\lambda = 354,36$ et $\lambda = 354,36$ nm respectivement attribuables aux transitions $\pi \rightarrow \pi^*$ ^[11,12] du cycle aromatique, alors que celles apparaissant à $\lambda = 285$, $\lambda = 293$ et $\lambda = 299$ nm respectivement, sont assignées aux transitions $n \rightarrow \pi^*$ ^[13] du groupement azométhine (Figure II-9). Les principales transitions et paramètres de la spectrophotométrie UV-Visible des molécules synthétisées sont donnés dans le tableau II-5 ci-dessous :

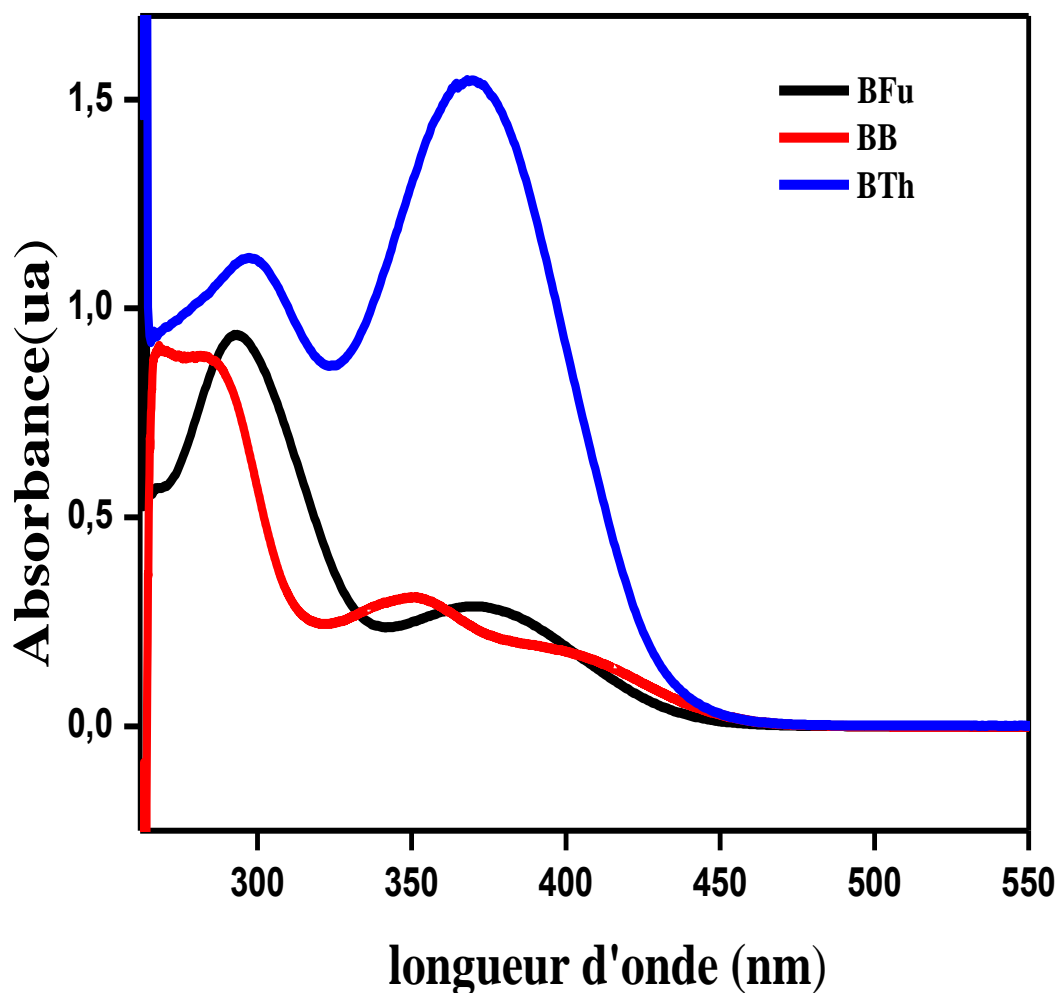


Figure II.5. Spectres UV-Visible des composés synthétisés BB, BFu et BTh.

Chapitre II : Synthèse et caractérisation

Tableau II.5. Principaux paramètres de la spectrophotométrie UV-Visible.

Composé	$\lambda_{\max}(\text{nm})$	Absorbance	Type de transition
BB	$\lambda = 354,36$	0,320	$\pi \rightarrow \pi^*$ (C=C) du cycle aromatique
	$\lambda = 285,92$	0,885	$n \rightarrow \pi^*$ ou $\pi \rightarrow \sigma^*$ (C=N)
BFu	$\lambda = 374,05$	0,297	$\pi \rightarrow \pi^*$ (C=C) du cycle aromatique
	$\lambda = 293,15$	0,949	$n \rightarrow \pi^*$ ou $\pi \rightarrow \sigma^*$ (C=N)
BTh	$\lambda = 368,71$	1,541	$\pi \rightarrow \pi^*$ (C=C) du cycle aromatique
	$\lambda = 299,10$	1,130	$n \rightarrow \pi^*$ ou $\pi \rightarrow \sigma^*$ (C=N)

II.6.3. Résonance magnétique nucléaire (RMN)

II.6.3.1. RMN du composé BFu

Le spectre R.M.N. ^1H est caractérisé par un déplacement chimique situé à 8.52 ppm attribué au proton du groupement imine (2H, s, -**H**-C=N-) Figure II.10. Les protons aromatiques apparaissent dans les intervalles suivants : 7,96-6,73 ppm (d, 2H, **H**-C_{Furane}-), 7,75 ppm (d, 4H, **H**-C_{Ar-H}-), 7,36 ppm (d, 4H, **H**-C_{Ar-H}-), 7,18 (2H, d, **H**-C_{Furane}-) et 6,73 ppm (2H, t, **H**-C_{Furane}-). Figure II.10.

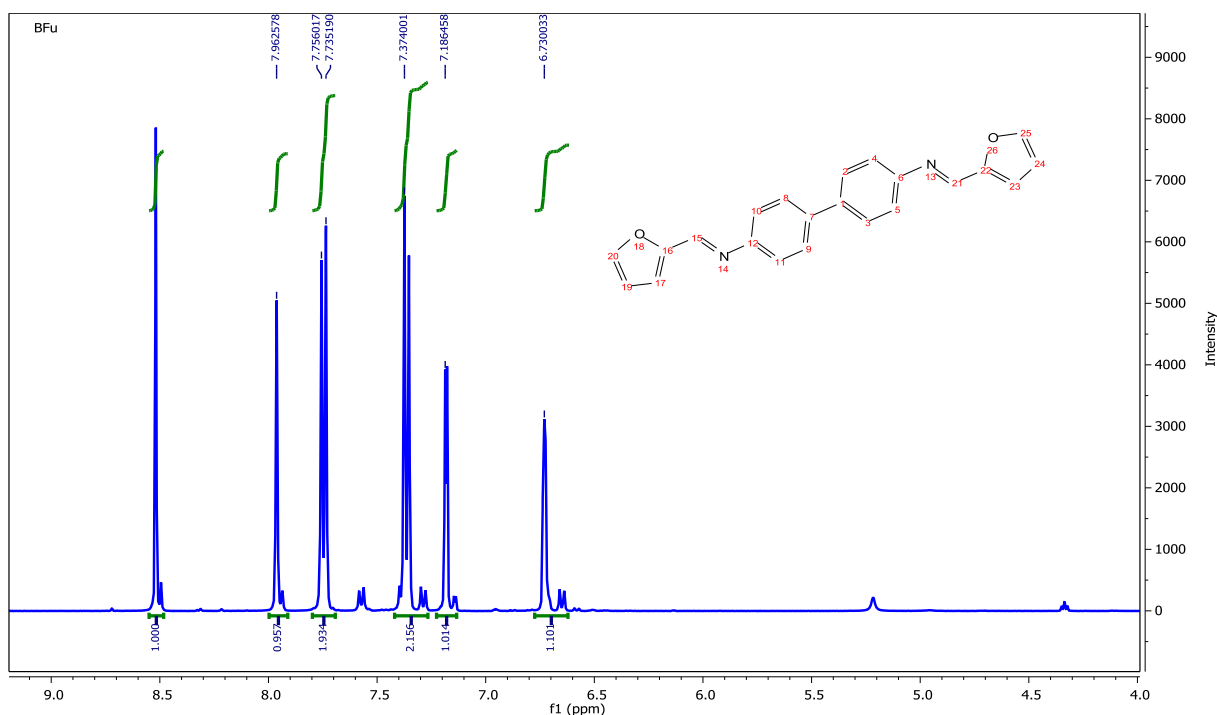


Figure II.6. Spectre RMN ^1H caractéristique de la molécule **BFu**

Chapitre II : Synthèse et caractérisation

Le spectre RMN ^{13}C (**Figure II.11**), montre un signal à 151,52 ppm attribué au carbone du groupement azométhine (2C, $-\underline{\text{C}}\text{H}=\text{N}-$), deux signaux à 148,27 ppm et 144,67 ppm attribués aux deux atomes de carbone substitués sur un atome d'oxygène (4C, $=\underline{\text{C}}-\text{O}-\underline{\text{C}}=$). Les signaux attribués aux carbones des cycles aromatiques sont situés aux valeurs suivants : 112,07 ppm (2C, $-\underline{\text{C}}\text{-H}_{\text{Furane}}-$), 114,20 ppm (2C, $-\underline{\text{C}}\text{-H}_{\text{Furane}}-$), 123,10 et 128,19 ppm (8C, $-\underline{\text{C}}\text{-H}_{\text{Ar-C-benzidine}}$), 140,09 ppm (2C, $-\underline{\text{C}}_{\text{Ar-C}}$, liant les deux noyaux aromatiques) et 147,28 ppm (2C, $\text{N}-\underline{\text{C}}_{\text{Ar-C}}$).

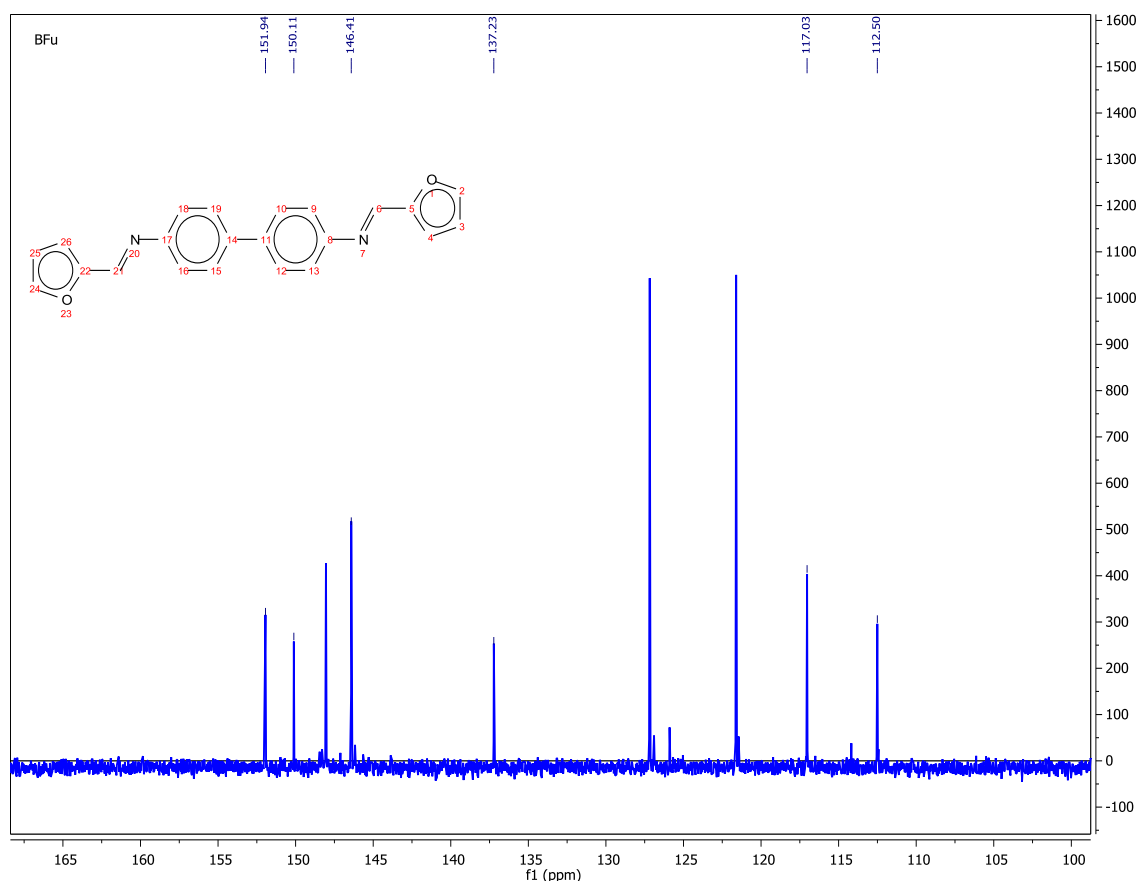


Figure II.7. Spectre RMN ^{13}C caractéristique de la molécule BFu

II.6.3.2. RMN du composé BTh

La Figure II.12 présente le spectre RMN ^1H du composé BTh. L'examen de ce spectre montre la présence de huit déplacements chimiques différents. Le pic situé à 8,87 ppm attribué au proton du groupement imine (2H, s, $-\underline{\text{H}}\text{-C}=\text{N}-$), les trois déplacements chimiques situés à 7,83 ppm (s, 2H, $\text{C}-\underline{\text{H}}$ thiophène), 7,77 ppm (d, 2H, $\text{C}-\underline{\text{H}}$ thiophène) et 7,75 ppm (d, 2H, $\text{C}-\underline{\text{H}}$ thiophène). Les protons des cycles aromatiques situés à 7,72 ppm (d, 2H, $\text{C}-\underline{\text{H}}_{\text{Ar-H}}$), 7,39 ppm (d, 2H, $\text{C}-\underline{\text{H}}_{\text{Ar-H}}$), 7,36 ppm (d, 2H, $\text{C}-\underline{\text{H}}_{\text{Ar-H}}$) et 7,26 ppm (d, 2H, $\text{C}-\underline{\text{H}}_{\text{Ar-H}}$) sous forme d'un doublet.

Chapitre II : Synthèse et caractérisation

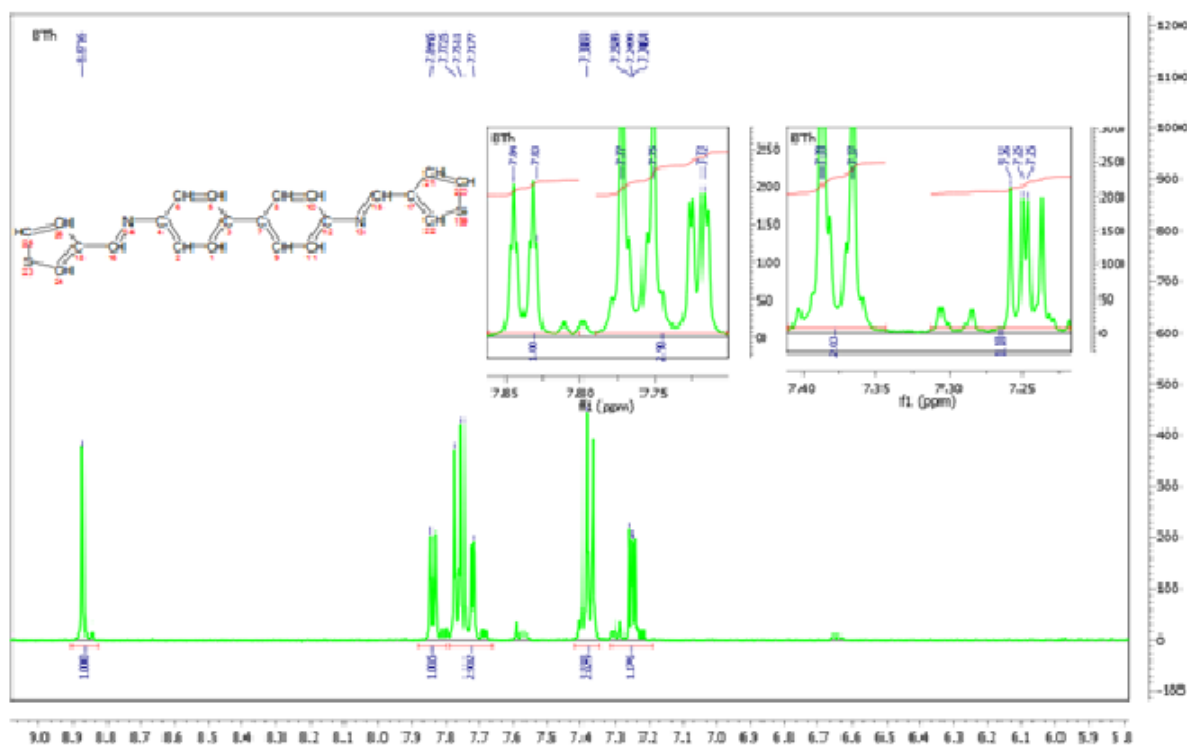


Figure II.8. Spectre RMN ^1H caractéristique de la molécule BTh

Les résultats de spectroscopie RMN ^{13}C obtenus pour cette molécule sont cités ci-dessous. Son spectre expérimental illustré par la figure II.13, révèle la présence de neuf déplacements chimiques différents. Un déplacement à 152,41 ppm attribué au carbone du groupement azométhine (2 C, $-\underline{\text{C}}\text{H}=\text{N}-$), deux déplacements chimiques situés à 150,64 et 148,65 ppm attribués aux deux carbones des groupements ($=\underline{\text{C}}-\text{S}-\underline{\text{C}}=$, 4C). Les déplacements attribués aux carbones des cycles aromatiques sont situés aux valeurs suivantes : 146,96 ppm (2 C, $-\underline{\text{C}}-\text{H}$ thiophène -), 137,77 ppm (2 C, $-\underline{\text{C}}-\text{H}$ thiophène), 127,72 et 122,12 ppm (8 C, $-\underline{\text{C}}-\text{H}$ Ar-C -benzidine), 117,57 ppm (2 C, $-\underline{\text{C}}-\text{Ar}-\text{C}$, liant les deux noyaux aromatiques) et 113,02 ppm (2 C, N- $\underline{\text{C}}-\text{Ar}-\text{C}$).

Chapitre II : Synthèse et caractérisation

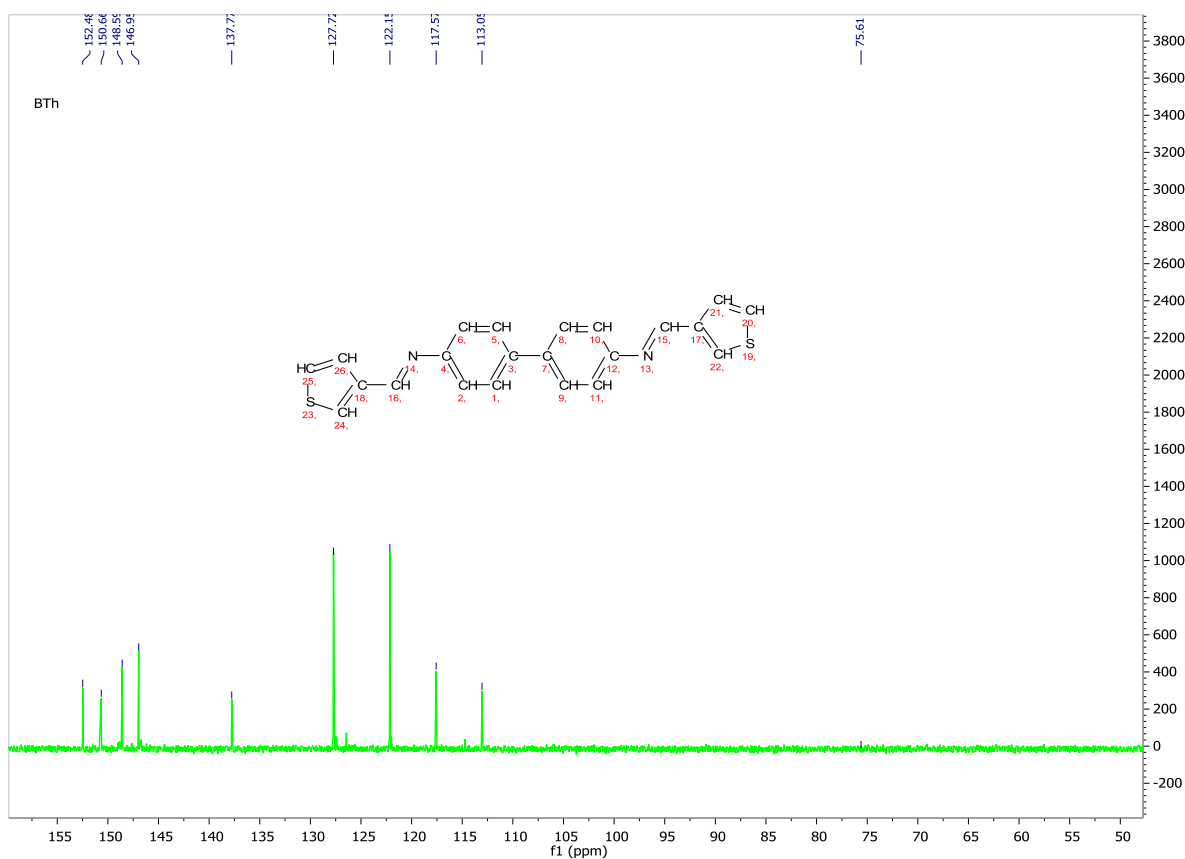
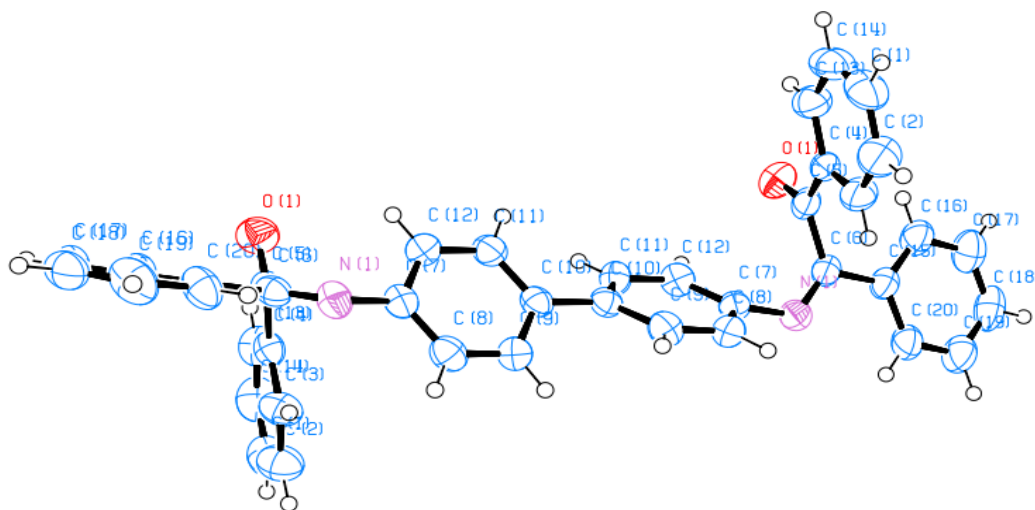


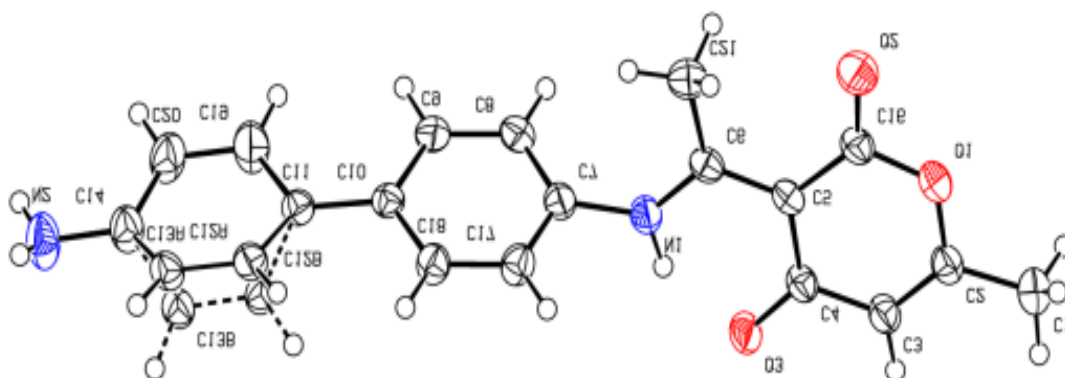
Figure II.9. Spectre RMN ^{13}C caractéristique de la molécule BTh

II.6.4. Caractérisation par diffraction des rayons X

Pour l'analyse par diffraction des rayons X, deux molécules ont été synthétisées sous forme de monocristaux. Les structures moléculaires de ces composés, à savoir le N, N' bis (1, 2 biphenyl ethanone) benzidine (BB) et le 3-[(Z)-N(4'-aminobiphenyl-4yl)ethanimidoyl]-2-hydroxy-6-methyl-4H-pyran-4-one (BDh) sont représentées sur la figure II.14 et II.15. Le traitement et l'interprétation détaillée des données obtenues pour l'étude cristallographique par diffraction des rayons X se trouvent en chapitre III.



FigureII.9. Structure du composé BB ($C_{40}H_{28}N_2O_2$).



FigureII.11. Structure du composé BDh ($C_{20}H_{18}N_2O_3$).

II.7. Synthèse des complexes du ligand BB avec Cu(II), Co(II), Ni(II) et Cd(II).

Les complexes de Co(II), Ni(II) Cu(II) et Cd(II) du ligand base de Schiff. N, N' bis (1, 2 biphenyl ethanone) benzidine BB, ont été préparés selon les méthodes rapportées dans la littérature ^[14-16]. La réaction principale de synthèse des complexes est illustrée par le Schéma II.2.

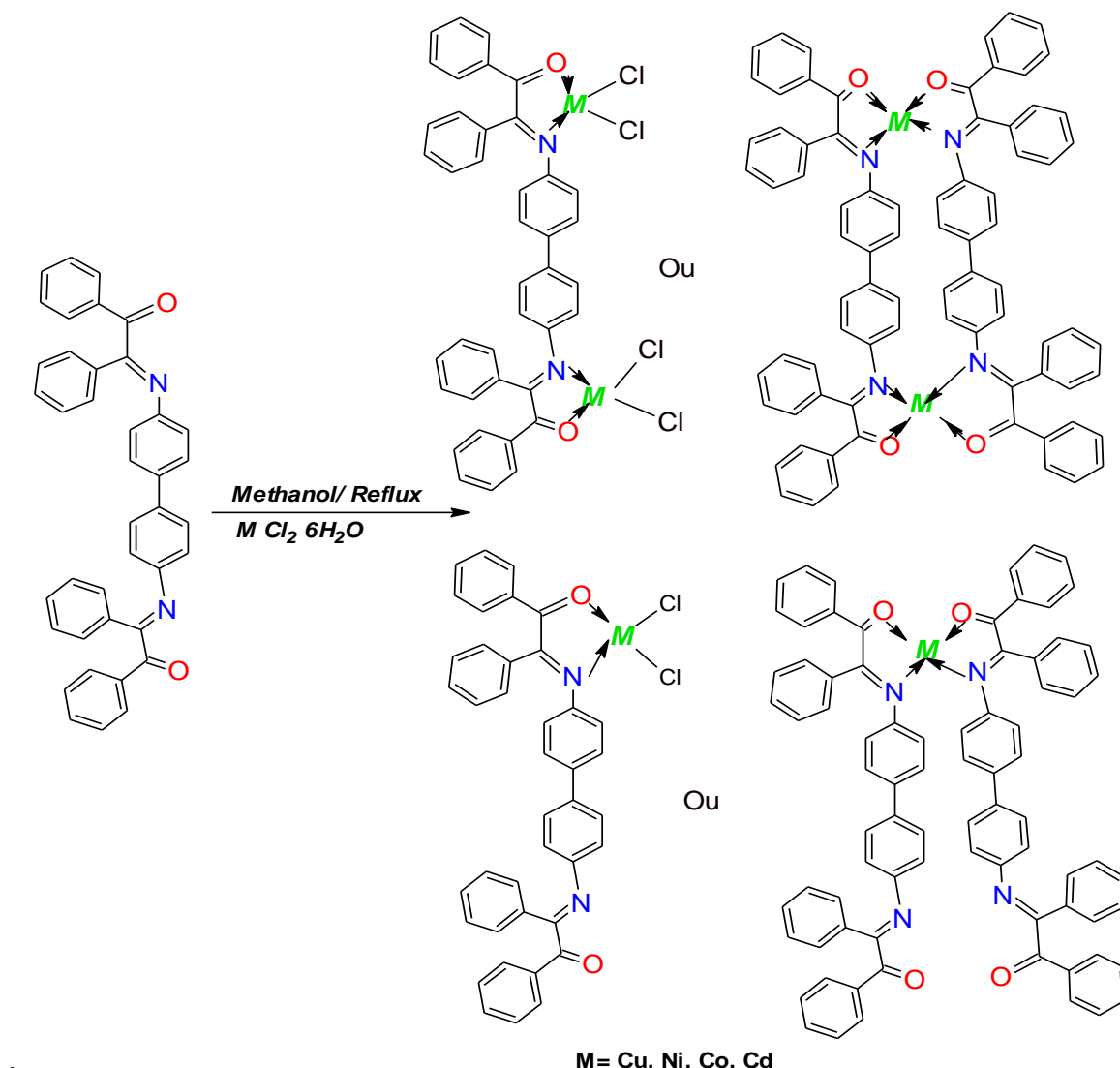


Schéma.II.6. Schéma réactionnel de formation des complexes **M-BB**.

II.7.1. Synthèse du complexe $\text{Cu}^{\text{II}}\text{-BB}$ $[(\text{C}_{40}\text{H}_{28}\text{N}_2\text{O}_2 (\text{Cu Cl}_2)_2)$ ou $[(\text{C}_{40}\text{H}_{28}\text{N}_2\text{O}_2)_2(\text{Cu})_2]$

Dans un ballon de 50 ml surmonté d'un réfrigérant, 0,35 mmoles (0.2g) de ligand dissout dans 10 ml d'éthanol absolu sont maintenues au reflux sous agitation. Une quantité de 0,703 mmoles (0.119 g) de chlorure de cuivre hydraté $\text{Cu}(\text{Cl})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ solubilisé dans 10 ml d'éthanol absolu y sont ajoutées goutte à goutte à la solution de ligand, qui a entraîné à un changement de couleur immédiat, la réaction est poursuivie pendant sept heures. Après refroidissement à température ambiante, la solution a été réduite à la moitié de son volume initial et laissée dans un réfrigérateur pendant une nuit. Un précipité vert est récupéré par filtration, lavé plusieurs fois à l'éthanol puis à l'éther diéthylique et laissé sécher à l'air ambiant. La pureté du complexe a été

Chapitre II : Synthèse et caractérisation

contrôlée par CCM. Le complexe obtenu a été caractérisé à l'aide des techniques spectrophotométriques infrarouge et UV-visible.

Les structures proposées du complexe seraient comme indiqué dans la figure ci-dessous

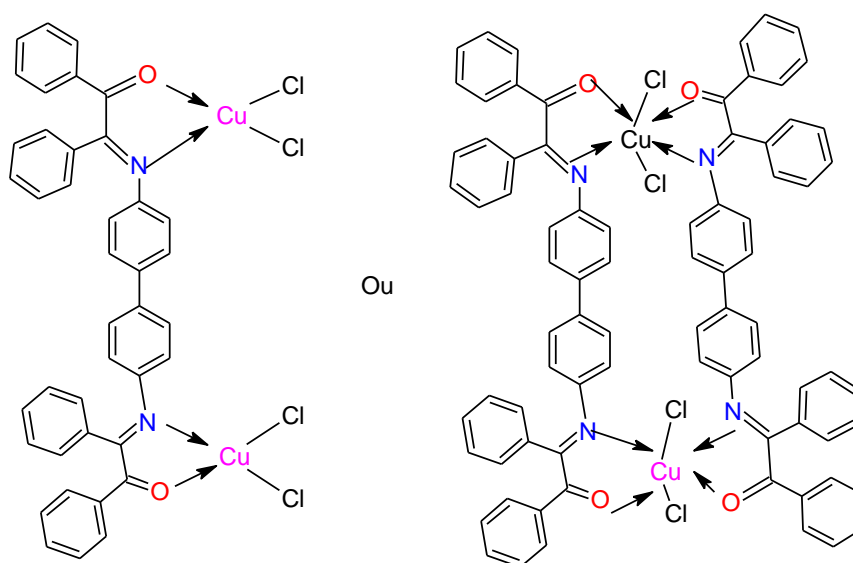


Figure II.12. Structure du complexe $\text{Cu}^{\text{II}}\text{-BB}$ $[(\text{C}_{40}\text{H}_{28}\text{N}_2\text{O}_2 (\text{Cu Cl}_2)_2]$ proposée.

II.7.1.1. Étude spectroscopique infrarouge du complexe $\text{Cu}^{\text{II}}\text{-BB}$ $[(\text{C}_{40}\text{H}_{28}\text{N}_2\text{O}_2 (\text{Cu Cl}_2)_2]$ ou $[(\text{C}_{40}\text{H}_{28}\text{N}_2\text{O}_2)_2(\text{Cu})_2]$

La comparaison des bandes d'absorption du complexe $[(\text{C}_{40}\text{H}_{28}\text{N}_2\text{O}_2)_2(\text{Cu})_2]$ avec celles relevées sur le spectre infrarouge du ligand (Fig II.17), a permis de constater un déplacement bathochrome de la bande d'absorption de HC=N (BB, $\nu\text{C}=\text{N}=1598\text{cm}^{-1}$, $\text{Cu}^{\text{II}}\text{BB}$, $\nu\text{C}=\text{N}=1605\text{cm}^{-1}$) et celle du C=O (BB, $\nu\text{C}=\text{O}=1625\text{cm}^{-1}$, $\text{Cu}^{\text{II}}\text{BB}$, $\nu\text{C}=\text{O}=1635\text{cm}^{-1}$). Deux nouvelles bandes Cu-O ($\nu\text{Cu}-\text{O}=440\text{cm}^{-1}$, moyenne) et Cu-N ($\nu\text{Cu}-\text{N}=526\text{cm}^{-1}$, faible ce qui indique la coordination de l'atome d'azote du groupement azométhine et de l'oxygène du groupement carbonyle avec le métal: (Tableau II.6)

Tableau II.6. Principales bandes en IR caractéristiques du ligand et leur complexe

$\text{Cu}^{\text{II}}\text{BB} [(\text{C}_{40}\text{H}_{28}\text{N}_2\text{O}_2 (\text{Cu Cl}_2)_2]$

	$\nu\text{C}=\text{N}$	$\nu\text{C}=\text{O}$	$\nu\text{C}-\text{H}$	$\nu\text{C}=\text{C}$	$\nu\text{Cu}-\text{O}$	$\nu\text{Cu}-\text{N}$
BB	1598	1625	2980	1495		
$\text{Cu}^{\text{II}}\text{-BB}$	1605	1635	2990	1509	435	526

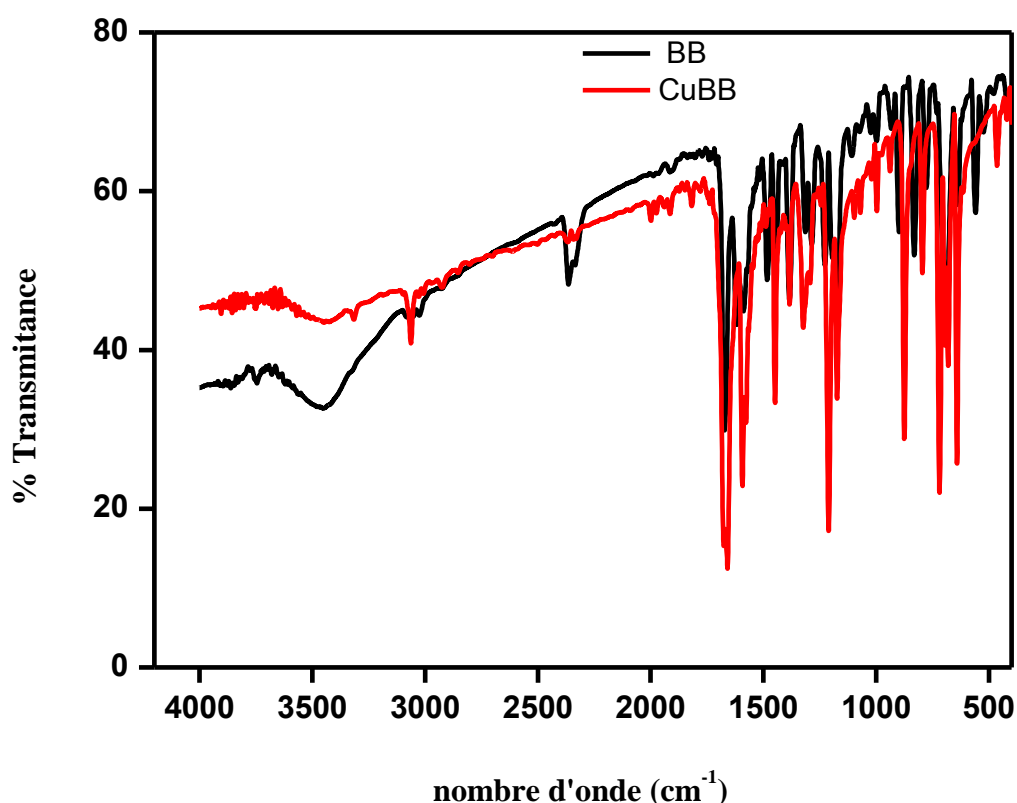


Figure II.13. Spectres infrarouge dans KBr du ligand et de son complexe $\text{Cu}^{\text{II}}\text{-BB}$ $[(\text{C}_{40}\text{H}_{28}\text{N}_2\text{O}_2)_2(\text{Cu})_2]$

7.1.2. Étude spectroscopique UV-visible du complexe $\text{Cu}^{\text{II}}\text{ BB}$ $[(\text{C}_{40}\text{H}_{28}\text{N}_2\text{O}_2)(\text{Cu Cl}_2)_2]$ ou $[(\text{C}_{40}\text{H}_{28}\text{N}_2\text{O}_2)_2(\text{Cu})_2]$

La comparaison du spectre UV-visible du ligand BB et de ses complexes $[(\text{C}_{40}\text{H}_{28}\text{N}_2\text{O}_2)_2(\text{Cu})_2]$ (Figure II.18), montre que les bandes d'absorption à 285 nm et 354 nm, sont attribuées à des transitions $n - \pi^*$. La transition $n-\pi^*$ peut se produire en raison de la conjugaison entre une paire électronique isolée sur l'atome N du groupe $> \text{C} = \text{N}$ et du cycle benzénique. Un déplacement vers les grandes longueurs d'ondes à $\lambda = 343\text{nm}$ et $\lambda = 445\text{ nm}$, caractéristiques du groupement $\text{C}=\text{N}$ dans le complexe $[(\text{C}_{40}\text{H}_{28}\text{N}_2\text{O}_2)_2(\text{Cu})_2]$, avec l'apparition d'une nouvelle bande d'une espèce $\text{Cu}(\text{II})$ vers des longueurs d'ondes plus élevées $\lambda = 485\text{nm}$ qui serait due à un phénomène de transfert de charge métallique qui indique la coordination du ligand **BB** avec le cation métallique^[17].

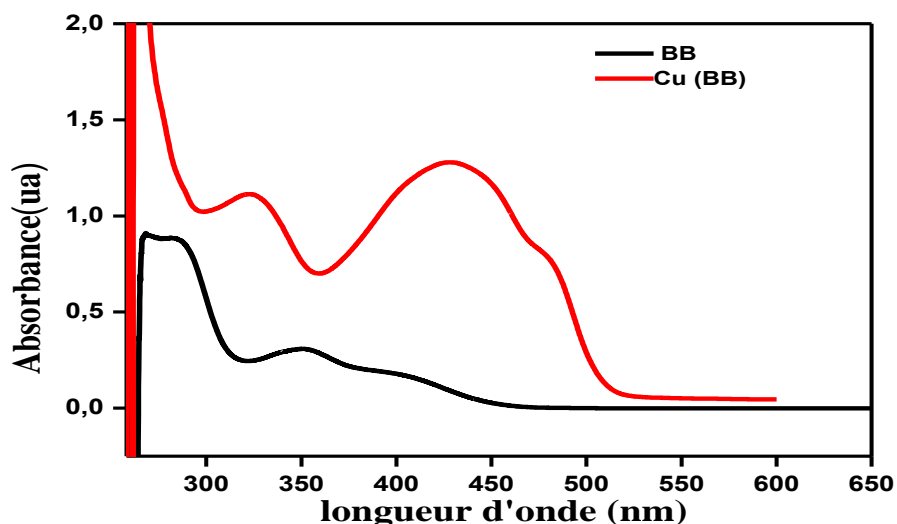


Figure II.14. Spectres UV-Visible du ligand et de son complexe $\text{Cu}^{\text{II}}\text{-BB}$ $[(\text{C}_{40}\text{H}_{28}\text{N}_2\text{O}_2)_2(\text{Cu})_2]$

II.7.2. Synthèse du complexe $\text{Co}^{\text{II}}\text{-BB}$ $[(\text{C}_{40}\text{H}_{28}\text{N}_2\text{O}_2 (\text{Co Cl}_2)_2)]$ ou $[(\text{C}_{40}\text{H}_{28}\text{N}_2\text{O}_2)_2(\text{Co})_2]$

Le complexe $[(\text{C}_{40}\text{H}_{28}\text{N}_2\text{O}_2 (\text{Co Cl}_2)_2)$ a été synthétisé selon la procédure précédente, avec 1mmole (0,2g) de BB et 2mmoles (0,199 g) de sel de chlorure de cobalt hydraté $\text{Co}(\text{Cl})_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Le précipité formé après cinq heures de refroidissement à l'air et à température ambiante, correspond la formation d'un complexe dont la structure proposée est illustré par la figure II.19.

Figure II.15. Structure du complexe $\text{Co}^{\text{II}}\text{-BB}$ $[(\text{C}_{40}\text{H}_{28}\text{N}_2\text{O}_2 (\text{CoCl}_2)_2]$ proposée.

II.7.2.1 Étude spectroscopique infrarouge du complexe $\text{Co}^{\text{II}}\text{-BB}$ $[(\text{C}_{40}\text{H}_{28}\text{N}_2\text{O}_2 (\text{Co Cl}_2)_2]$ ou $[(\text{C}_{40}\text{H}_{28}\text{N}_2\text{O}_2)_2(\text{Co})_2]$

La superposition des spectres IR du ligand et de son complexe correspondant Figure II.20, montre un léger déplacement bathochrome de la bande d'absorption de $\text{HC}=\text{N}$ (BB: $\nu\text{C}=\text{N}$,=1598 cm^{-1} , $\text{Co}^{\text{II}}\text{-BB}$ $\nu\text{C}=\text{N}$,=1605 cm^{-1}) et celle du $\text{C}=\text{O}$ (BB: $\nu\text{C}=\text{O}$,=1625 cm^{-1} , $\text{Cu}^{\text{II}}\text{-BB}$ $\nu\text{C}=\text{N}$,=1628 cm^{-1}), ce qui indique la coordination de l'atome d'azote du groupement azométhine avec l'ion métallique^[18,19]. Le processus de complexation se déroule entre deux atomes d'azote des groupes imine et les deux groupements carbonyle, c'est-à-dire que le ligand est tétradenté. Une bande dans la gamme 3510-3220 cm^{-1} confirme la présence de molécules d'eau^[20]. Les bandes d'absorption

Chapitre II : Synthèse et caractérisation

caractéristiques pour (Co-N) et (Co-O) du complexe apparaissent respectivement dans la région de 485 cm^{-1} et 554 cm^{-1} (Tableau II.7)

Tableau II.7. Principales bandes en IR caractéristiques du ligand et de son complexe $\text{Co}^{\text{II}}\text{-BB}$ $[(\text{C}_{40}\text{H}_{28}\text{N}_2\text{O}_2 (\text{Co Cl}_2)_2]$

	$\nu\text{C}=\text{N}$	$\nu\text{C}=\text{O}$	$\nu\text{C}-\text{H}$	$\nu\text{C}=\text{C}$	$\nu\text{Co}-\text{O}$	$\nu\text{Co}-\text{N}$
BB	1598	1625	2980	1495		
$\text{Co}^{\text{II}}\text{-BB}$	1602	1628	2990	1509	485	554

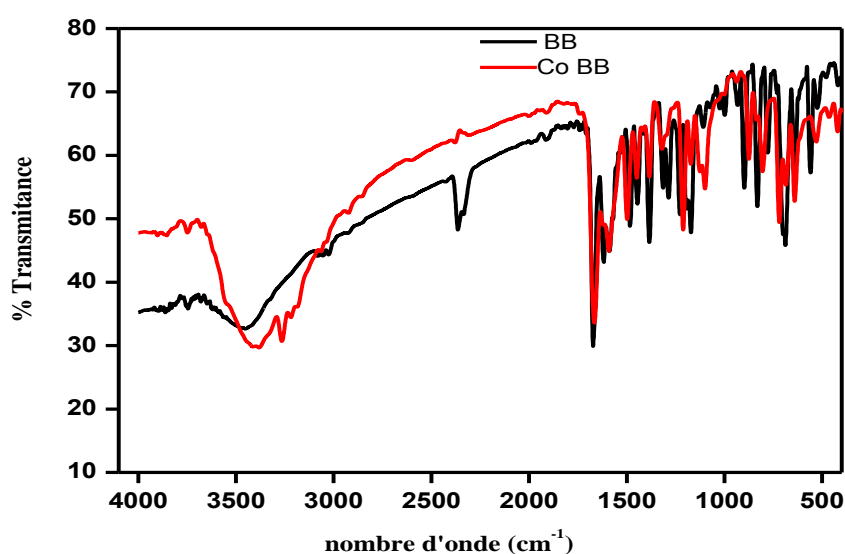


Figure II.16. Spectres infrarouge dans KBr du ligand et de son complexe $\text{Co}^{\text{II}}\text{-BB}[(\text{C}_{40}\text{H}_{28}\text{N}_2\text{O}_2 (\text{Co Cl}_2)_2]$

7.2.2. Étude spectroscopique UV-visible du complexe $\text{Co}^{\text{II}}\text{ BB} [(\text{C}_{40}\text{H}_{28}\text{N}_2\text{O}_2 (\text{Co Cl}_2)_2]$ ou $[(\text{C}_{40}\text{H}_{28}\text{N}_2\text{O}_2)_2(\text{Co})_2]$

Le spectre UV-Visible du complexe $[(\text{C}_{40}\text{H}_{28}\text{N}_2\text{O}_2)_2(\text{Co})_2]$ (Figure II.21) montre trois bandes d'absorption, dont une nouvelle située à $\lambda=441\text{ nm}$ caractéristique d'un transfert de charge ligand-métal ($\text{L}\rightarrow\text{M}$)^[21-24], deux bandes situées à $\lambda=598$ et à $\lambda=678\text{ nm}$, caractéristiques de la transition $d\rightarrow d^*$ due à un phénomène de transfert de charge entre le ligand et le cation métallique,^[25] indiquant la coordination du ligand BB avec le métal Co^{II} .

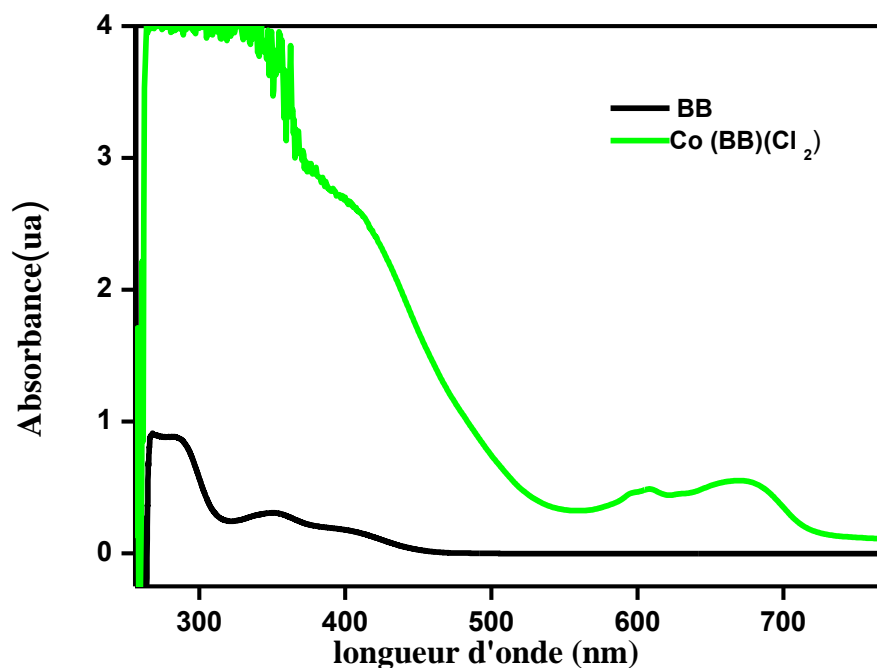


Figure II.17. Spectres UV-Visible du ligand et leur complexe $\text{Co}^{\text{II}}\text{-BB}$ $[(\text{C}_{40}\text{H}_{28}\text{N}_2\text{O}_2)_2(\text{Co})_2]$

II.7.3. Synthèse du complexe $\text{Ni}^{\text{II}}\text{-BB}$ $[(\text{C}_{40}\text{H}_{28}\text{N}_2\text{O}_2 (\text{Ni Cl}_2)_2)]$ ou $[(\text{C}_{40}\text{H}_{28}\text{N}_2\text{O}_2)_2(\text{Ni})_2]$

Dans un ballon de 100 ml surmonté d'un réfrigérant contenant 0,2g (0,001mol) du ligand **BB** dissout dans 10ml d'éthanol absolu, on chauffe le mélange jusqu'au reflux puis on y ajoute 0,211g (0,002mole) de chlorure de nickel hydraté $\text{Ni}(\text{Cl})_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ dissout dans 5 ml d'éthanol absolu, puis on laisse le mélange sous agitation pendant cinq heures. Après refroidissement à température ambiante, et filtration sous vide, on obtient un précipité marron. Sa pureté a été vérifiée par CCM sa caractérisation par infra-rouge et UV-visible. La structure proposée du complexe obtenu $(\text{C}_{40}\text{H}_{28}\text{N}_2\text{O}_2 (\text{Ni Cl}_2)_2)$ est illustrée par la figure II.22.

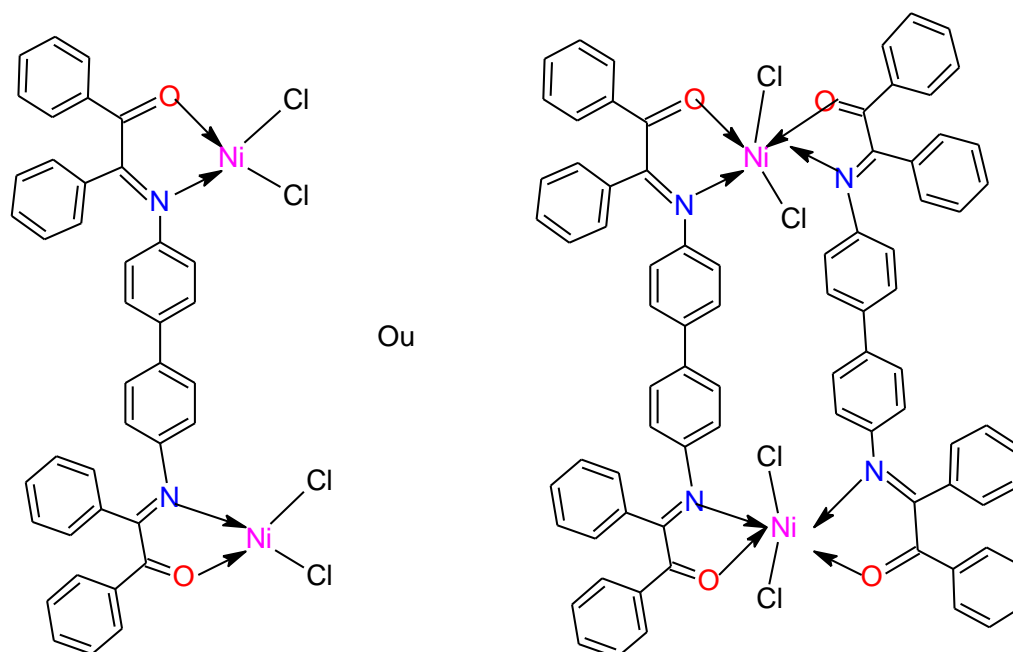


Figure II.18. Structure du complexe Ni^{II}-BB [(C₄₀H₂₈N₂O₂ (NiCl₂)₂] proposée

II.7.3.1 Étude spectroscopique infrarouge du complexe Ni^{II}-BB [(C₄₀H₂₈N₂O₂ (NiCl₂)₂]

La comparaison des bandes d'absorption du complexe[(C₄₀H₂₈N₂O₂)₂ (NiCl₂)₂] avec celles relevées sur le spectre infrarouge du ligand BB a permis de constater un déplacement bathochrome de la bande d'absorption de C=N ($\nu_{\text{C=N}}=1605 \text{ cm}^{-1}$) et l'apparition de nouvelles bandes caractéristiques de liaisons métal-hétéroatome: Ni-N ($\nu_{\text{Ni-N}}=655\text{cm}^{-1}$, moyenne) et Ni-O ($\nu_{\text{Ni-O}}=743\text{cm}^{-1}$, forte) ^[22] voir Figure II.23 et tableau II.8, ce qui indique la coordination de l'atome d'azote du groupement azométhine avec le métal Ni.

Tableau II.8.Principales bandes en IR caractéristiques du ligand et leur complexe Ni^{II}-BB [(C₄₀H₂₈N₂O₂ (NiCl₂)₂]

	$\nu_{\text{C=N}}$	$\nu_{\text{C=O}}$	$\nu_{\text{C-H}}$	$\nu_{\text{C=C}}$	$\nu_{\text{Ni-O}}$	$\nu_{\text{Ni-N}}$
BB	1598	1625	2980	1495		
Ni^{II}-BB	1605	1630	2990	1509	743	655

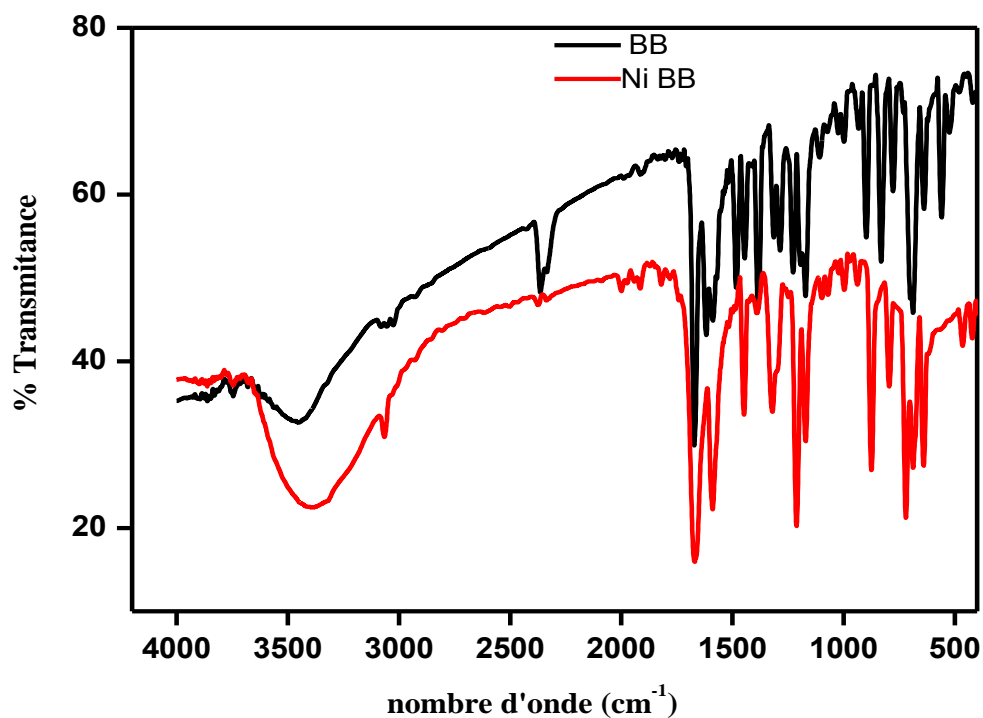


Figure II.19. Spectres infrarouge dans KBr du ligand et de son complexe Ni^{II} -
 $\text{BB}[(\text{C}_{40}\text{H}_{28}\text{N}_2\text{O}_2)(\text{Ni Cl}_2)_2]$

II.7.3.2. Étude spectroscopique UV-visible du complexe Ni^{II} -BB $[(\text{C}_{40}\text{H}_{28}\text{N}_2\text{O}_2)(\text{Ni Cl}_2)_2]$ ou $[(\text{C}_{40}\text{H}_{28}\text{N}_2\text{O}_2)_2(\text{Ni})_2]$

Le spectre UV-Visible du complexe $[(\text{C}_{40}\text{H}_{28}\text{N}_2\text{O}_2)_2(\text{Ni})_2]$, montre deux bandes d'absorption. Une caractéristique de la transition $\pi \rightarrow \pi^*$, à $\lambda=314$ nm et une l'autre plus large située à $\lambda=450$ nm caractéristique d'un transfert de charge ligand-métal ($\text{L} \rightarrow \text{M}$)^[21-24]. Le spectre détaillé du complexe est donné dans la **figure II.24**.

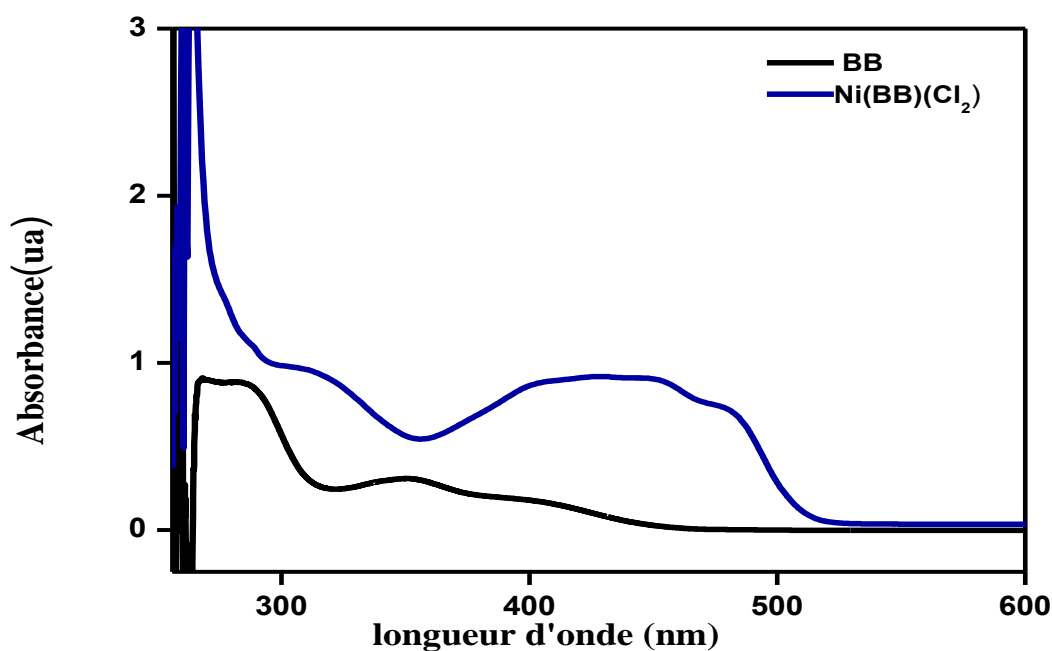


Figure II.20. Spectres UV-Visible du ligand et de son complexe $\text{Ni}^{\text{II}}\text{-BB}$ $[(\text{C}_{40}\text{H}_{28}\text{N}_2\text{O}_2)_2(\text{Co})_2]$

II.7.4. Synthèse du complexe $\text{Cd}^{\text{II}}\text{-BB}$ $[(\text{C}_{40}\text{H}_{28}\text{N}_2\text{O}_2 (\text{Cd Cl}_2)_2]$ ou $[(\text{C}_{40}\text{H}_{28}\text{N}_2\text{O}_2)_2(\text{Cd})_2]$

Le complexe $[(\text{C}_{40}\text{H}_{28}\text{N}_2\text{O}_2 (\text{CdCl}_2)_2]$ a été synthétisé selon la même procédure précédente, seulement la réaction a nécessité, 1mmole (0.2g) de BB et 2mmoles (0.212 g) de chlorure de cadmium hydraté $\text{Cd}(\text{Cl})_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Le précipité formé après trois heures de refroidissement à l'air et à température ambiante a correspondu à un complexe dont la structure proposée en figure II.25

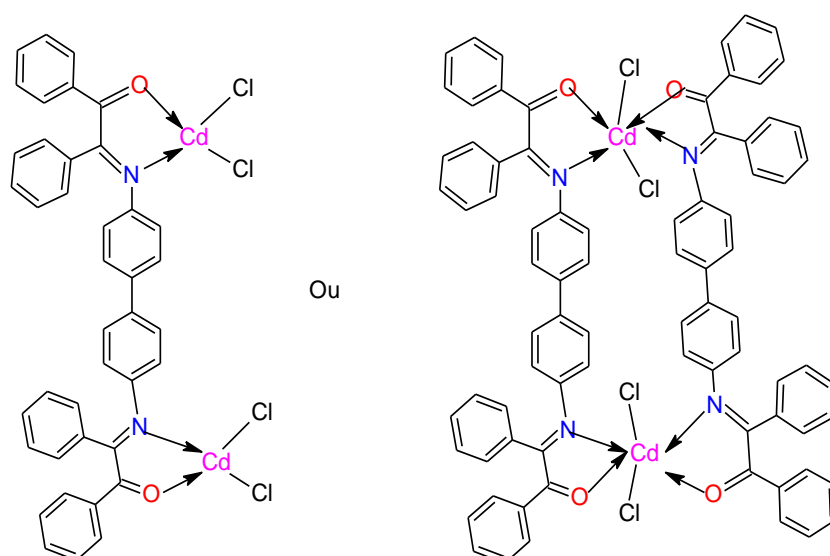


Figure II.21. Structure du complexe $\text{Cd}^{\text{II}}\text{-BB}$ $[(\text{C}_{40}\text{H}_{28}\text{N}_2\text{O}_2 (\text{CdCl}_2)_2]$ proposée

Chapitre II : Synthèse et caractérisation

II.7.4.1 Étude spectroscopique infrarouge du complexe Cd^{II} -BB $[(\text{C}_{40}\text{H}_{28}\text{N}_2\text{O}_2 (\text{Cd Cl}_2)_2]$

En comparant les bandes d'absorption du complexe $[(\text{C}_{40}\text{H}_{28}\text{N}_2\text{O}_2 (\text{Cd Cl}_2)_2]$, avec celles relevées sur le spectre infrarouge du ligand **BB** ($\nu\text{C}=\text{N}=1598\text{cm}^{-1}$), $\nu\text{C}=\text{O}=1625\text{cm}^{-1}$), on constate un déplacement de la bande d'absorption de $\text{C}=\text{N}$ et celle de $\text{C}=\text{O}$ ce qui indique la coordination de l'atome d'azote doublement lié (groupement iminique) et celui de l'atome d'oxygène avec le métal. L'apparition de bandes d'absorption à $535\text{-}557\text{cm}^{-1}$ seraient caractéristiques des liaisons de coordination $\text{Cd}-\text{O}$ et $\text{Cd}-\text{N}$ respectivement (**Tableau II.9**)

Tableau II.9. Principales bandes en IR caractéristiques du ligand et de son complexe Cd^{II} -BB $[(\text{C}_{40}\text{H}_{28}\text{N}_2\text{O}_2 (\text{Cd Cl}_2)_2]$

	$\nu\text{C}=\text{N}$	$\nu\text{C}=\text{O}$	$\nu\text{C}-\text{H}$	$\nu\text{C}=\text{C}$	$\nu\text{Cd}-\text{O}$	$\nu\text{Cd}-\text{N}$
BB	1598	1625	2980	1495		
Cd^{II} BB	1600	1630	2990	1509	535	557

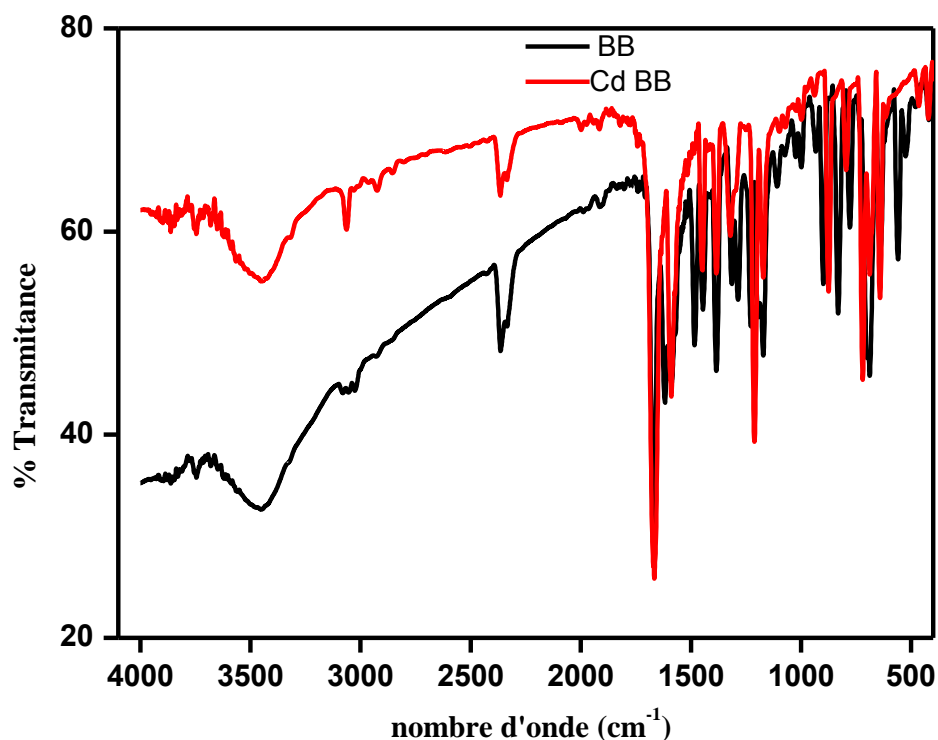


Figure II.22. Spectres infrarouge dans KBr du ligand et de son complexe Cd^{II} -BB $[(\text{C}_{40}\text{H}_{28}\text{N}_2\text{O}_2 (\text{Cd Cl}_2)_2]$

7.4.2. Étude spectroscopique UV-visible du complexe Cd^{II} -BB $[(\text{C}_{40}\text{H}_{28}\text{N}_2\text{O}_2 (\text{Cd} \text{Cl}_2)_2]$ ou $[(\text{C}_{40}\text{H}_{28}\text{N}_2\text{O}_2)_2(\text{Cd})_2]$

Dans le spectre du complexe $[(\text{C}_{40}\text{H}_{28}\text{N}_2\text{O}_2)_2(\text{Cd})_2]$, on observe aux environs de 380 et 420nm, un déplacement des bandes du ligand sous forme d'épaulements très faibles. Ces bandes sont dues aux transitions $d \rightarrow d^*$ de transferts de charge ligand-métal selon la littérature ^[21-25].

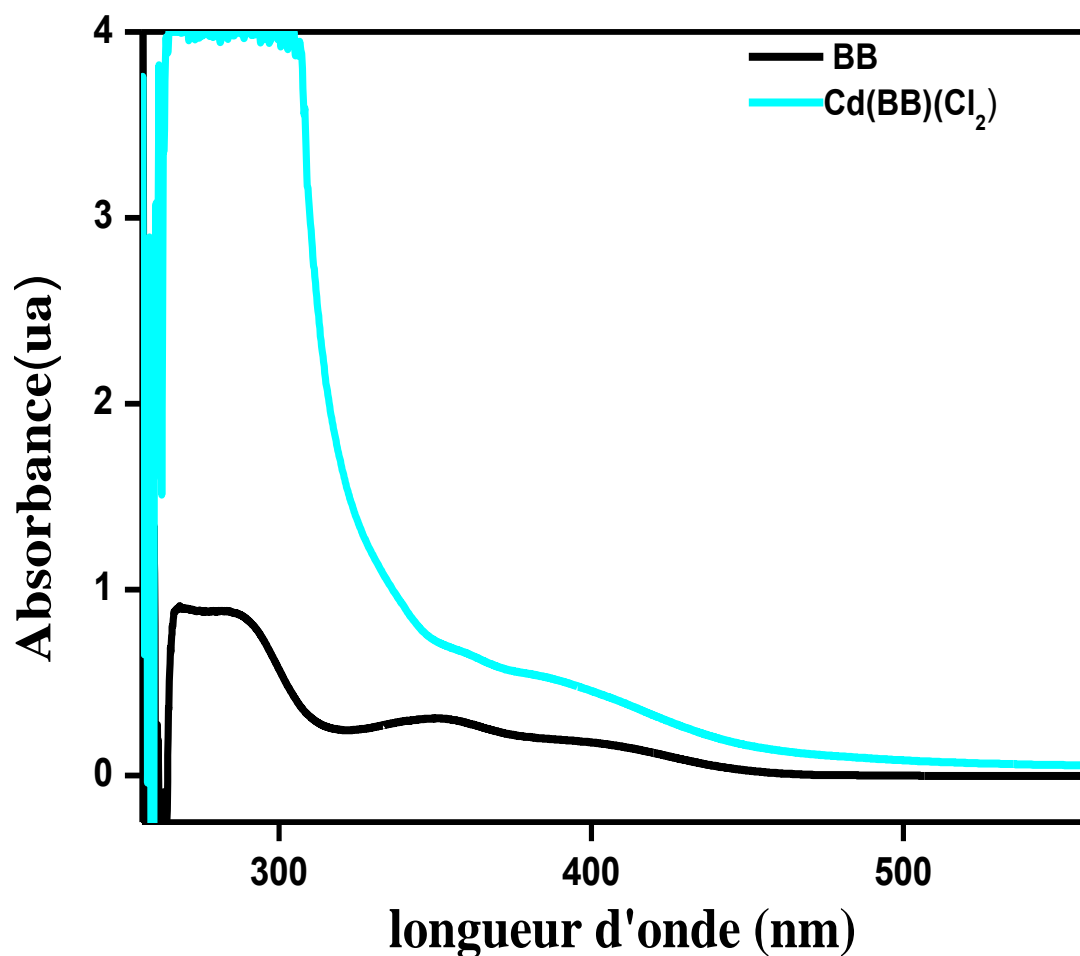


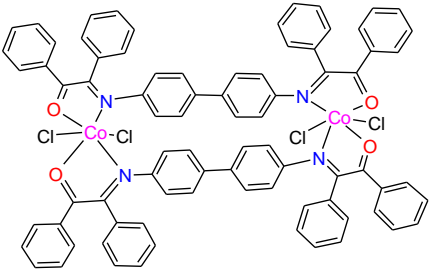
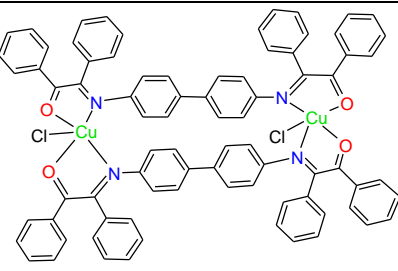
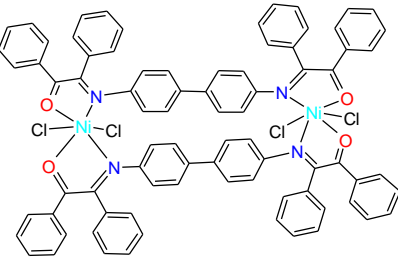
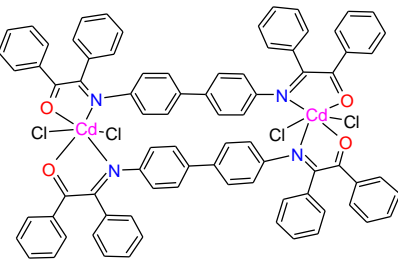
Figure II.23. Spectres UV-Visible du ligand et de son complexe Cd^{II} -BB $[(\text{C}_{40}\text{H}_{28}\text{N}_2\text{O}_2)_2(\text{Cd})_2]$

II.7.5. Propriétés des complexes synthétisés

Les complexes synthétisés sont des composés solides, leurs propriétés physico-chimiques sont regroupés dans le **tableau II.10**.

Chapitre II : Synthèse et caractérisation

Tableau II.10. Propriétés physico-chimiques des complexes synthétisés

<i>Structure Chimique proposée</i>	<i>Formule Chimique proposée</i>	<i>Masse M g/mol</i>	<i>T_f (C°)</i>	<i>Rend %</i>
	$(C_{40}H_{28}N_2O_2)_2 (CoCl_2)_2$	1397,002	372-374	74
	$(C_{40}H_{28}N_2O_2)_2 (CuCl_2)_2$	1335,32	379-381	79
	$(C_{40}H_{28}N_2O_2)_2 (NiCl_2)_2$	1396,52	375-377	72
	$(C_{40}H_{28}N_2O_2)_2 (CdCl_2)_2$	1503,95	432-434	75

Références bibliographiques

- [1] S. Sreedaran, K. Shanmuga Bharathi, A. Kalilur Rahiman, K. Rajesh, G. Nirmala, L. Jagadish, V. Kaviyarasan, V. Narayanan., *Polyhedron*, 27 (2008)1874.
- [2] E. Akila, M. Usharani, S. Ramachandran, P. Jayaseelan, G. Velraj, R. Rajavel., *Arabian J. Chem.*, 5(2013) 112–126
- [3] R..K. Al-Shemary., *Chem and Mat. Res.*7 (2015) 1125- 1156.
- [4] Younis O. Ben Amer, Rehab N. El-Daghare, Ahmed N. Hammouda , Rashd M. El Ferjani,Fatin M. Elmagbari., *J. Ino. Chem.*, 10(2020) 6-14
- [5] S.M. Pradeepa, H.S. Bhojya Naik, B. Vinay Kumar, K. Indira Priyadarsini, Atanu Barik , T.R. Ravikumar Naik, *Spec. Acta Part A: Mol and Bio. Spec.*, 101 (2013) 132–139
- [6] Rehab.K.Al-Shemary., *Chem and Mat. Res* 7 (2015) 2215- 2246.
- [7] A. Manimekalai, N. Saradhadevi A. Thiruvalluvar., *Spec. Acta Part A: Mol and Bio. Spec.*7 (2010) 687-694.
- [8] Y. Harinath, D.H.K. Reddy, B.N. Kumar, C. Apparao, K. Seshaiiah., *Spec. Acta Part A: Mol and Bio. Spec.*, 101 (2013) 264-272..
- [9] E. Akila, M. Usharani, R. Rajavel., *I. J. Phar and Phar. Sci.*, 5 (2013) 573-581
- [10] A.A. Shanty, J.E. Philip, E.J. Sneha, M.R.P. Kurup, S. Balachandran, P.V. Mohanan., *Bio. Org. Chem*, 70 (2017) 67.
- [11] J. Losada, I. Del Peso., *Transit. Met. Chem.*, 25 (2000) 112-117
- [12] Emir Horozic, Jasmin Suljagic, Darja Husejnagic, Nusreta Hasic, Amra Bratovcic., *J. Eng. Proc. Man.* 11 (2019) 112–116
- [13] N. G. Kandile, M. I. Mohamed, H. M. Ismael., *J. Enz. Inhi. Med Chem.*, (2016)1475-6366.
- [14] L. Sibous, E. Bentouhami, A. Maïza, G. M. Bouet, M. A. Khan., *J. Sol. Chem.* 39 (2010) 511–521
- [15] A. A. Ahmed, S. A. Benguzzi, S. Agumati., *J. Sci, and Its Appl*, 2(2008) 83-90
- [16] S. Issaadi, T. Douadi, S. Chafaa., *Appl. Sur. Sci.*, 316 (2014) 582-589
- [17] E. Akila, M. Usharani, S. Ramachandran, P. Jayaseelan, G. Velraj, R. Rajavel., *Arabian .J. Chem.* 10 (2013) 11-31.
- [18] Mukesh Kumar, Amit Kumar, Mantu Kumar Singh, Sumanta K. Sahu, Rohith P. John., *Sensors and Actuators B: Chemical.*,10 (2016) 10-19
- [19] N, Raman, Y. P Raja, A, Kulandaisamy, *Proc. Indian Acd. Sci. (Chem. Sci.)*, 113 (2001)183.
- [20] W S. Kim, K. I. Chung, S. K. Kim, S. Jeon, Y. H. Kim, Y. E. Sung, Y. K. Choi, *Bull Kor. Chem. Soc.*2(2000) 6.
- [21] Djebbar-Sid S, Benali-Baitich O, *Trans. Met. Chem.*23 (1998) 443.
- [22] S.Bondock, H.Gieman, A.El-Shafei, *J. Saudi Chemical Society.*20 (2016) 695

Références Bibliographiques

- [23] S. G. Ryazanov, S. I. Selivanov, D.V.Dar'in, P. S. Lobanov ,A. A.Potekhin, Russ. J. Org. Chem. 44(2008)288
- [24] M. El Amane, Y. Kennouche, M. Hamidi., Res. J. Chem. Sci. 4,10 (2014)72
- [25] B. Lakshmi, P.G.Avaji, K.N. Shivananda, P.Nagella, S.H. Manohar, K.N. Mahendra, Polyhedron .30 (2011)1507

CHAPITRE III
ETUDE CRISTALLOGRAPHIQUE

Chapitre III: Étude Cristallographique

III.1. Introduction

La cristallographie est la science qui se consacre à l'étude de la matière condensée à l'échelle atomique. L'arrangement spatial des atomes dans la matière est strictement lié à ses propriétés et c'est pourquoi la recherche fait emploi très souvent aux méthodes de la cristallographie. Ses méthodes de recherche se basent essentiellement sur les phénomènes de diffraction, que ce soit par rayons X, radiation synchrotronique, électrons ou neutrons. Les échantillons peuvent être sous forme de poudres ou de monocristaux. En 1912, le chercheur allemand Von Laue, montrait que les rayons X étaient diffractés par les cristaux, en mesurant la longueur d'onde grâce aux interférences obtenues par diffraction à travers un cristal de blende (ZnS). Depuis cette découverte, la détermination de la structure cristalline a connu plusieurs développements marqués. La diffraction des rayons X sur un monocristal constitue le meilleur outil pour l'investigation des architectures moléculaires. Cette technique repose sur l'enregistrement des intensités diffractées par un monocristal soumis à un rayonnement X et les informations obtenues permettent de déterminer la structure tridimensionnelle des molécules. En outre avec un monocristal, il est possible de mesurer avec précision la position et l'intensité des réflexions (hkl) et à partir de ces données, on peut déterminer non seulement le groupe d'espace du cristal, mais aussi les positions atomiques.

Ce chapitre englobe les différentes étapes mises en œuvre pour le traitement des données obtenues d'une expérience de diffraction des rayons X sur un monocristal et l'étude cristallographique par diffraction des rayons X de nos composés, le N, N'bis (1, 2 biphenyl ethanone) benzidine (BB) (Figure III.1.) et le 3-[(Z)-N(4'-aminobiphenyl-4yl) ethanimidoyl]-2-hydroxy-6-methyl-4H-pyran-4-one (BDh) (Figure III.1.)

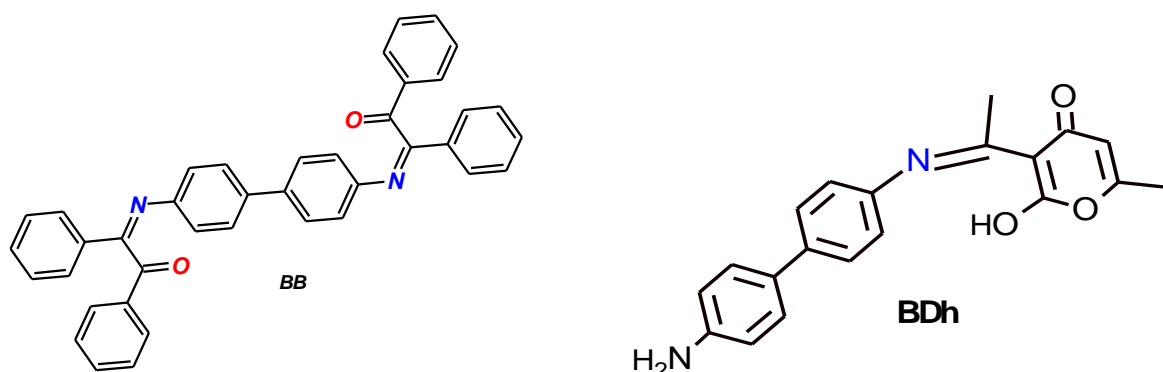


Figure III.1. Composés caractérisés par diffraction des rayons-X

Chapitre III: Étude Cristallographique

III.2. Généralités sur la diffraction des rayons X

La diffraction des rayons X par les monocristaux est une technique expérimentale de choix pour caractériser la structure tridimensionnelle des molécules à l'état cristallin. En effet, les rayons X sont des radiations électromagnétiques dont la longueur d'onde associée se situe entre la limite du rayonnement γ (0,1 Å) et l'UV lointain (100Å). Ces ondes interagissent avec le nuage électronique des atomes du cristal et provoquent le phénomène de diffraction. La mesure de ces intensités diffractées donne alors accès aux composantes de Fourier de la densité électronique de la molécule. Une détermination structurale consiste donc à repérer, après un certain nombre d'étapes de calcul, les maximales de densité électronique, que l'on assimile aux positions atomiques. La localisation des positions atomiques formant une construction moléculaire cristalline permet, d'une part, de décrire la géométrie d'une conformation stable du système en termes de longueur de liaison d'angle de valence et d'angle de torsion. D'autre part, l'examen des forces des différentes interactions intermoléculaires ^[1-2] (interactions électrostatiques, ponts hydrogène, interaction π , ...).

L'interprétation du phénomène de diffraction permet de déduire deux types d'informations :

- ❖ Analyse de la symétrie : paramètre de la maille, réseau, groupe ponctuel et groupe spatial.
- ❖ L'architecture des molécules : la détermination de l'arrangement atomique dans l'espace tridimensionnel.

Les principales étapes de détermination de la structure d'un composé à partir d'une analyse de diffraction des rayons X (DRX) sur monocristal sont :

- ✓ La sélection du cristal
- ✓ La collecte des images de diffraction
- ✓ Le traitement des images de diffraction collectées
- ✓ La résolution de la structure
- ✓ L'affinement de la structure
- ✓ L'analyse structurale

III.3. Choix d'un monocristal

La plupart des objets sont composés de plusieurs cristaux accolés (ou cristallites « poly cristaux »), et autres sont composés d'un seul cristal, on parle alors de « monocristal ».

Chapitre III: Étude Cristallographique

Un monocristal est un objet macroscopique où les atomes sont parfaitement ordonnés dans les trois directions de l'espace ^[3]. Une fois la synthèse effectuée, les cristaux sont triés à l'aide d'un microscope optique est testé pour vérifier leur cristallinité. Cette étape permet de découvrir la présence d'éventuels cristaux dans la préparation et de déterminer leur aspect : couleur, morphologie et taille approximative. Les informations recueillies lors de cette première observation sont d'une importance primordiale, car elles permettent de donner une idée sur la qualité des cristaux à analyser. Il est recommandé de choisir un cristal de taille moyenne pour éviter les problèmes liés à une grande absorption, particulièrement les cristaux contenant des atomes lourds. Donc un monocristal est choisi en fonction de sa dimension et de sa morphologie. Il doit être relativement brillant et présente une forme régulière. Une fois le bon cristal sélectionné, ce dernier est monté sur la tête goniométrique dans un diffractomètre pour la collecte des données.

III.4. Enregistrement des données

Après l'obtention d'un monocristal adéquat de la molécule à étudier, les données brutes de diffraction des rayons X sont collectées au moyen de diffractomètre piloté par ordinateur qui mesure l'angle de Bragg de diffraction θ et l'intensité I_{hkl} , de chaque réflexion. L'étude de la structure des monocristaux nécessite un diffractomètre automatique comprenant un dispositif composé d'un goniomètre à quatre cercles, un générateur de rayons X, un dispositif de détection du rayonnement et un ordinateur pour piloter le goniomètre et accumuler les données.

III.5. Résolution et affinement structurale par diffraction des rayons-X sur monocristal

La détermination d'une structure d'un cristal revient à chercher la densité électronique en tout point de la maille. Cependant, la densité électronique en tout point de coordonnées (x, y, z) peut se calculer à partir de synthèses de Fourier. En effet, la densité électronique du cristal est une fonction périodique tridimensionnelle qui peut se développer en série de Fourier et les coefficients du développement sont les facteurs de structure.

Plusieurs logiciels ont montré leur efficacité dans les différentes étapes de la détermination structurale pour les données de la diffraction des RX par des monocristaux. Ces logiciels se basent sur les deux méthodes les plus utilisées dans la résolution structurale à savoir: la méthode de l'atome lourd (interprétation de la fonction de Patterson) et les

Chapitre III: Étude Cristallographique

méthodes directes. Généralement trois termes permettent de juger de la qualité d'une détermination structurale dans l'affinement atomique. Il s'agit de facteur de reliabilité pondéré wR (avec toutes les données), non pondéré R (avec les données observées) et le Goodness of Fit (GooF ou GoF).

La qualité de la structure obtenue est une fonction des valeurs de ces différents paramètres. Le tableau III.1 donne leurs critères d'appréciation ^[4].

Tableau III. 1 : Critères d'appréciation de la qualité de la structure d'un composé à la suite d'un affinement atomique.

Paramètres	Qualité de la structure			
	Bonne	Acceptable	problématique	Très problématique
R1	< 5 %	< 7 %	> 10%	> 15 %
wR2	< 12 %	< 20 %	> 25% (ou > 2R1)	> 35%
GoF	0,9-1,2	0,8 – 1,5	< 0,8 ou > 2	< 0,6 ou > 4

III.6. Étude cristallographique

Dans les différents types de synthèses proposées, et selon les composés obtenus, divers essais de cristallisation sont appliqués pour avoir un monocristal de bonne qualité. Selon le composé, il faut envisager soit un système d'évaporation lent dans les conditions atmosphériques normales, soit placer la solution au frais pour pouvoir amorcer la cristallisation, ou seulement utiliser un système induisant une diffusion lente de différents solvants. Une fois les cristaux formés avec des tailles acceptables, il serait alors raisonnable de les retirer de la solution mère. La cristallisations réalisée dans notre cas pour nos composés, le **N, N'bis (1, 2-biphenyl ethanone) benzidine (BB)** et le **4,N-dehydroacétique acide 4'aminobiphenyle (BDh)** a été faite dans un mélange de solvant méthanol/acétate d'éthyle (10/2).

Des cristaux jaunes de bonnes qualités ont été obtenus par lente évaporation de la solution. Les monocristaux de ces composés ont été analysés au moyen d'un diffractomètre automatique de type Nonius Kappa-CCD (Mo $K\alpha$ $\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$) au Laboratoire de Chimie, Ingénierie Moléculaire et Nanostructures, Département de Chimie, Faculté des Sciences, Université de Sétif1,19000- Algérie.

L'ensemble des données de diffraction de BB et BDh a été traité à l'aide du programme WinGX ^[5], ou le modèle structural a été proposé par les méthodes directes à l'aide

Chapitre III: Étude Cristallographique

du programme Sir (92)^[6], l'affinement final du modèle structural a été effectué au moyen du programme SHELXL97^[7] et les illustrations graphiques ont été réalisées à l'aide des programmes de dessin Ortep^[8] et Mercury^[9].

III.6.1. Description de la structure de N, N'bis (1, 2-biphenyl ethanone) benzidine (BB)

La structure de $C_{40}H_{28}N_2O_2$ a été déterminée sur la base de 11438 réflexions, parmi lesquelles 1887 réflexions ont été considérées comme observables selon le critère de conservation $I > 2\sigma(I)$. Les réflexions ont été mesurées dans le domaine angulaire $1,97 \leq \theta \leq 9,91$ donnant lieu aux limites des indices de Miller suivants: $-12 \leq h \leq 12$; $-10 \leq k \leq 10$; $-19 \leq l \leq 20$. Les données cristallographiques et les conditions d'enregistrement sont présentées dans le tableau III.2

Tableau III.2. Données Cristallographiques du composé $C_{40}H_{28}N_2O_2$.

Données Cristallographiques	
Formule empirique $C_{40}H_{28}N_2O_2$	Système cristallin Monoclinique
Groupe d'espace C 2/c	Température (K) 293(2)
$a(\text{Å}) = 13.4126(8)$	Longueur d'onde Mo K α (Å) $\lambda = 0.71073$
$b(\text{Å}) = 10.6584(7)$	Masse molaire (g mol ⁻¹) 568.72
$c(\text{Å}) = 21.1768 (12)$	Couleur jaune
$\alpha(^{\circ}) = 90$	Z= 8
$\beta(^{\circ}) = 103.549(4)$	$V(\text{Å}^3) = 2943.1(3)$
$\gamma(^{\circ}) = 90$	
Acquisition des données et affinement structural	
Domaine de θ ($^{\circ}$) 1,97- 19,91	Réflexions $I > 2\sigma(I)$ 1887
Réflexions mesurées 11438	R indices (tout data) 0,0417
Réflexions indépendantes 2912	Nombre de paramètres 1305
$R1[F^2 > 2\sigma(F^2)]$ 0.0317	Réflexions enregistrées $-12 \leq h \leq 12$; $-10 \leq k \leq 10$; $-19 \leq l \leq 20$.
$wR2[F^2 > 2\sigma(F^2)]$ 0.100	$\Delta\rho_{\min}(e \text{ Å}^{-3})$ -0.186
Goodness GoF : 0.911	$\Delta\rho_{\max}(e \text{ Å}^{-3})$ 0.16

Chapitre III: Étude Cristallographique

Le composé $C_{40}H_{28}N_2O_2$ se cristallise dans le groupe d'espace $C2/c$ avec les paramètres de maille présentés dans le tableau III. 2. L'affinement final du modèle structural effectué au moyen du programme SHELXL conduit aux facteurs de reliabilité non pondéré $R1=3.17\%$ et pondéré $wR2=10.0\%$ témoignant de la bonne qualité du traitement effectué. La structure obtenue a fait l'objet d'une déposition légale au *Cambridge Crystallographic Data Centre* (CCDC) sous le code CCDC **2008472** et DOI: **10.5517/ccdc.csd.cc25dzf0**.

Les coordonnées atomiques, les paramètres d'agitation thermique anisotrope (Å) et Les paramètres géométriques tels que les longueurs de liaison et les angles de valence des différents atomes de la molécule $C_{40}H_{28}N_2O_2$ sont regroupés dans les tableaux III.1. III.2 III.3. III.4 et III.5 (Annexe II, Chapitre III).

La structure finale de la molécule $C_{40}H_{28}N_2O_2$ obtenue par diffraction des rayons X avec la numérotation des atomes est représentée par les Figures.III.2 et III.3, les atomes d'hydrogène sont représentés par des petites sphères de diamètre injuste.

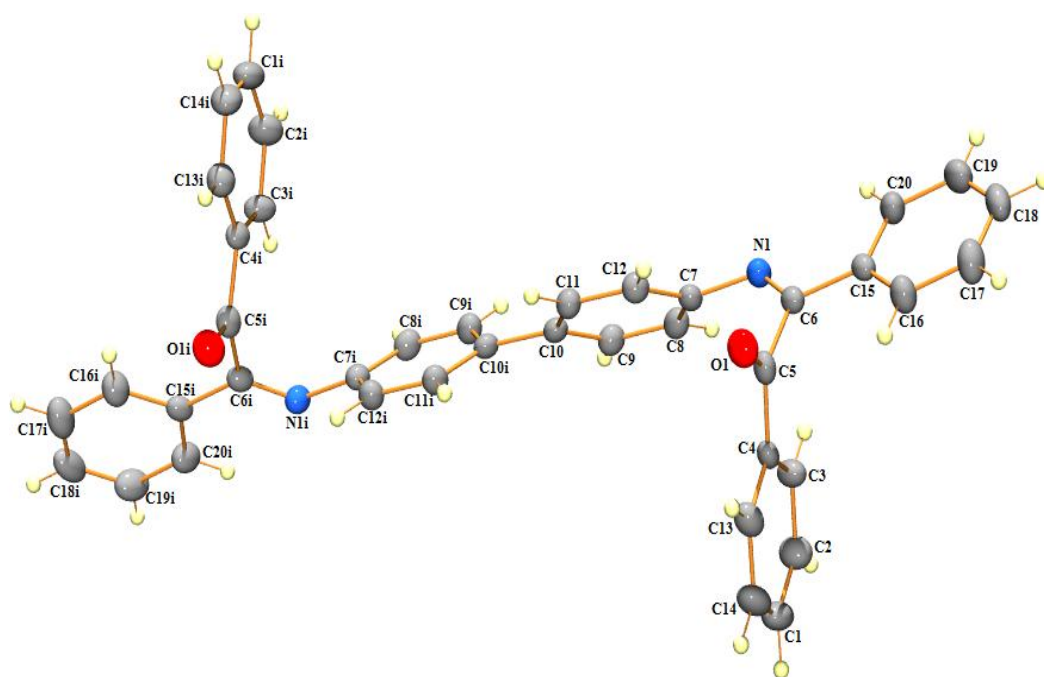


Figure.III.2. Présentation selon Mercury de la structure du composé $C_{40}H_{28}N_2O_2$.

Chapitre III: Étude Cristallographique

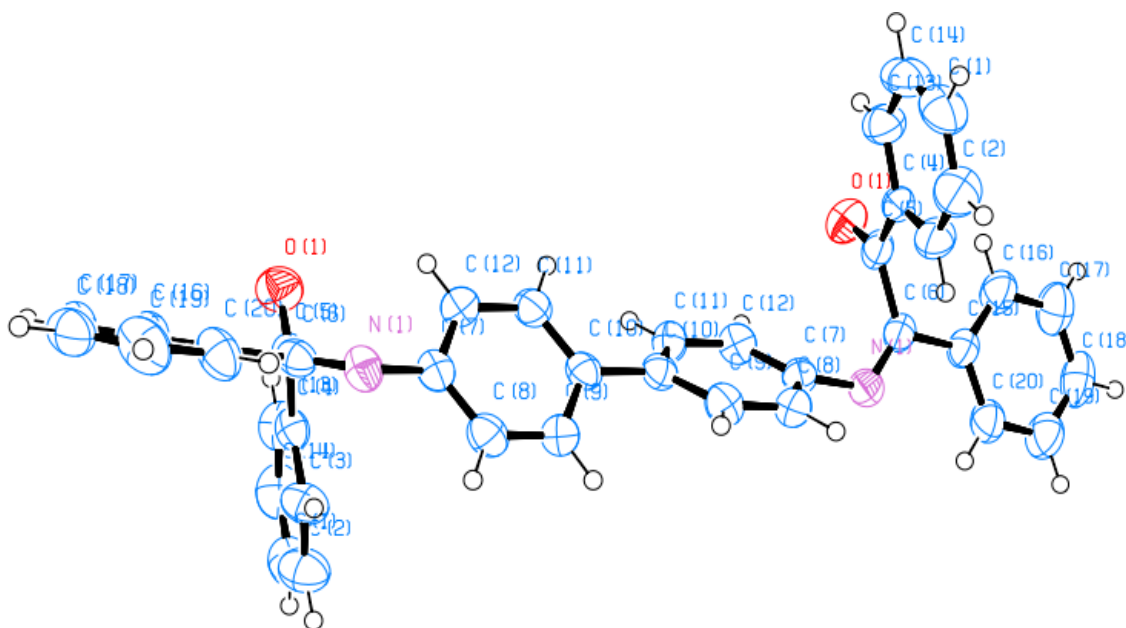


Figure.III.3. Ortep de l'unité symétrique de la structure $C_{40}H_{28}N_2O_2$. Les ellipsoïdes d'agitation thermique sont donnés avec une probabilité de 50%.

l'unité symétrique de la molécule est constituée de trois cycles sous forme des cycles aromatiques définis par les atomes C15/C20, C7/C12 et le cycle aromatique C1/C4,C13,C14. Les longueurs de liaison Carbone-Carbone des trois cycles aromatiques varient entre 1,360 (3) Å et 1,393 (3) Å et elles sont en accord avec la littérature (Carom-Carom =1,39 Å). Les liaisons C4-C5; C15-C6 et C5-C6 du groupement carbonyle et imines montrent une double liaison avec des valeurs égales (1.479(3)), (1.476(3)), (1.517(3)) Å respectivement.

La distance entre le carbone et l'oxygène du groupement carbonyle C5-O1 est égale à 1,224Å. Cette liaison à un caractère double C=O et sa valeur est en bon accord avec celles des littératures ^[10,11]. D'autre part, la distance entre le carbone et l'azote du fragment imine C6-N1 est de l'ordre de 1,279(3) Å ce qui confirme le caractère double de cette liaison (C=N : 1,27 Å). En outre, la distance entre l'atome d'azote et l'atome de carbone aromatique N1-C7 montre un caractère simple de valeur égale à 1,426 Å avec une légère estimation par rapport à la valeur standard (C - N : 1,47 Å) ^[12]. Ceci peut être dû à la délocalisation électronique du cycle benzénique.

L'empilement moléculaire dans la maille élémentaire est représenté dans la figure III.3 et montre les interactions entre les cycles du benzène. D'après la figure III.4, l'empilement dans le cristal étudié est assuré par les interactions intermoléculaires de type liaison hydrogène (C—H...O) entre un atome donneur d'électron et un atome accepteur

Chapitre III: Étude Cristallographique

d'électron. En plus, les deux figures III.3 et III.4 montrent clairement qu'il y a six molécules dans la maille élémentaire du composé étudié.

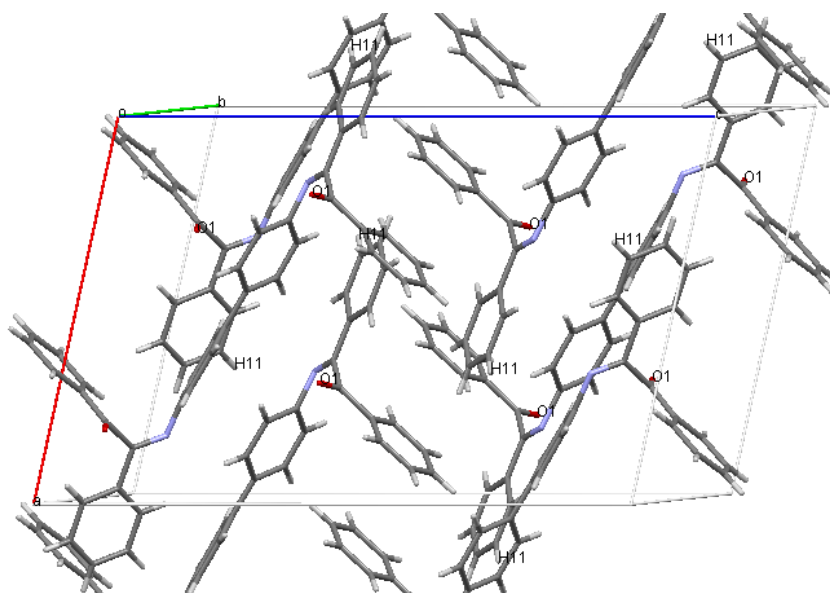


Figure.III.4. Présentation Mercury de la maille élémentaire du composé $C_{20}H_{28}N_2O_2$

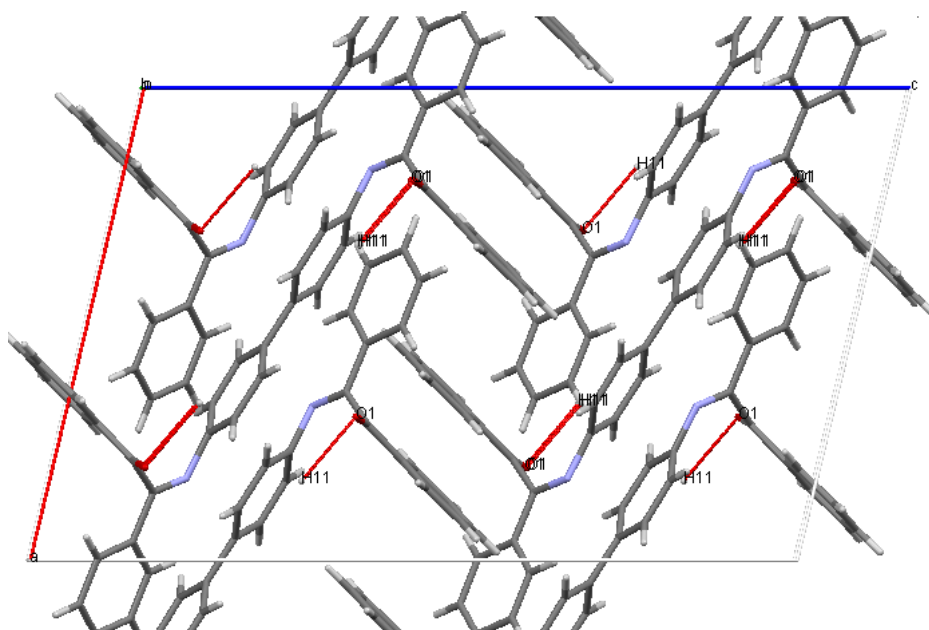


Figure III.5. Empilement cristallin montrant les interactions O.....H entre les cycles du benzène des molécules voisines.

Chapitre III: Étude Cristallographique

III.6.2. Description de la structure de 3-[(Z)-N(4'-aminobiphenyl-4yl)ethanimidoyl]-2-hydroxy-6-méthyl-4H-pyran-4-one (BDh)

L'enregistrement des intensités de diffraction du composé $C_{20}H_{18}N_2O_3$ a été effectué sur un monocristal à l'aide d'un diffractomètre Bruker APEXII équipé d'un détecteur bidimensionnel de type CCD. La résolution structurale de la molécule étudiée a été effectuée à l'aide des programmes SIR ^[6] et SHELXS ^[7] implémentés dans le programme WinGX ^[5], conduisant aux facteurs de reliabilités non pondéré $R_1 = 0.048$ et pondéré $wR_2 = 0.139$ avec une estimation de la variance (GOF) de 1.040. Les conditions d'enregistrement des intensités diffractées, les données cristallographiques et les résultats d'affinement, sont rassemblées dans le tableau III.8.

Tableau III.8. Données Cristallographiques du composé $C_{20}H_{18}N_2O_3$.

Données Cristallographiques	
Formule empirique $C_{20}H_{18}N_2O_3$	Système cristallin Monoclinique
Groupe d'espace p 21/n	Température (K) 170(2)
$a(\text{Å}) = 13.982(5)$	Longueur d'onde Mo $K\alpha$ (Å) $\lambda = 0.71073$
$b(\text{Å}) = 5.7434(2)$	Masse molaire (g mol^{-1}) 331.16
$c(\text{Å}) = 20.99(7)$	Couleur jaune
$\alpha(^{\circ}) = 90$	Z= 4
$\beta(^{\circ}) = 108.09(10)$	$V(\text{Å}^3) = 1602.45(10)$
$\gamma(^{\circ}) = 90$	
Acquisition des données et affinement structural	
Domaine de θ ($^{\circ}$) 2.96- 29.288	Réflexions $I > 2\sigma(I)$ 4362
Réflexions mesurées 56852	R indices (tout data) 0.0724
Réflexions indépendantes 4362	Nombre de paramètres 246
$R_1 [F^2 > 2\sigma(F^2)]$ 0.0482	$\Delta\rho_{\min}(\text{e Å}^{-3})$ -0.585
$wR_2 [F^2 > 2\sigma(F^2)]$ 0.1395	$\Delta\rho_{\max}(\text{e Å}^{-3})$ 0.704
Goodness GoF : 1.040	

Les coordonnées fractionnelles des atomes avec leur facteur de température isotrope équivalent, les positions des atomes d'hydrogène avec leur facteur de température isotrope, les paramètres d'agitation thermique anisotrope (Å) et les paramètres géométriques tels que les longueurs de liaison et les angles de valence des différents atomes de la molécule

Chapitre III: Étude Cristallographique

$C_{20}H_{18}N_2O_3$ sont consignés dans les tableaux III.6. III.7 III.8. III.9 et III.10 (Annexe II, Chapitre III).

La figure III.5 représente les ellipsoïdes d'agitation thermique de la molécule $C_{20}H_{18}N_2O_3$ après l'affinement à l'aide du programme ORTEP^[8]. La structure obtenue a fait l'objet d'une déposition légale au *Cambridge Crystallographic Data Centre (CCDC)* sous le code CCDC Numéro : 2009187 et DOI:10.5517/ccdc.csd.cc25fqhv.

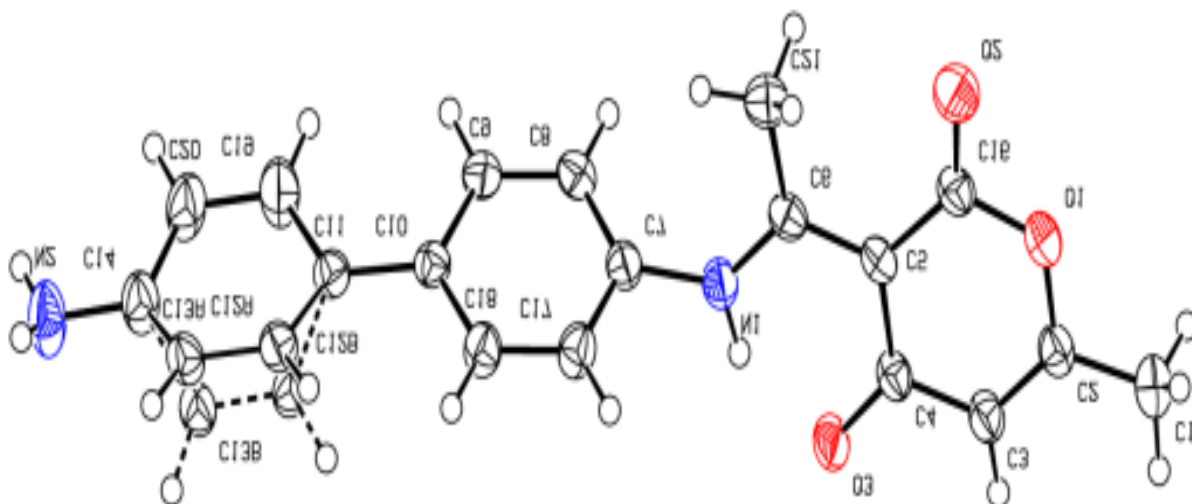


Figure III.6. Représentation ORTEP du composé $C_{20}H_{18}N_2O_3$ après l'affinement avec les atomes d'hydrogène et numérotation des atomes. Les ellipsoïdes d'agitation thermique englobent 50% de la densité électronique

Le composé $C_{20}H_{18}N_2O_3$ se cristallise dans le groupe d'espace $P2_1/n$ du système monoclinique avec une unité asymétrique constituée de trois cycles sous forme des cycles aromatiques deux de l'unité benzidine définis par les atomes C7,C6, C8, C10,C18, C17 / C11,C16, C20, C14,C13, C12,et le troisième l'acide déhydroacétique définis par les atomes C2,C3, C4, C5,O1, C19, les différents cycles de la molécule ont des distances et des angles presque normaux. La structure moléculaire de $C_{20}H_{18}N_2O_3$ peut être influencée par de liaison hydrogène intramoléculaire ; O—H... N contact. Dans la structure de $C_{20}H_{18}N_2O$, l'atome N est protoné et la configuration de la liaison C=N imine est *E* dans la molécule. La longueur de liaison C4= O3 est de valeur 1.259(2) Å, qui confirme que c'est une double liaison.

Chapitre III: Étude Cristallographique

Le composé $C_{20}H_{18}N_2O$ a une configuration Z sur la double liaison C2=C6, et la molécule adopte la forme Keto-imine tautomérique, avec la longueur de liaison N1—C- étant 1.320(2).

Les entités du composé $C_{20}H_{18}N_2O_3$ se développent dans le plan (101) pour former des chaînes (figure III.7). La jonction entre les molécules au sein de la même chaîne ainsi que la cohésion entre deux chaînes adjacentes sont assurées par le biais de liaisons hydrogènes intra- et intermoléculaires et sont représentées dans la figure III.7.

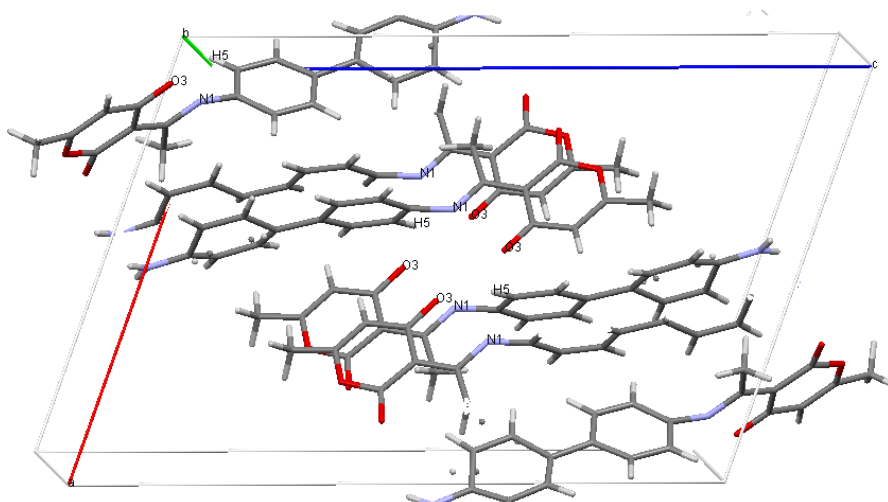


Figure III.7. Présentation selon Mercury de la maille élémentaire du composé $C_{20}H_{18}N_2O_3$

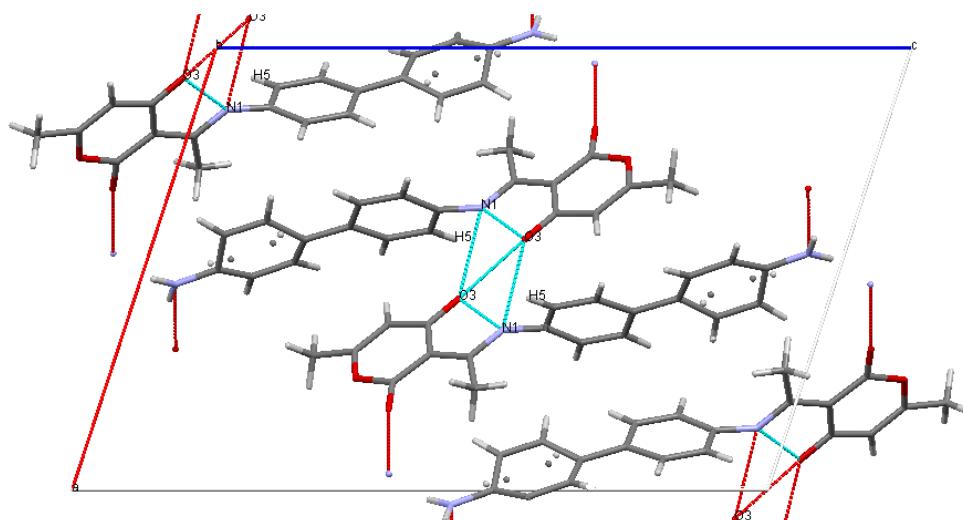


Figure III.8. Représentation des interactions de type hydrogène intra- et inter- chaînes dans la molécule $C_{20}H_{18}N_2O_3$.

Chapitre III: Étude Cristallographique

L'examen des interactions intra- et intermoléculaires révèle donc l'existence de ponts hydrogène intermoléculaires impliquant les atomes d'oxygène et les atomes d'azote des molécules adjacentes. L'ensemble de ces interactions assure donc la cohésion tridimensionnelle de la structure dont une vue est donnée par la figure III.9.

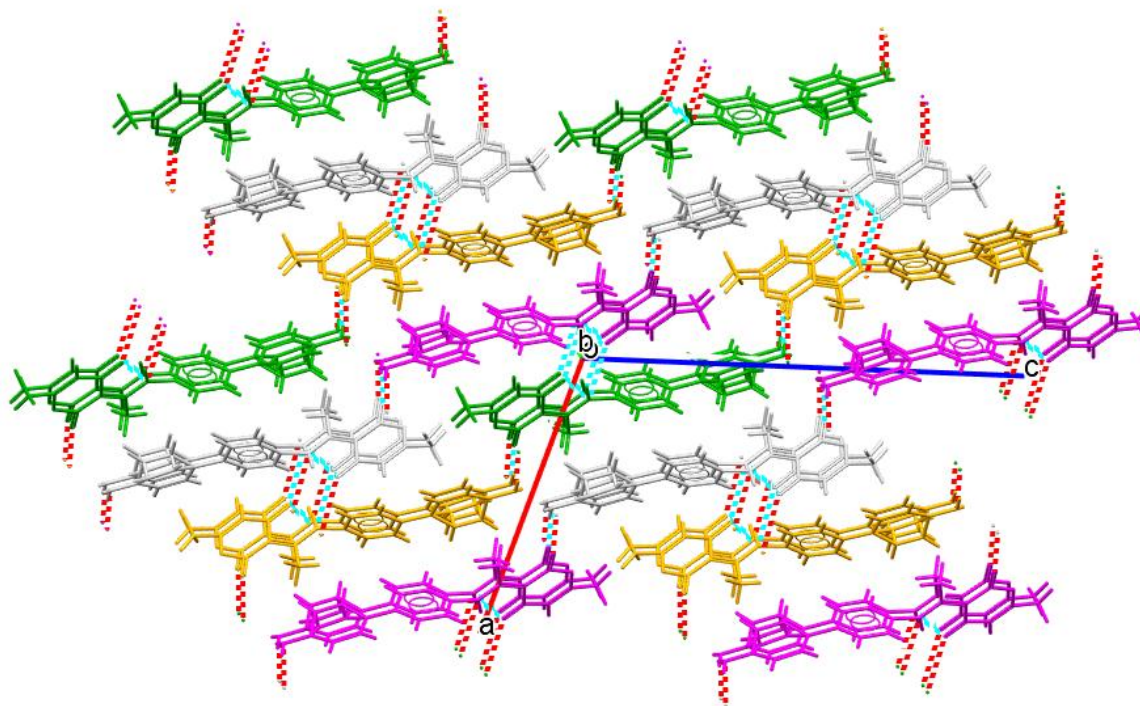


Figure III.9. Vue de la structure tridimensionnelle de la molécule $C_{20}H_{18}N_2O_3$

Références bibliographiques

- [1] H. L. Monaco, and G. Artioli. Fundamentals of Cristallography. 2^{ème} edition (Ed. C. Giacovazzo) Oxford University. (2002) 344-347.
- [2] D. M. Kheiker. Fundamentals of Crystals. 2^{ème} edition. (Ed. B. K. Vainshtein). Springer-Verlaa. (1994) .278-283.
- [3] M. Tournarie, C.R. Acad. Sci. Paris, (1965) 242- 2161.
- [4] Kenfack Tsobnang Patrice : Thèse de doctorat, université de lorraine, France.
- [5] (a) L. J. Farrugia. WINGX version 1.64, 036., J. Appl. Cry. 32(1999) 832-838.
(b) L. J. Farrugia. *J. Appl. Cryst.* 45 (2012) 849-854.
- [6] A. Altomare, G. Cascarano, C. Giacovazzo, A. Guagliardi, J. Appl. Cry. 26, (1993) 343-350.
- [7] SHELXL97, Program for the Refinement of Crystal Structures, University of Gottingen, Germany, (1997) [Includes SHELXS97, SHELXL97, CIFTAB and SHELXA].
- [8] (A) L. J. Farrugia., J. Appl. Cry. (1997) 30-565.
(B) L. J. Farrugia., J. Appl. Cry. 32 (1999) 837-842.
- [9] C. F. Macrae, P. R. Edgington, E. Pidcock, G. P Shields, R. Taylor, M. Towler., J. Appl. Cry. 39 (2006) 453-457.
- [10] N. Benhalima, K. Toubal, A. Chouaih, G. Chita, S. Maggi, A. Djafri, F. Hamzaoui., J. Chem. Cry. 41(2011) 1729-1736.
- [11] H. K Fun, C. K. Quah, M. Sathishkumar, A. Ponnuswamy., Acta Cry. E. 68(2012)1999-2000.
- [12] Bhagavan NB., Medical biochemistry. Academic press, Fourth Edition (2002) London.

CHAPITRE IV:
ÉTUDES ELECTROCHIMIQUES:
ÉVALUATION DE L'EFFICACITÉ
ANTICORROSIVE

IV.1. Introduction

Dans ce chapitre l'efficacité inhibitrice des molécules synthétisées a été évalué contre la corrosion de l'acier au carbone (XC48) dans le milieu HCl 1M en utilisant différentes techniques : la perte de poids (la gravimétrie), l'extrapolation des droites de Tafel à partir du tracé des courbes (intensités –potentiel), les impédances électrochimiques de type Nyquist et la microscopie électronique à balayage (MEB). Ces méthodes de base ont été suivies par les calculs théoriques par la méthode (DFT) et la simulation de la dynamique moléculaire dont le but est de faire une corrélation entre les résultats expérimentaux et théoriques. .

IV.2. Matériaux et méthodes d'études

IV.2.1. Matériau

L'acier utilisé dans cette étude est de type XC48. La composition chimique du matériau étudié est regroupée dans le tableau IV.1.

Tableau.IV.1.Composition chimique de l'acier XC48 en pourcentage massique.

Composition chimique	C	Mn	Mo	P	S	Si	Ni	F	Fe
Pourcentage massique (%)	0.418	0.730	0.012	0.016	0.019	0.245	0.079	0.777	98.098



FigureIV.1.Tige d'acier XC48

IV.2.2.Méthodes d'études

IV.2.2.1. Les tests gravimétriques (la perte de poids)

La perte de poids ou (la gravimétrie), est un moyen qui explique mieux le phénomène de la corrosion tel qu'il est dans l'état réel. Cette méthode présente l'avantage d'être d'une mise en œuvre simple, de ne pas nécessiter un appareillage important, mais sa reproductibilité

Chapitre IV : Études électrochimiques : Évaluation de l'efficacité anticorrosive

n'est pas toujours appréciable. Elle permet d'évaluer directement la vitesse de la corrosion. Cette technique consiste, en premier temps, de peser les pièces métalliques de l'acier au carbone XC48 étudié en utilisant une balance analytique dont la précision est de l'ordre d'un μg très précis. Les pièces sont immergées pendant 24 heures dans des béchers contenant 40 ml d' HCl 1M en absence et en présence de différentes concentrations des composés étudiés à température ambiante. L'étude de l'efficacité inhibitrice par gravimétrie est effectuée sur des échantillons de forme cylindrique de diamètre de 1.8 cm et 0.5 cm d'hauteur et d'une surface de $7,912 \text{ cm}^2$ (Figure.IV.2).



Figure IV.2. Pièces d'acier au carbone XC48 utilisées au cours des essais gravimétriques

Les résultats de l'effet de la concentration des inhibiteurs étudiés sur la perte de poids, la vitesse de corrosion et l'efficacité inhibitrice après 24h d'insertion des pièces de l'acier au carbone XC48 dans les solutions HCl 1M en absence et en présence de différentes concentrations de BDh, BTh et BFu sont regroupés dans le Tableau IV.2 et présentés graphiquement par les figures :IV.3; IV.4 et IV.5.

Pour calculer la vitesse de corrosion W ($\text{g.cm}^{-2}.\text{h}^{-1}$), l'efficacité inhibitrice $EI_g(\%)$ et le taux de recouvrement (θ) on utilise les équations suivantes^[1-2]:

$$W = \frac{\Delta m}{S \times t} = \frac{m_i - m_f}{S \times t} \quad (\text{mg.h}^{-1}.\text{cm}^{-2}) \quad (\text{IV.1})$$

$$wp(\%) = \frac{W_{0corr} - W_{corr}}{W_{0corr}} \times 100 \quad (\text{IV.2})$$

$$\theta = \frac{W_{0corr} - W_{corr}}{W_{0corr}} \quad (\text{IV.3})$$

Avec $\Delta m = (m_i - m_f)$ la perte de masse exprimée en mg,

m_i : La masse initiale de l'échantillon avant l'immersion dans le milieu corrosif en g.

Chapitre IV : Études électrochimiques : Évaluation de l'efficacité anticorrosive

m_f : La masse finale de l'échantillon après 24h d'immersion dans le milieu corrosif en g;

t : Le temps d'immersion (en heure)

S : La surface totale de l'échantillon (pièce métallique) en cm^2 .

W_{0corr} : La vitesse de corrosion en absence d'inhibiteur en $g/h.cm^2$.

W_{corr} : La vitesse de corrosion en présence d'inhibiteur en $g/h.cm^2$.

WP(%): L'efficacité d'inhibiteur en %.

θ : Le taux de recouvrement.

Tableau IV.2: Paramètres gravimétriques à différentes concentrations en BDh, BTh et BFu vis-à-vis de la corrosion de l'acier XC48 dans HCl 1M.

Inhibitor	C (mol/l)	m_i (g)	m_f (g)	Δm (g)	W(mg.cm ⁻² .h ⁻¹)	wp(%)	θ
	Blanc	9.8029	9.2039	0.599	0.003119	/	/
BDh	5×10^{-6}	9.5984	9.3754	0.2230	0.001161	62.77	0.6277
	$1,0 \times 10^{-5}$	9.0977	8.9964	0.1013	0.000527	83.10	0.8310
	5×10^{-5}	9.6672	9.6341	0.0331	0.000172	94.48	0.9448
	2.5×10^{-4}	9.7044	9.6787	0.0257	0.000133	95.73	0.9573
BTh	5×10^{-6}	9.8986	9.8759	0.0227	0.000568	81.78	0.8178
	1.0×10^{-5}	9.4978	9.4783	0.0195	0.000488	84.35	0.8435
	5×10^{-5}	9.5676	9.5577	0.0099	0.000051	98.34	0.9834
	2.5×10^{-4}	9.5676	9.5658	0.0018	0.000043	98.62	0.9862
BFu	5×10^{-6}	9.8672	9.6618	0.2054	0.001069	65.72	0.6572
	1.0×10^{-5}	9.1027	8.9531	0.1496	0.000779	75.02	0.7502
	5×10^{-5}	9.4632	9.3665	0.0966	0.000503	83.87	0.8387
	2.5×10^{-4}	9.3249	9.2515	0.0733	0.000382	95.73	0.8775

L'analyse des données du tableau IV.2 et les figures : IV.3 ; IV.4 et IV.5 montre clairement que ces molécules possèdent de bonnes propriétés inhibitrices de la corrosion de l'acier XC48 en milieu HCl 1M. La vitesse de corrosion diminue aussi avec l'augmentation de la concentration, quoique l'efficacité inhibitrice augmente avec l'augmentation de la concentration des inhibiteurs étudiés. Ces résultats indiquent que la valeur la plus basse de la

Chapitre IV : Études électrochimiques : Évaluation de l'efficacité anticorrosive

la vitesse de corrosion (V_{corr}) a été observée à une concentration de $2.5 \cdot 10^{-4}$ M en inhibiteur et atteint une valeur maximale de 98.62 % ; 95.73 % et 95.73% pour BTh, BDh, et BFu respectivement. Ceci s'explique peut-être par l'augmentation de la zone protégée par la molécule inhibitrice adsorbée sur la surface du métal avec l'augmentation de la concentration de l'inhibiteur. Ces résultats indiquent que l'efficacité des composés étudiés peut être liée à la présence des cycles aromatiques, des électrons π , et aussi à la présence des hétéroatomes donneurs tels que l'azote, l'oxygène et le soufre qui donnent leurs paires électroniques à la sous couche d'insaturée du métal et crée des liaisons entre eux.

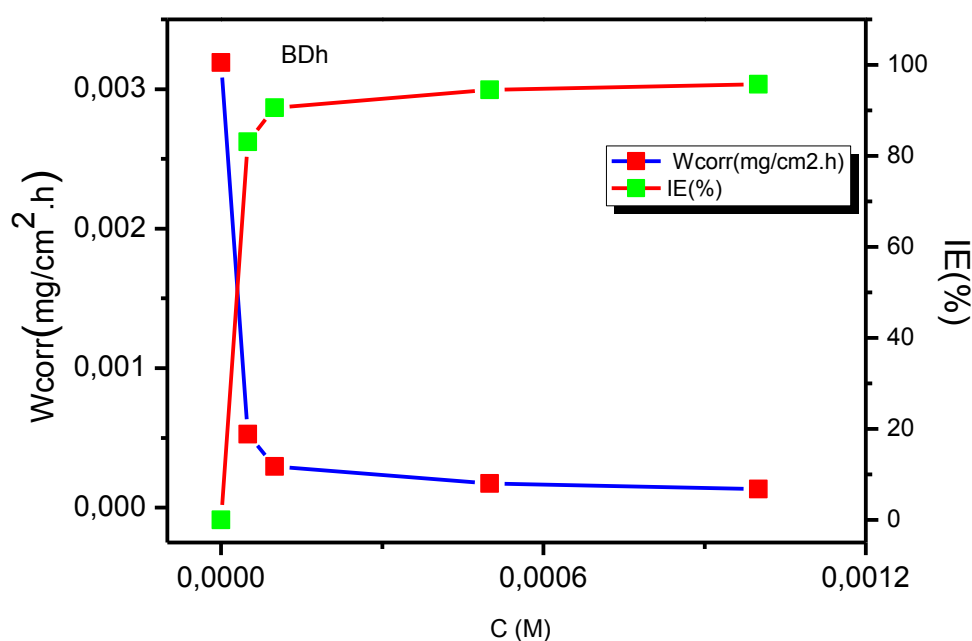


Figure .IV.3. Évolution de l'efficacité inhibitrice et de la vitesse de corrosion en fonction de la concentration de BDh en milieu HCl 1M.

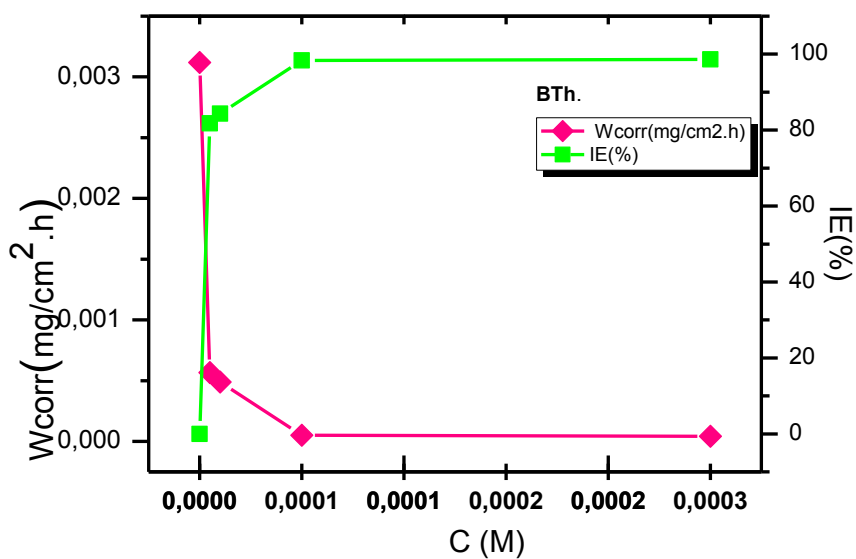


Figure .IV.4. Évolution de l'efficacité inhibitrice et de la vitesse de corrosion en fonction de la concentration de BTh en milieu HCl 1M.

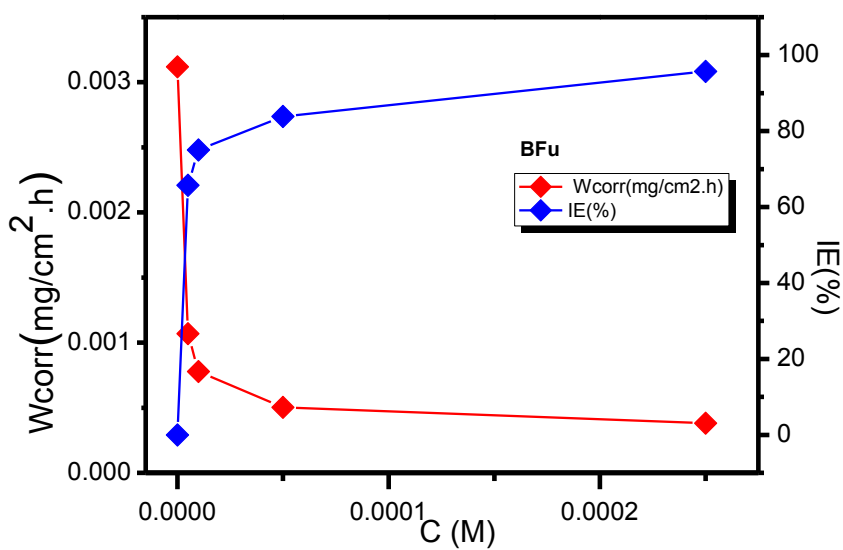


Figure.IV.5. Évolution de l'efficacité inhibitrice et de la vitesse de corrosion en fonction de la concentration de BFu en milieu HCl 1M.

IV.2.2.2. Isothermes d'adsorption et paramètres thermodynamiques

L'inhibition de la corrosion des métaux par les composés organiques est expliquée par leur adsorption sur la surface métallique. L'isotherme d'adsorption permet de fournir des informations importantes concernant la nature des interactions entre les molécules inhibitrices et la surface métallique. Plusieurs isothermes d'adsorption sont utilisés pour ajuster les valeurs du taux de recouvrement d'une surface métallique (θ) à différentes concentrations de l'inhibiteur, parmi lesquelles celles de Frumkin, Langmuir, Temkin et Freundlich. Selon ces isothermes, le taux de recouvrement (θ) est relié à la concentration en inhibiteur $C(\text{inh})$ par les équations suivantes.

$$C_{inh}/\theta = \frac{1}{K_{ads}} + C_{inh} \quad (IV.4)$$

Où C : est la concentration d'inhibiteur (M) et K_{ads} est la constante d'équilibre d'adsorption (M^{-1}).

La courbe C_{inh}/θ en fonction de la concentration est linéaire pour le BDh, BTh et BFu à 25°C en milieu chlorhydrique (Figure IV.6). Les ajustements linéaires des graphes en fonction de C pour tous les inhibiteurs étudiés sont des droites avec des coefficients de corrélation moyens ($R^2_{BDh} = 0.99990$, $R^2_{BTh} = 0.99992$ et $R^2_{BFu} = 0.99976$) ce qui montre que l'adsorption du BDh, BTh et BFu sur la surface de l'acier en milieu chlorhydrique obéit à l'isotherme d'adsorption de Langmuir.

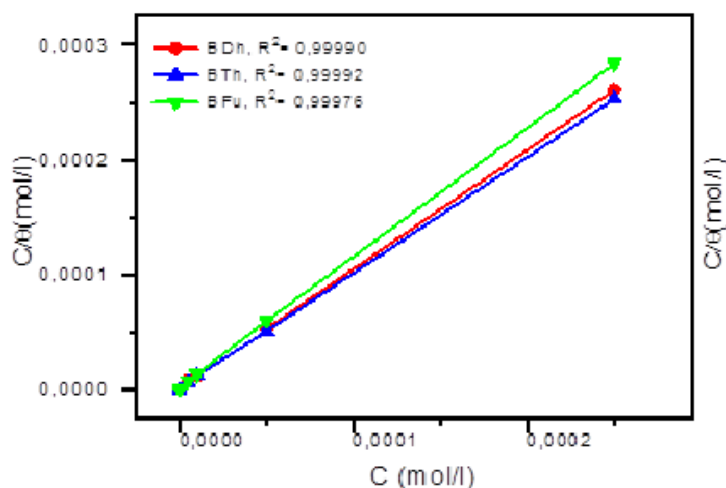


Figure IV.6: Isothermes d'adsorption de Langmuir des inhibiteurs étudiés sur la surface de l'acier au carbone XC48 en milieu HCl 1M et à 25°C obtenus par l'étude gravimétrique.

Chapitre IV : Études électrochimiques : Évaluation de l'efficacité anticorrosive

Les grandeurs thermodynamiques, la constante d'adsorption K et l'énergie libre standard d'adsorption (ΔG°_{ads}), obtenues à partir des isothermes d'adsorption sont groupées dans le Tableau IV.3. On observe que les inhibiteurs étudiés présentent des valeurs élevées pour les constantes d'équilibre d'adsorption, ce qui suggère qu'il y a des fortes interactions entre les inhibiteurs étudiés et la surface de l'acier ^[3]. La constante d'équilibre K du **BTh** est plus élevée que celles de **BDh** et **BFu**. Ceci conduit que **BTh** accepte un meilleur recouvrement que **BDh** et **BFu**, d'où sa plus grande efficacité de protection contre la corrosion. La constante d'adsorption K est liée à l'énergie libre standard d'adsorption (ΔG°_{ads}) par l'équation suivante ^[4-6].

$$K_{ads} = \frac{1}{55.5} \exp\left(\frac{-\Delta G^{\circ}_{ads}}{RT}\right) \quad (IV.5)$$

La valeur 55,5 est la concentration de l'eau en solution (mol/l). L'énergie libre standard d'adsorption (ΔG°_{ads}) peut donc être calculée par la relation suivante.

$$\Delta G^{\circ} = -RT \ln(55,5 \cdot K_{ads}) \quad (IV.6)$$

Les valeurs négatives des enthalpies libres d'adsorption (ΔG°_{ads}) et les valeurs élevées de K indiquent la spontanéité du processus d'adsorption et la stabilité de la couche adsorbée sur la surface métallique. *Bransoi et al* ^[7] ont estimé que les valeurs de $-\Delta G^{\circ}_{ads}$, voisines de 20 kJ/mol ou inférieures, sont liées à des interactions électrostatiques entre les molécules chargées et le métal chargé (adsorption physique), alors que celles proches de 40 kJ/mol 1 ou supérieures impliquent un transfert de charge entre les inhibiteurs et la surface métallique (chimisorption) ^[8,9]. En conséquence, pour les inhibiteurs étudiés, les valeurs obtenues sont supérieures de -40KJ (Tableau IV.3) ceci indique que les molécules **BTh**, **BDh** et **BFu** sont adsorbées sur la surface du métal principalement par chimisorption.

Tableau IV.3. Paramètres thermodynamiques de l'adsorption des BTh, BDh et BFu dans HCl 1 M sur l'acier XC48 à 298K.

Inhibiteurs	Slope	Intercept	(R ²)	K _{ads} ((L. mol ⁻¹))	ΔG _{ads} ⁰ (Kj. mol ⁻¹)
BDh	1.03583	1.89348×10 ⁻⁶	0.99990	5.2812810×10 ⁵	-42.5775
BTh	1.00623	4.5404×10 ⁻⁷	0.99992	2.20244912×10 ⁶	-46.1138
BFu	1.13047	1.68064×10 ⁻⁶	0.99976	5.9501142×10 ⁵	-42.8728

Chapitre IV : Études électrochimiques : Évaluation de l'efficacité anticorrosive

IV.2.2.3. Les mesures électrochimiques

IV. 2.2.3.1. Conditions opératoires

Les mesures électrochimiques ont été réalisées dans une cellule électrochimique en verre Pyrex fermé par un couvercle comportant quatre passages dont trois pour adapter les électrodes. L'électrode de référence utilisée est une électrode au calomel saturée en KCl (ECS), comme électrode auxiliaire (CE) un crayon de carbone vitreux de surface $2,865\text{cm}^2$, comme électrode de travail (ET) un disque d'acier XC48 enrobé dans du téflon de surface $0,283\text{ cm}^2$ a été préparé à partir d'une tige d'acier au carbone XC48 et soudée dans la face opposée avec un fil de cuivre pour assurer un meilleur contact électrique. La surface latérale de l'électrode de travail est couverte par une résine époxy pour ne présenter qu'une seule face plane active dans le milieu corrosif. Avant chaque expérience, la cellule est nettoyée à l'éthanol, rincée à l'eau distillée et séchée à l'aide de papier absorbant et les échantillons métalliques ont été polis mécaniquement en utilisant des papiers abrasifs SiC de rugosités variables (600, 800, 1000, 1200, 1800 et 2000), suivi par un rinçage à l'eau distillée.

Un ensemble Voltalab40 PGZ 310 (potentiostat / galvanostat) relié avec les trois électrodes est utilisé pour exécuter les mesures électrochimiques. Le système est piloté par un micro-ordinateur équipé par le logiciel Volta Master 4. Un état d'équilibre stable est atteint avant de commencer chaque manipulation en immergeant l'électrode de travail dans les solutions électrolytiques étudiées pendant 30 min à une température constante de $25\pm 1^\circ\text{C}$, sous le potentiel en circuit ouvert. Les courbes de polarisation potentiodynamiques ont été enregistrées par le balayage automatique du potentiel de -800 à -250 (mV/ECS) à une vitesse de balayage de 0.5 mV/s. Les mesures d'impédances électrochimiques ont été réalisées autour du potentiel en circuit ouvert dans la gamme de fréquences allant de 100 kHz à 10mHz, avec un signal de 5 mV d'amplitude sinusoïdale. La solution mère du milieu corrosif d'HCl 1M a été préparée par dilution de l'HCl (Sigma-Aldrich®37%) avec de l'eau distillée. En outre, les solutions de différentes concentrations d'inhibiteurs, ont été préparées par la dissolution des composés étudiés dans l'acide Chlorhydrique HCl 1M

IV.2.2.3.2. Calculs l'efficacité inhibitrice

Pour déterminer l'efficacité inhibitrice ($W_{pc}(\%)$) à partir des données des courbes de polarisation, on utilise l'équation suivante ^[10].

$$W_{pc} (\%) = \frac{i_{corr} - i_{corr(inhib)}}{i_{corr}} \times 100 \quad \text{IV. 7}$$

Chapitre IV : Études électrochimiques : Évaluation de l'efficacité anticorrosive

Où : i_{corr} et $i_{corr (inhib)}$ sont les valeurs de la densité de courant de corrosion en absence et en présence des inhibiteurs étudiés, respectivement.

De même pour calculer l'efficacité inhibitrice ($W_E(\%)$) à partir des mesures de la spectroscopie d'impédance électrochimique, on utilise la relation suivante ^[11].

$$WE(\%) = \frac{R_{t(inhib)} - R_{t(0)}}{R_{t(inhib)}} \times 100 \quad \text{IV.8}$$

Où : $R_{t(0)}$ et $R_{t (inhib)}$ sont les valeurs de la résistance de transfert de charge en absence et en présence de l'inhibiteurs.

IV.2.2.3.3. Courbes de polarisation

Les tracés des courbes de polarisation $i = f(E)$ de l'acier XC48 en milieu HCl 1M aéré, en l'absence et en présence de l'inhibiteur à différentes concentrations, sont obtenus en variant le potentiel de -800 mV à -250 mV/ESC avec une vitesse de balayage 0.5 mVs^{-1}

Pour déterminer expérimentalement les paramètres électrochimiques, nous avons procédé à une représentation logarithmique de la densité de courant en fonction du potentiel (courbe de Tafel), les courbes de polarisation ont été tracées depuis les potentiels cathodiques vers les potentiels anodiques et ceci après 30 minute de stabilisation du potentiel d'équilibre. Les courbes de polarisation linéaire de l'acier XC48 en milieu HCl (1M) à 298 °K en absence et en présence des inhibiteurs **BTh**, **BDh** et **BFu** sont représentées dans les Figures IV.8, IV.9 et IV.10.

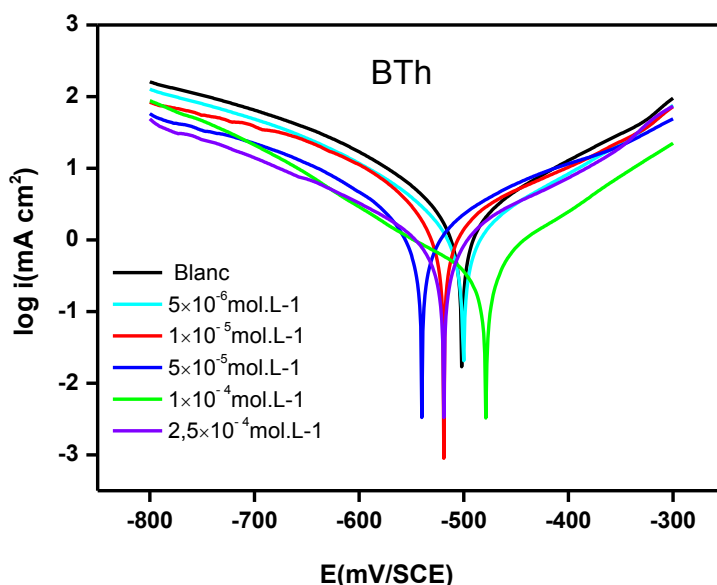


Figure IV.8. Courbes de polarisation de l'acier XC48 dans la solution acide HCl 1M en absence et en présence de BTh à différentes concentrations.

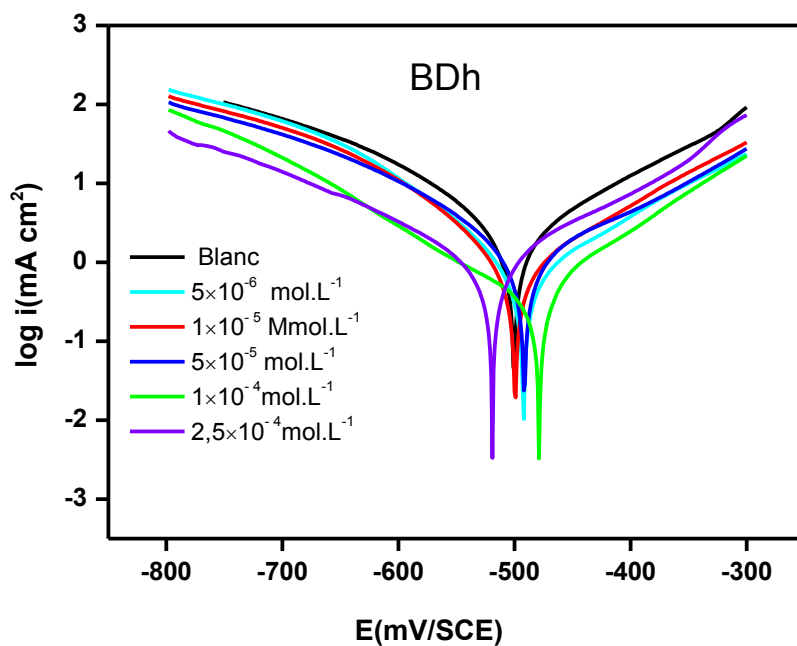


Figure .IV.9. Courbes de polarisation de l'acier XC48 dans la solution acide HCl 1M en absence et en présence de BDh à différentes concentrations

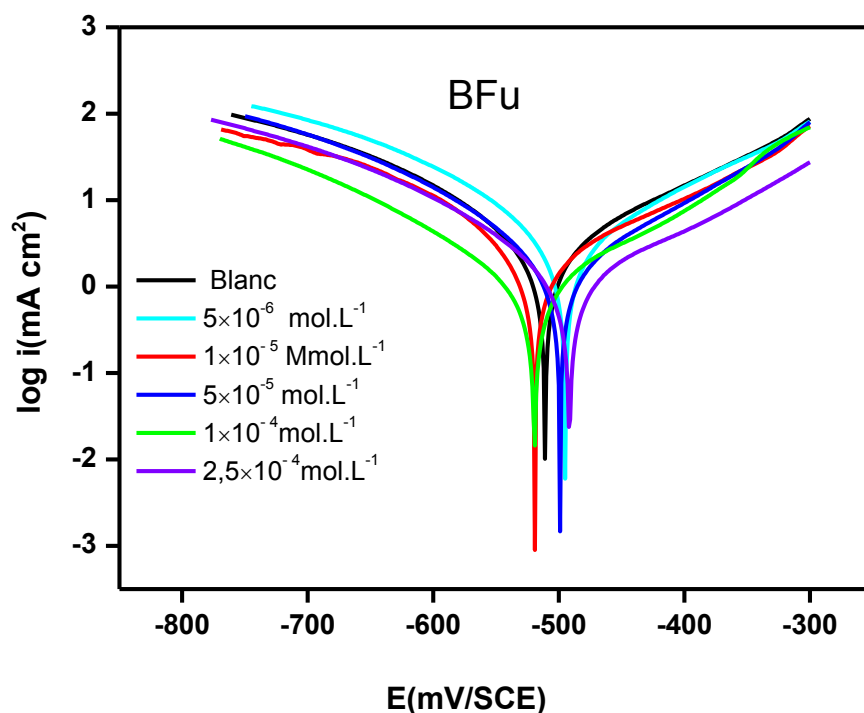


Figure .IV.10. Courbes de polarisation de l'acier XC48 dans la solution acide HCl 1M en absence et en présence de BFu à différentes concentrations.

Chapitre IV : Études électrochimiques : Évaluation de l'efficacité anticorrosive

Les paramètres électrochimiques déterminés à partir des courbes de polarisation notamment le potentiel de corrosion (E_{corr}), la densité du courant de corrosion (i_{corr}), les pentes des droites de Tafel anodiques et cathodiques (β_a et β_c) ont été déterminés directement par le logiciel voltaMaster4. L'efficacité inhibitrice (W_{pc} (%)), le taux de recouvrement de surface (θ) et les paramètres électrochimiques sont regroupés dans le Tableau IV.4.

Tableau IV.4. Paramètres électrochimiques issus des courbes de polarisation de l'acier XC48 dans HCl 1M en absence et en présence de différentes concentrations en inhibiteurs à 25C°.

Inhibiteurs	C(M)	E_{corr} (mV /SC E)	i_{corr} (mA/cm ²)	Ba (mV /dec)	Bc (mV/dec)	Wpc(%)	θ
Blanc	0	-498.4	0.7072	141.9	-104.5	/	/
BDh	5×10^{-6}	-492.5	0.4504	117.4	-103.2	36.31	0.3631
	1.0×10^{-5}	-500.8	0.2831	101.6	-96.1	59.96	0.5996
	5×10^{-5}	-490.2	0.1274	68.5	-97.6	81.98	0.8198
	1×10^{-4}	-478.4	0.1236	68.7	-93.3	82.52	0.8252
	2.5×10^{-4}	-517.9	0.0958	59.5	-96.3	86.45	0.8645
Blanc	0	-502.4	0.6509	133.7	-86	/	/
BTh	5×10^{-6}	-497.4	0.1074	137	-95	84.81	0.8481
	1.0×10^{-5}	-517.9	0.0995	120	-74	85.95	0.8595
	5×10^{-5}	-536.5	0.0835	118.4	-69	88.19	0.8819
	1×10^{-4}	-479.8	0.0765	87.7	-62.7	88.24	0.8824
	2.5×10^{-4}	-514.4	0.0532	90.8	-72	91.82	0.9182
Blanc	0	-502.4	0.6509	133.7	-86	/	/
BFu	5×10^{-6}	-495.1	0.3953	80.2	-86.5	39.26	0.3928
	10^{-5}	-517.5	0.3160	74.8	-77.8	51.45	0.5145
	5×10^{-5}	-498.2	0.2825	78.1	-100.7	56.59	0.5659
	10^{-4}	-519.4	0.1523	89.0	-84.5	76.60	0.7660
	2.5×10^{-4}	-490.5	0.0878	89.7	-107.7	86.51	0.8651

Les données du tableau IV.4 et les courbes illustrées par les Figures IV.8, IV.9.et IV.10 montrent que l'addition des composés testés provoque un léger déplacement du potentiel de corrosion vers les valeurs anodiques et/ou cathodiques. Ce déplacement s'accompagne d'une nette diminution des densités de courant anodique et cathodique. Ces résultats mettent en évidence le caractère mixte des inhibiteurs teste. Ceci peut être lié à l'effet de blocage du produit par la molécule inhibitrice adsorbée sur la surface métallique de l'acier. En outre, la présence d'inhibiteur testé diminue la dissolution anodique du fer et retarde également les réactions cathodiques de progression de l'hydrogène [12,13].

Chapitre IV : Études électrochimiques : Évaluation de l'efficacité anticorrosive

D'après les résultats obtenus, on peut conclure que le produit BTh possède la valeur la plus grande d'efficacité inhibitrice (91.82 %) et peut être considéré comme le meilleur inhibiteur. L'efficacité inhibitrice du BFu (86.51 %) dépasse légèrement celle de BDh (86.45 %) on peut dire qu'ils sont comparables.

IV.2.2.3.4. Les impédances électrochimiques

Les diagrammes de Nyquist du XC48 immergé dans les solutions d'HCl sans et avec l'addition de différentes concentrations des molécules synthétisés sont présentés dans les figures **IV.11**, **IV.12** et **IV.13**. On observe la formation d'une seule boucle capacitive soit en absence ou en présence des inhibiteurs étudiés. Ceci indique que la corrosion de l'acier au carbone XC48 dans une solution d'HCl 1M est principalement contrôlée par le processus de transfert de charge ^[14]. Les diamètres des boucles capacitives augmentent avec l'augmentation de la concentration des inhibiteurs étudiés, ceci peut être associé à l'augmentation de la couverture de la surface de l'acier au carbone par les molécules inhibitrices. De plus, les courbes de Nyquist obtenues pour toutes les concentrations examinées sont presque des demi-cercles et des formes presque identiques, ceci indique qu'il n'y a pas de modification significative dans le mécanisme de corrosion qui apparaît à cause de l'ajout des inhibiteurs en solutions électrolytiques. En effet, ce phénomène est généralement lié à la dispersion des fréquences qui sont attribuées à l'hétérogénéité produite par la rugosité de la surface et de la composition chimique de l'acier au carbone ^[15,16]. Les diamètres des boucles capacitives augmentent avec l'augmentation de la concentration des inhibiteurs étudiés, ceci peut être associé à l'augmentation de la couverture de la surface de l'acier au carbone par les molécules inhibitrices.

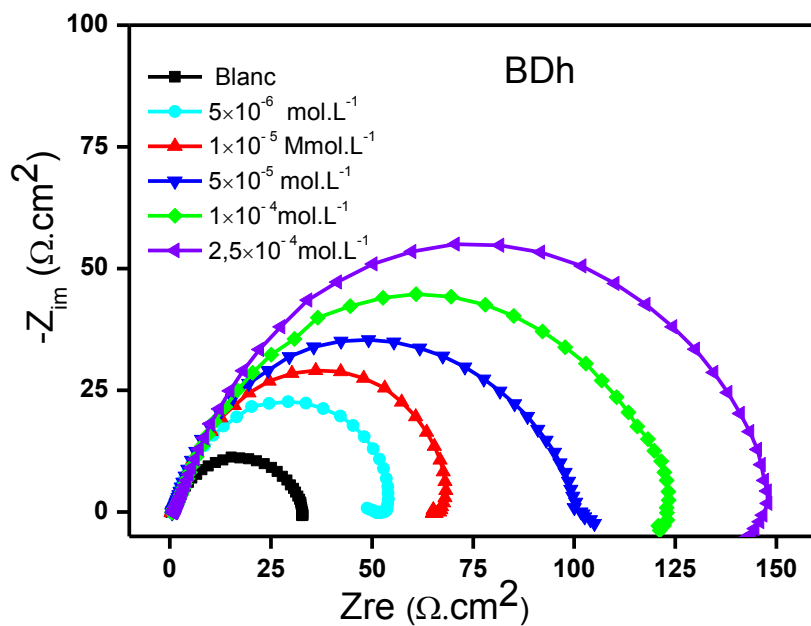


Figure IV.11. Diagrammes d'impédance de Nyquist obtenus pour XC48 dans HCl 1M en absence et en présence de différentes concentrations de BDh

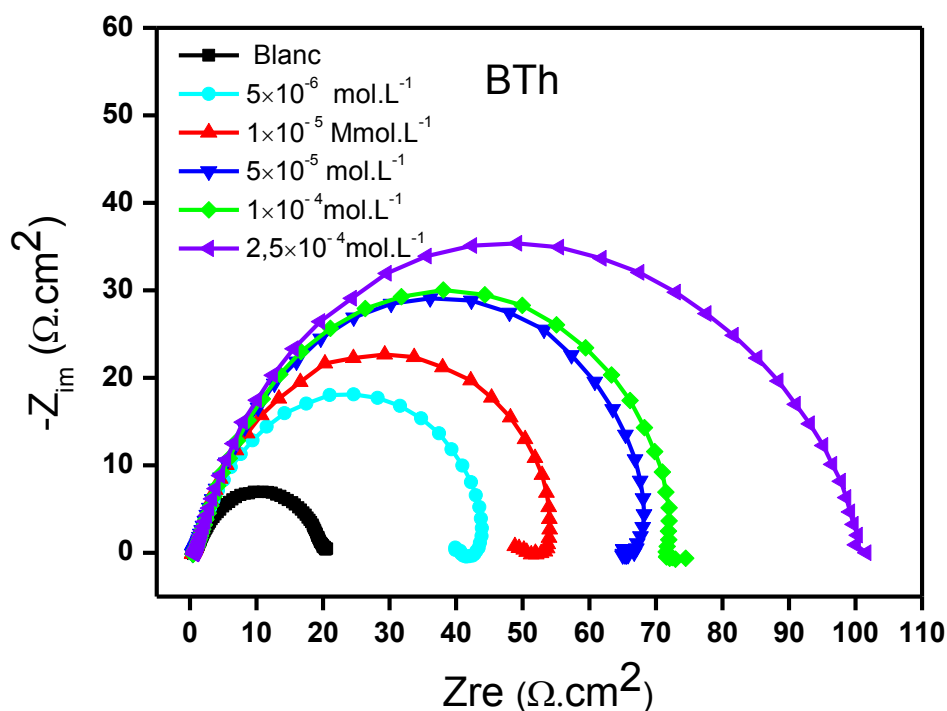


Figure IV.12. Diagrammes d'impédance de Nyquist obtenus pour XC48 dans HCl 1M en absence et en présence de différentes concentrations de BTh

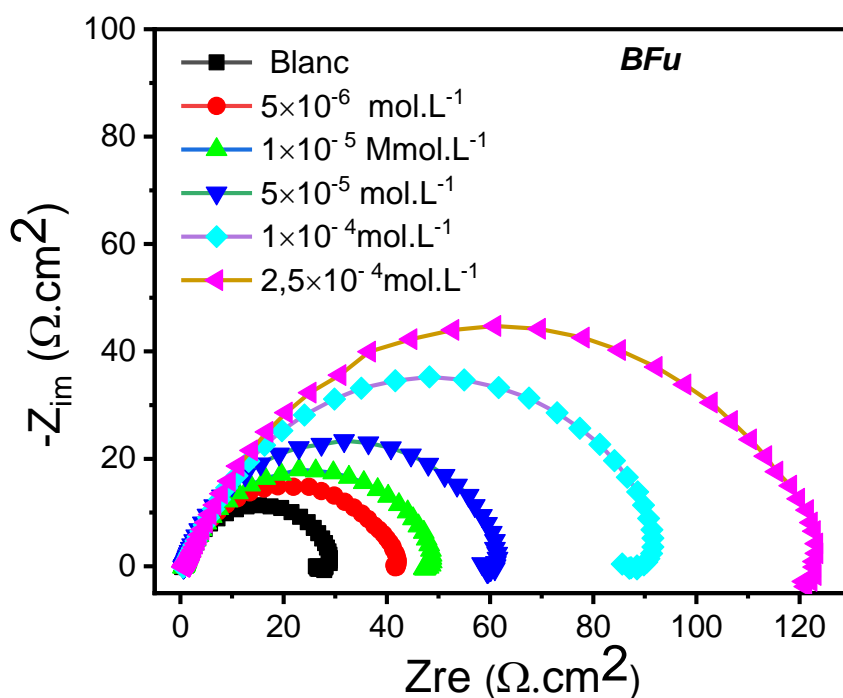


Figure IV.13. Diagrammes d'impédance de Nyquist obtenus pour XC48 dans HCl 1M en absence et en présence de différentes concentrations de BFu

Les données des diagrammes d'impédances électrochimiques de tous les tests ont été simulées aux circuits électriques équivalents en utilisant le logiciel Z view. Ce circuit contient la résistance de la solution (R_s), la résistance de transfert de charge (R_{ct}) et la capacité de transfert de charge (C_{dl}) (Figure IV.14).

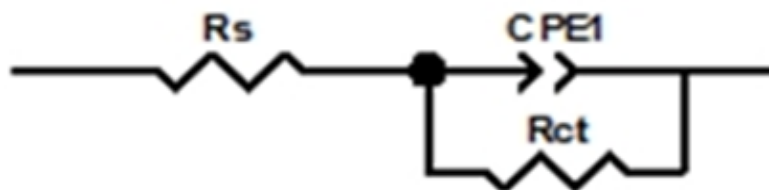


Figure IV.14. Circuit électrique équivalent utilisé pour modéliser l'interface métal/solution.

Les valeurs maximales de l'efficacité inhibitrice, sont obtenues à une concentration de $2,5 \cdot 10^{-4}$ M pour les composés étudiés BT, BFu et BD. Ils sont de l'ordre 80.41%, 77.91%, 77.78%, respectivement. Ces valeurs indiquent que les inhibiteurs étudiés protègent efficacement la surface de l'acier au carbone par la formation d'une couche protectrice par ces molécules sur la surface de l'acier (Tableau IV.5).

Chapitre IV : Études électrochimiques : Évaluation de l'efficacité anticorrosive

Tableau IV.5. Paramètres d'impédance et l'efficacité inhibitrice de la corrosion de l'acier dans HCl 1M sans et avec addition de BD, BT et BFu.

Inhibiteur	C (M)	R_S ($\Omega \text{ cm}^2$)	R_{CT} ($\Omega \text{ cm}^2$)	C_{dl} ($\mu\text{F cm}^{-2}$)	W_E (%)	Θ
BDh	Blanc	0.588	33.44	2061	/	/
	5×10^{-6}	0.977	57.12	1347	41.45	0.4145
	1×10^{-5}	1.029	66.34	1257	49.59	0.4959
	5×10^{-5}	0.6521	101.1	792.4	66.92	0.6692
	1×10^{-4}	1.088	124.2	675	73.16	0.7316
	2.5×10^{-4}	1.481	150.5	640.5	77.78	0.7778
BTh	Blanc	0.7532	20.27	1528	/	/
	5×10^{-6}	0.8896	44.46	1131	54.40	0.5440
	1×10^{-5}	1.036	54.26	1173	62.64	0.6264
	5×10^{-5}	1.303	69.82	1359	70.96	0.7096
	1×10^{-4}	1.084	73.96	1139	72.59	0.7259
	2.5×10^{-4}	1.753	103.5	795.2	80.41	0.8041
BFu	Blanc	0.6367	29.94	1886	/	/
	5×10^{-6}	0.6604	42.39	1098	35.12	0.3512
	1×10^{-5}	0.7122	50.03	762.8	45.03	0.4503
	5×10^{-5}	0.7589	62.97	828.8	56.32	0.5632
	1×10^{-4}	0.8546	98.87	726.6	72.18	0.7218
	2.5×10^{-4}	1.037	124.5	642.5	77.91	0.7791

Les résultats obtenus par spectroscopie d'impédance électrochimique sont en bon accord avec ceux trouvés par les courbes de polarisation et la perte de poids.

IV.2.2.4. Analyse de surface par microscopie électronique à balayage (MEB)

Les morphologies de surface des spécimens de l'acier au carbone XC48 avant et après 24 heures d'immersion dans des solutions d' HCl 1M à 25°C en absence et en présence de 2.5×10^{-4} M des inhibiteurs étudiés ont été examinées et visualisées par microscopie à balayage de (MEB), en utilisant un appareil de type (JEOL JSM-7001F). Les résultats expérimentaux sont illustrés par la (figure IV.15), à partir de laquelle on peut voir qu'avant l'immersion, la surface du métal semblait lisse (figure Acier XC48), alors qu'en présence de solution de HCl 1M non inhibée, elle est attaquée. Une surface endommagée et hétérogène est observée en raison de l'attaque sévère de l'acier par l'acide agressif (figure HCl). En présence des inhibiteurs BDh, BTh et BFu, cependant, la surface de l'acier semble être moins attaquée, ce qui confirme l'effet d'inhibition.

Ces images montrent clairement que l'inhibition est due à la formation, par adsorption de molécules organiques synthétisées, d'un dépôt protecteur stable et insoluble sur la surface de l'acier qui ralentit le processus de corrosion de l'acier dans la solution corrosive. En outre,

Chapitre IV : Études électrochimiques : Évaluation de l'efficacité anticorrosive

une comparaison entre les images montre qu'en présence de l'inhibiteur dans le milieu corrosif, la réaction de corrosion de l'acier au carbone est plus retardée, ce qui conduit à une surface plus lisse. Ces résultats confirment ceux obtenus par la méthode gravimétrique et les méthodes électrochimiques (les courbes de polarisation et la spectroscopie d'impédance).

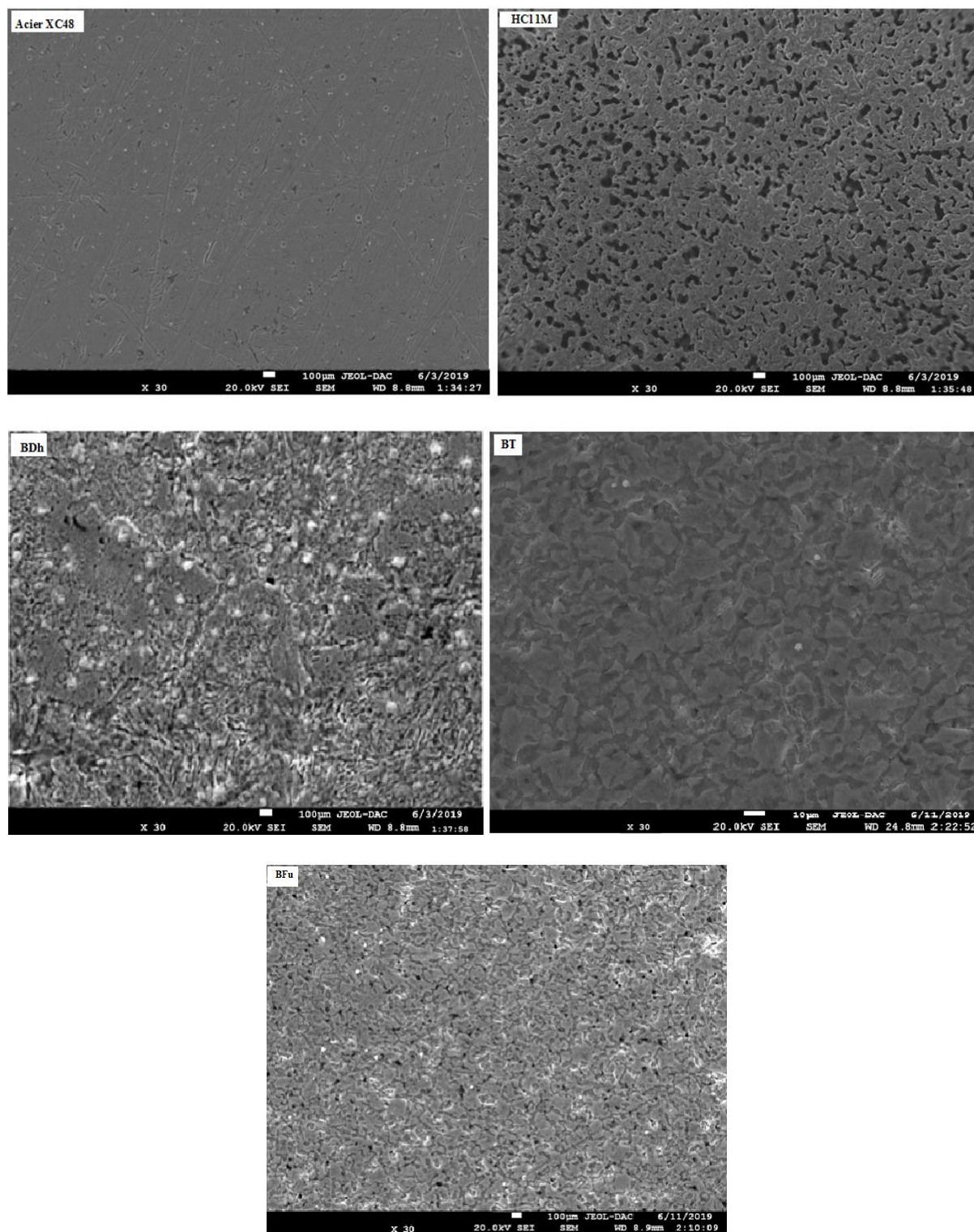


Figure IV.15. Morphologie (MEB) de la surface de l'acier XC48, après 24 h d'immersion dans HCl 1M, en présence des inhibiteurs (BDh , BTh et BFu) 2.5×10^{-5} M à 25°C.

IV.3. Les calculs de la chimie quantique

Les méthodes de chimie quantique ont été depuis longtemps utilisées pour comprendre la réactivité des molécules organiques et tenter de faire un lien avec leur aptitude à inhiber la corrosion des métaux. Nous présentons dans cette partie, une étude de la stabilité et une analyse structurale et électronique des trois bases de Schiff synthétisées.

Nous présentons, également, les indices de réactivité dérivant de la DFT (Density Functional Theory) afin de déterminer la relation entre la structure moléculaire de ces composés et leur efficacité inhibitrice (%EI). Tous les calculs de la chimie quantique ont été exécutés avec des optimisations géométriques totales en utilisant le logiciel Gaussian 09W^[17], la géométrie des inhibiteurs étudiés a été parfaitement optimisée en utilisant la méthode DFT au niveau B3LYP (Becke-3-paramètres-Lee-Yang-Parr) avec la base 6-31G (d,p) à l'état aqueux. Les résultats obtenus ont été visualisés au moyen du logiciel GaussView 5.0.8^[18].

IV.3.1. Paramètres de la chimie quantique à déterminer

Les paramètres de la chimie quantique à savoir les énergies des orbitales moléculaires HOMO (Highest Occupied Molecular Orbital) et LUMO (Lowest Unoccupied Molecular Orbital), l'énergie totale (E_{Totale}), le gap énergétique ($\Delta E = E_{\text{LUMO}} - E_{\text{HOMO}}$), l'électronégativité absolue (χ), l'affinité électronique (A), la dureté absolue (η), la mollesse (σ), le potentiel d'ionisation (I), l'électrophilicité globale (ω), les densités de charge de Mulliken et les indices de Fukui ainsi que la fraction d'électrons transférés (ΔN) de la molécule d'inhibiteur à l'atome du métal ont été calculés et corrélés avec l'efficacité inhibitrice W%.

Les structures moléculaires optimisées des inhibiteurs étudiés, sont déterminées par une optimisation globale caractérisée par le calcul des fréquences vibrationnelles (Figure IV.16).

Chapitre IV : Études électrochimiques : Évaluation de l'efficacité anticorrosive

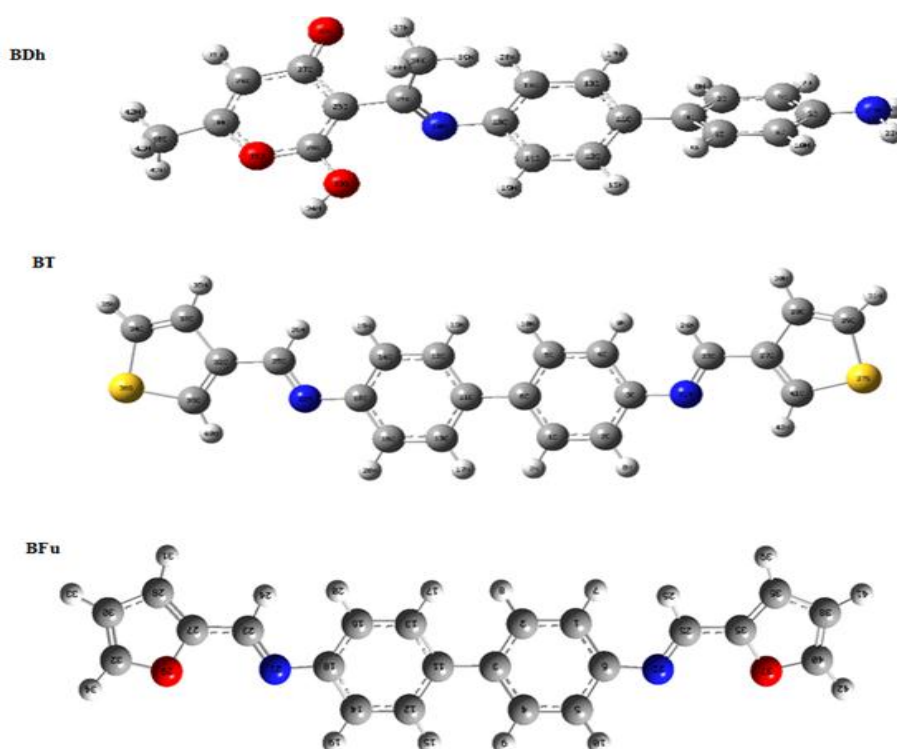


Figure IV.16. Structures moléculaires optimisées des inhibiteurs étudiés.

La théorie des orbitales moléculaires frontières (OMF) permet d'analyser la réactivité des molécules en termes des interactions des orbitales moléculaires des réactifs. Le chimiste japonais Kenichi Fukui a été le premier à mettre en évidence le rôle des orbitales frontières HOMO et LUMO dans les mécanismes réactionnels en chimie ^[19].

Des articles montrent que l'adsorption à la surface du métal est due à des interactions donneur-accepteur entre les électrons π de la molécule d'inhibiteur et les orbitales d vacantes de l'atome superficiel du métal ^[20-24]. La plus haute orbitale moléculaire occupée (HOMO) est liée à la capacité de contribution des électrons d'un inhibiteur, les valeurs élevées d'énergie (E_{HOMO}) facilitent ainsi l'adsorption de l'inhibiteur à la surface métallique et donc l'efficacité inhibitrice en influençant le processus de transfert électronique à travers la couche adsorbée, les attaques électrophiles peuvent être bien corrélées avec les sites atomiques ayant une forte densité de l'orbitale HOMO comme le montre la Figure IV.17. La plus basse orbitale moléculaire inoccupée (LUMO) est associée à la capacité de l'inhibiteur à accepter des électrons. L'énergie de l'orbitale la plus basse inoccupée (E_{LUMO}) d'une molécule est associée à son pouvoir accepteur d'électrons, la faible valeur de l'énergie E_{LUMO} indique que la capacité d'un inhibiteur à accepter des électrons par la molécule est plus grande ^[25].

La figure IV.17 montre la distribution calculée de la densité des orbitales LUMO pour les inhibiteurs étudiés. La différence d'énergie entre les orbitales frontières du donneur et de

Chapitre IV : Études électrochimiques : Évaluation de l'efficacité anticorrosive

l'accepteur, $\Delta E = E_{LUMO} - E_{HOMO}$ (gap énergétique), est plus faible l'efficacité inhibitrice sera plus élevée, **Tableau IV.6**.

Tableau. IV.6. Les indices chimiques quantiques : E_{HOMO} , E_{LUMO} , le gap (ΔE) et W% obtenus par les trois méthodes à 25°C en milieu HCl 1M en présence de $2.5 \cdot 10^{-4}$ en inhibiteurs.

	E_{HOMO} (eV)	E_{LUMO} (eV)	ΔE (eV)	Wp(%)	Wpc(%)	W _E (%)
BTh	-5.3051	-1.74262	3.56248	98.62	91.82	80.41
BFu	-5.40834	-1.73173	3.67660	95.73	86.51	77.91
BDh	-5.41895	-1.27716	4.14179	95.73	86.46	77.78

À partir de ce tableau on remarque :

- L'inhibiteur **BTh** présente la valeur d' E_{HOMO} la plus élevée et la valeur de E_{LUMO} la plus faible, ceci explique d'une part son efficacité élevée par rapport aux autres inhibiteurs et d'autre part indique la tendance élevée de transfert des électrons à une molécule accepteur appropriée ce qui facilite l'adsorption de l'inhibiteur **BTh** sur la surface de l'acier au carbone.
- La différence, ($\Delta E = E_{LUMO} - E_{HOMO}$), le gap énergétique par définition est l'énergie minimale fournie à une molécule pour exciter un électron. Lorsque ΔE diminue, l'efficacité de l'inhibiteur vis-à-vis de la surface du fer augmente ^[26-27], une faible valeur de ΔE se traduit par une efficacité inhibitrice importante et le complexe formé sur la surface métallique est stable, ce qui améliore l'efficacité inhibitrice de la corrosion de l'inhibiteur ^[28-29]. La molécule BTh a le plus faible ΔE (3,56248 eV) par rapport aux BDh et BFu, ce qui facilite son adsorption à la surface métallique et augmente donc son efficacité inhibitrice (W%), cette conclusion est en accord avec les résultats expérimentaux.

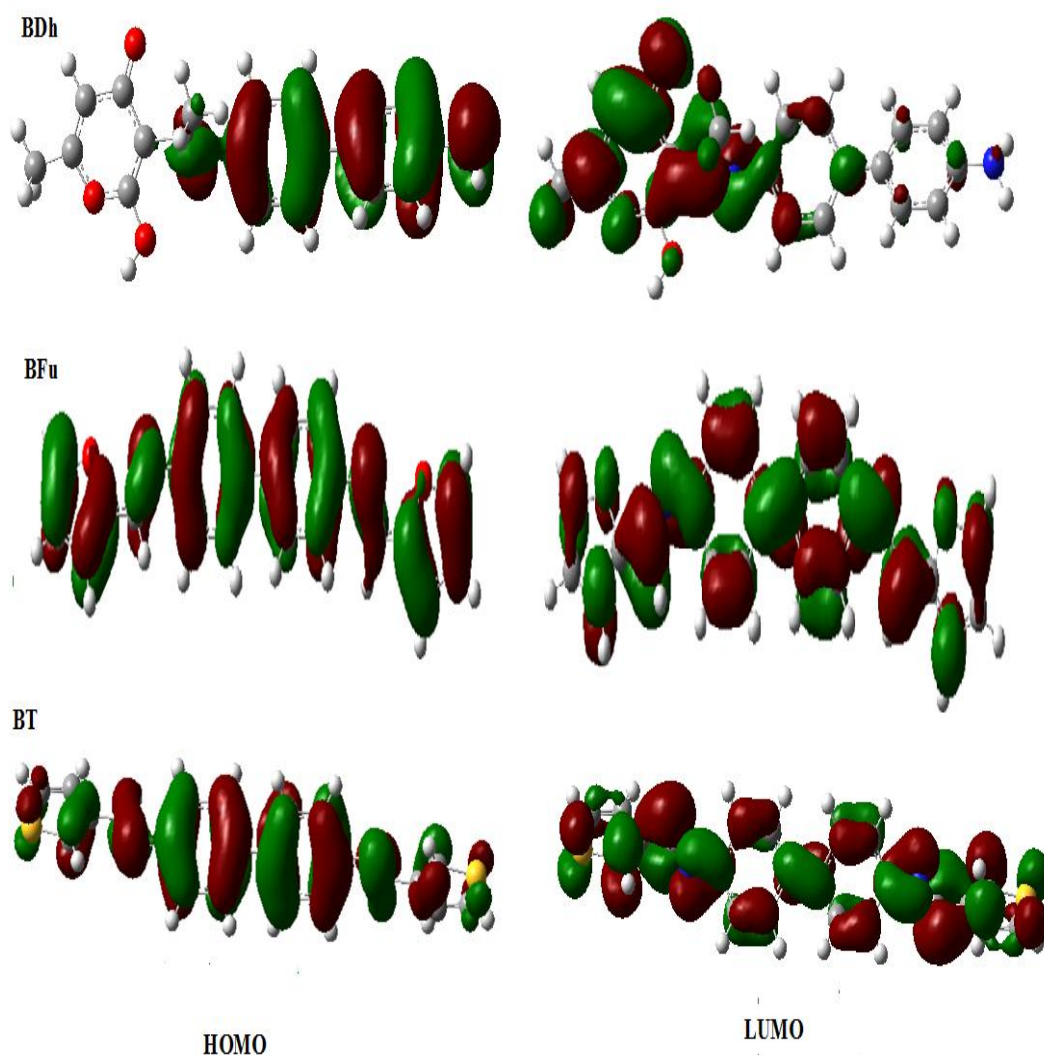


Figure IV.17. Orbitales moléculaires HOMO et LUMO des inhibiteurs étudiés

III.3.2. La fraction des électrons transférés (ΔN)

La fraction des électrons transférés (ΔN) est un paramètre significatif pour évaluer l'efficacité inhibitrice de corrosion des composés organiques, et qui peut être calculée par l'équation suivante :

$$\Delta N = \frac{X_{\text{Fe}} - X_{\text{inhb}}}{2(\eta_{\text{Fe}} + \eta_{\text{inhb}})} \quad (\text{IV. 9})$$

Où X_{Fe} , X_{inhb} et η_{Fe} , η_{inhb} désignent respectivement les électronégativités absolues et les duretés globales du fer et de l'inhibiteur.

L'énergie d'ionisation I , l'affinité électronique A , l'électronégativité X et la dureté globale η sont calculées par les relations suivantes :

$$I = -E_{\text{HOMO}} \quad (\text{IV.10})$$

$$A = -E_{\text{LUMO}} \quad (\text{IV.11})$$

Chapitre IV : Études électrochimiques : Évaluation de l'efficacité anticorrosive

$$\eta = (I-A)/2 \quad (\text{IV.12}) \quad X = (I+A)/2 \quad (\text{IV.13})$$

Afin de calculer la fraction des électrons transférés (ΔN), une valeur théorique de l'électronégativité du fer égale à $X_{Fe} \approx 7 \text{ eV}$ et une dureté globale $\eta_{Fe} = 0 \text{ eV}$ ont été utilisées [30-34]. L'énergie d'ionisation **I**, l'affinité électronique **A**, l'électronégativité **X**, la dureté globale η et les valeurs de ΔN des inhibiteurs étudiés ont été calculées et regroupées dans le tableau III.7. Selon *Lukovits*, si la valeur de $\Delta N < 3,6$, l'efficacité inhibitrice augmente la capacité de donner des électrons à la surface du métal [35-36]. Dans cette étude, les valeurs déterminées de ΔN sont toutes positives et également inférieures à 3,6, ce qui signifie que les molécules des inhibiteurs sont des donneurs et la surface métallique est un accepteur d'électrons. D'après les résultats obtenus à partir du tableau IV.7, on observe que la valeur de ΔN de l'inhibiteur **BTh** est plus élevée que celles des inhibiteurs BFu et BDh donc la molécule BTh présente une plus grande adsorption sur la surface en acier doux.

Tableau. IV.7. Les indices chimiques quantiques : obtenus par les trois méthodes à 25°C en milieu HCl 1M en présence de $2.5 \cdot 10^{-4}$ en inhibiteurs

	I (eV)	A (eV)	X (eV)	η (eV)	ΔN	Wp(%)	Wpc(%)	WE(%)
BT	5.3051	1.74262	3.52386	1.78124	0.9757640	98.62	91.82	80.41
BFu	5.40834	1.73173	3.57003	1.83830	0.9329190	95.73	86.51	77.91
BDh	5.41895	1.27716	3.34805	2.07089	0.8334460	95.73	86.46	77.78

IV.3.3. Potentiel électrostatique moléculaire (MEP)

Le MEP qui est lié directement à la densité électronique et un descripteur très utile dans la détection des sites pour des réactions d'attaque électrophile et nucléophile, ainsi que les interactions de liaison hydrogène [37-38]. Le potentiel électrostatique moléculaire a été évalué en utilisant la méthode B3LYP /6-31G (d).

Les différentes valeurs du potentiel électrostatique à la surface sont représentées par des couleurs différentes. Augmentations potentielles dans l'ordre suivant: rouge <orange <jaune <vert <bleu. Où le bleu montre l'attraction la plus forte et le rouge montre la plus forte répulsion, Les régions négatives (rouge) de MEP étant liées à la réactivité électrophile et les régions positives (bleu) à la réactivité nucléophile (Figure IV.18). Cette dernière illustre clairement que pour tous les inhibiteurs étudiés, les sites possibles aux attaques électrophiles sont généralement situés au niveau des hétéroatomes (N, S et O) et les cycles aromatiques

Chapitre IV : Études électrochimiques : Évaluation de l'efficacité anticorrosive

ayant des doubles liaisons insaturées, au contraire les zones positives possibles aux attaques nucléophiles sont autour des atomes d'hydrogène.

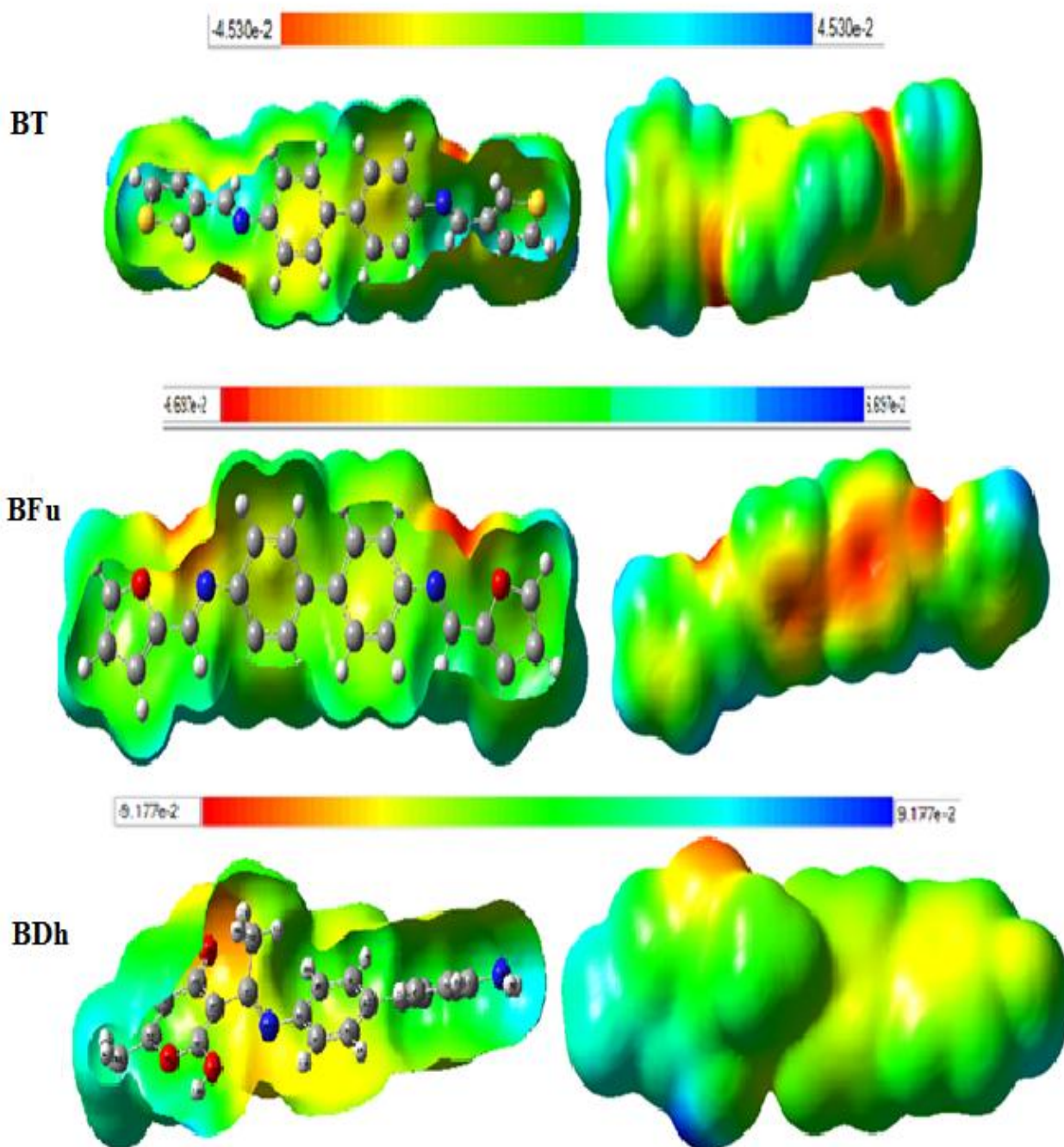


Figure IV.18. Potentiel électrostatique moléculaire (MEP) des inhibiteurs étudiés

IV. 3.4. Contours du potentiel électrostatique (ESP)

Une autre méthode de présentation graphique du potentiel électrostatique moléculaire est l'utilisation de la carte des contours du potentiel électrostatique, qui fournit un moyen

Chapitre IV : Études électrochimiques : Évaluation de l'efficacité anticorrosive

simple pour prédire comment les différentes géométries peuvent interagir entre elles. Le schéma des contours du potentiel électrostatique pour les inhibiteurs étudiés est représenté par la Figure IV.19. Comme le montre cette figure, les lignes indiquent des contours de même potentiel, avec des couleurs allant du rouge (ESP élevé) au vert (ESP faible). Les contours en rouge indiquent les potentiels électrostatiques négatifs et les contours en vert indiquent les potentiels électrostatiques positifs.

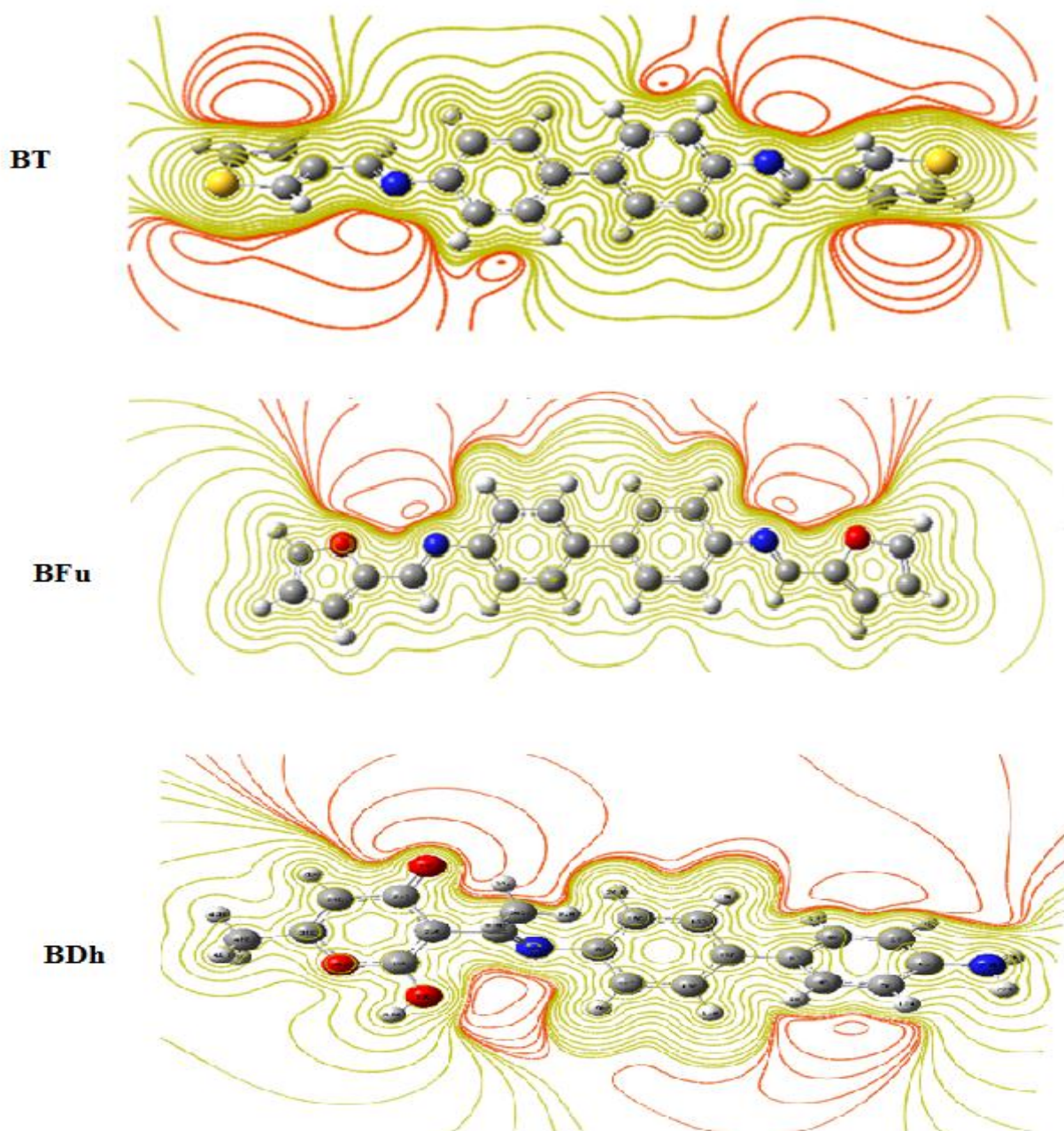


Figure IV.19. Contours du potentiel électrostatique des inhibiteurs étudiés

IV.3.5. Charges de Mulliken et NBO

La première méthode proposée pour évaluer les charges atomiques est l'approche de Mulliken qui est la plus simple et elle reste très fréquemment utilisée. L'analyse de la population de Mulliken est effectuée dans le but de déterminer les charges atomiques partielles qui permettent également une compréhension qualitative des structures et de la réactivité des molécules. Elle est utilisée pour évaluer les centres d'adsorption des inhibiteurs, les charges de Mulliken calculées des atomes sélectionnés sont présentées dans **le tableau IV.8** qui prévoit dans la littérature que l'hétéroatome chargé plus négativement est plus adsorbé sur la surface métallique par interactions donneur-accepteur pour former une liaison de coordination ^[39 - 42]. L'étude de ces résultats montre que les charges négatives les plus élevées des molécules inhibitrices étudiées sont situées sur les atomes d'azote, d'oxygène (O) et de Soufre(S), ((N21 (-0,55817); N22 (-0, 53724); S37 (-0,22889); S37 (-0,230433)), et autour de la plupart des atomes de carbone des cycles aromatiques C33(-0,296); C28(-0,282); C13(-0,027); C4(-0,896); C12(-0,632) C25(-0,313); C5(-0,182); C14(-0,152); C1(-0,142); C23(-0,296); C29(-0,182); C18(-0,118); C6(-0,128); C34(-0,170) dans le cas de l'inhibiteur BT, celles-ci montrent clairement que ces sites sont plus favorisés par une attaque électrophile et ces atomes sont probablement les sites actifs d'adsorption. L'analyse des orbitales naturelles de liaison (Natural bonding orbitals (NBO) permet de comprendre la liaison intramoléculaire et les interactions donneur-accepteur entre NBOs occupées et NBOs vacantes ou transfert de charge dans les systèmes moléculaires ^[43]. Afin d'étudier les interactions entre les orbitales remplies d'un système et les orbitales vacantes d'un autre, les valeurs NBO sont illustrées dans **le tableau IV.8**. Les charges atomiques de NBO les plus élevées ont été détectées sur (N21 (-0,46264); N22 (-0, 46316) pour BT; ((N21 (-0,45724); N22 (-0, 45732); O29 (-0,47449); O37 (-0,47449)) pour BFu et (N21 (-0,7988); N24 (-0, 45976); O32 (-0,67619); O33 (-0,65774); O33 (-0,50796)) pour BDh et certains atomes de carbone des cycles thiophène, furane et benzène de BT, BFu et BDh, les charges négatives sont les sites les plus privilégiés pour l'adsorption sur une surface en acier doux.

Chapitre IV : Études électrochimiques : Évaluation de l'efficacité anticorrosive

Tableau IV.8. Charges de Mulliken et NBO des inhibiteurs étudiés

BT			Bfu			BDh		
Atome	Charges Mulliken	Charges NBO	Atome	Charges Mulliken	Charges NBO	Atome	Charges Mulliken	Charges NBO
C 1	-0,142454	-0,22413	C1	0,079207	-0,22421	C 1	-0,17501	-0,26275
C 2	-0,849147	-0,1937	C2	-0,995583	-0,18825	C 2	-0,996849	-0,18252
C 3	0,377592	-0,04483	C3	0,438788	-0,06235	C 3	0,694533	-0,108
C 4	-0,896891	-0,19751	C4	-0,934741	-0,19241	C 4	-0,033862	-0,1825
C 5	-0,182004	-0,198	C5	-0,222604	-0,19677	C 5	-0,105451	-0,26279
C 6	-0,128736	0,10838	C6	-0,220273	0,10671	C 6	-0,233658	0,15704
H 7	0,230354	0,22382	H7	0,230494	0,22368	H 7	0,216584	0,21712
H 8	0,235038	0,22145	H8	0,233243	0,22164	H 8	0,226802	0,2164
H 9	0,233973	0,22135	H9	0,236264	0,22162	H 9	0,226375	0,21643
H 10	0,222923	0,22498	H10	0,223459	0,22543	H 10	0,216691	0,2171
C 11	0,126785	-0,06334	C11	0,438757	-0,04411	C 11	0,76622	-0,05847
C 12	-0,632347	-0,18847	C12	-0,934734	-0,19708	C 12	-0,762428	-0,19531
C 13	-1,027035	-0,19241	C13	-0,995578	-0,19299	C 13	-0,749793	-0,1947
C 14	-0,152346	-0,22409	C14	-0,222606	-0,19639	C 14	0,059707	-0,21304
H 15	0,23084	0,22137	H15	0,236264	0,2216	H 15	0,225136	0,2186
C16	0,059879	-0,19886	C16	0,079245	-0,22388	C 16	-0,225652	-0,22867
H 17	0,233348	0,22149	H17	0,233243	0,22162	H 17	0,222702	0,21883
C 18	-0,118182	0,10862	C18	-0,220288	0,10676	C 18	0,218291	0,10548
H 19	0,228075	0,22378	H19	0,22346	0,22539	H 19	0,222285	0,22317
H 20	0,223356	0,22513	H20	0,230495	0,22363	H 20	0,239907	0,22238
N 21	-0,55817	-0,46264	N21	-0,102978	-0,45724	N 21	-0,893132	-0,79881
N 22	-0, 53724	-0,46316	N22	-0,102987	-0,45731	H 22	0,387175	0,40001
C 23	-0,294046	0,12066	C23	-0,389619	0,06813	H 23	0,387096	0,40004
H 24	0,21537	0,18121	H24	0,227775	0,1938	N 24	0,094979	-0,45976
C 25	-0,313602	0,12114	C25	-0,389498	0,06811	C 25	0,446142	0,32578
H 26	0,215793	0,18144	H26	0,227774	0,19378	C 26	0,113912	-0,24818
C 27	0,433479	-0,17274	C27	-0,023468	0,21359	C 27	-0,916479	0,43965
C 28	-0,28284	-0,24098	C28	0,176204	-0,2306	C 28	0,083021	0,6862
C 29	-0,1801	-0,34148	O29	-0,34217	-0,47449	C 29	0,141363	-0,32107
H 30	0,25649	0,24075	C30	-0,436323	-0,30175	C 30	0,598225	0,38708
H 31	0,271856	0,24584	H31	0,267439	0,24528	H 31	0,261191	0,25077
C 32	0,352748	-0,17272	C32	0,02511	0,13349	O 32	-0,578783	-0,67619
C 33	-0,296565	-0,24107	H33	0,257365	0,24463	O 33	-0,40038	-0,65774
C 34	-0,170566	-0,3415	H34	0,272399	0,22541	H 34	0,397673	0,51803
H 35	0,256211	0,24069	C35	-0,02356	0,21358	O 35	-0,404651	-0,50796
H 36	0,272016	0,24585	C36	0,176195	-0,2306	C 36	-0,375746	-0,65645
S 37	-0,228892	0,34021	O37	-0,342169	-0,47449	H 37	0,293471	0,24444
S 38	-0,230433	0,34017	C38	-0,436314	-0,30175	H 38	0,274917	0,23301
C 39	0,489806	-0,29845	H39	0,267439	0,24528	H 39	0,263729	0,2283
C 40	0,502131	-0,2984	C40	0,025112	0,13349	C 40	-0,231464	-0,63234
H 41	0,283858	0,2501	H 41	0,257364	0,24463	H 41	0,267667	0,24114
H 42	0,283807	0,25006	H42	0,272399	0,22541	H 42	0,268994	0,23906
						H 43	0,26855	0,24118

IV.3.6. Fonctions de Fukui condensées aux atomes (Indices de Fukui)

La fonction de Fukui f_k , correspondant au site k d'une molécule, est définie comme la première dérivée de la densité électronique $\rho(r)$ d'un système par rapport au nombre d'électrons N à un potentiel externe $v(r)$ constant [44]. En chimie, la question la plus fréquente pour l'étude de la réactivité locale est souvent quel atome ou groupement fonctionnel est plus réactif ? Pour répondre à cette question il faudra donc condenser les fonctions de Fukui sur des atomes ou groupements fonctionnels [45]. La forme condensée des fonctions de Fukui dans une molécule avec N électrons a été proposée par Yang et Mortier [45].

$$f_k^+ = [q_k(N + 1) - q_k(N)] \quad (IV. 14) \quad \text{pour une attaque nucléophile}$$

$$f_k^- = [q_k(N) - q_k(N - 1)] \quad (IV. 15) \quad \text{pour une attaque électrophile}$$

$$f_k^0 = [q_k(N + 1) - q_k(N)]/2 \quad (IV. 16) \quad \text{pour une attaque radicalaire}$$

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

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

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

Dans les tableaux IV 9, IV10 et IV11, les valeurs calculées des fonctions condensées de Fukui (calculées à partir des distributions de charges Mulliken et des orbitales de liaison naturelle (NBO)) pour une attaque nucléophile et électrophile des inhibiteurs bases de Schiff.

Les indices de Fukui décrivent les sites réactifs pour l'interaction de type donneur-accepteur correspondant sur les surfaces métalliques. Dans notre travail, le site réactif le plus probable pour l'adsorption des inhibiteurs BTh, BFu et BDh étudiés se situe sur les atomes d'azote, d'oxygène, de soufre et certains atomes de carbone qui ont la charge négative la plus élevée.

Pour l'attaque nucléophile, les sites les plus réactifs des inhibiteurs BTh, BFu et BDh sont sur les atomes : N21(-0,05656) ; N22(-0,06019) ; C23(-0,08828) ; C25(-0,09292) ; S37 (-0,05639) ; S38 (-0,05639) ; C39 (-0,06928) ; C40(-0,072881) pour BT ; C27(-0,1867) ; C28(-0,07975) ; O29(-0,026) ; C30(-0,15656) ; C23(-0,18608) ; O37(-0,0541) pour BFu et ; N24(-0,04234) ; C27(-0,1867) C28(

0,07975) ; C29(0,026) ; C30(0,15656) ; O32(0,18608) ; O33(0,04146) ; O35(-0,07346) pour BDh. Lorsque la molécule accepte des électrons, le système aura un, f_k^- est l'indice d'attaque et électrophile, si la molécule perd les électrons il aura un f_k^+ et indice d'attaque nucléophile.

.. Les résultats présentés dans les tableaux 8 et 9 indiquent que les sites préférés pour les attaques nucléophiles déterminés par les valeurs de f_k^+ sont S37, S38, C39, C40, C25, C23, N21 et N22 pour BT ainsi que O33, N24, C28, C27, C30 et O32 attribués à BDh. Ces sites présentent les valeurs les plus élevées de f_k^+ , par exemple - 0,05639 pour S37, - 0,05639

Chapitre IV : Études électrochimiques : Évaluation de l'efficacité anticorrosive

pour S38, -0,06928 pour C39, -0,18608 pour O32, -0,15656 pour C30, - 0,1867 pour C27, - 0,07975 pour C28, -0 , 04234 pour N24, -0.04146 pour O33. En revanche, les valeurs de f_k sont les plus élevées sur les atomes C3, C5, C6, C11, C14, C18, C25 pour BT et les atomes C1, C3, C5, C6, N21 pour BDh, indiquant que ces atomes sont les plus sensibles sites d'attaques électrophiles sur l'inhibiteur; ces sites ont les valeurs les plus élevées de f_k +, par exemple, -0.106996 pour C3, -0.057442 pour C5, -0.048121 pour C6, -0.050494 pour C11, - 0.036987 pour C14, -0.047267 pour C25 et -0.116495 pour C1, -0.16199 pour C3 , -0.1187 pour C5, -0.170336 pour N21, -0.07980 pour C6. À partir de ces résultats, il a été confirmé qu'il contribue fortement au don d'électrons aux atomes souhaités de la surface métallique et les composés BTh et BDh étudiés ont de nombreux sites actifs pour l'adsorption à la surface de l'acier doux. Ces résultats concordent bien avec l'efficacité d'inhibition expérimentale.

Chapitre IV : Études électrochimiques : Évaluation de l'efficacité anticorrosive

Tableau. IV.9. Charges de Mulliken, NBO et les indices de Fukui de BT

Atome	NBO	f^{k-}	f^{k+}	f^{k0}	Mulliken	f^{k-}	f^{k+}	f^{k0}
C 1	-0,22413	-0,02376	-0,02483	-0,024295	-0,142454	-0,02195	-0,044067	-0,0330085
C 2	-0,1937	-0,03666	-0,01313	-0,024895	-0,849147	-0,014207	-0,014921	-0,014564
C 3	-0,04483	-0,0544	-0,03036	-0,04238	1,377592	-0,106996	-0,065062	-0,086029
C 4	-0,19751	-0,03034	-0,01756	-0,02395	-0,896891	0,020198	0,012576	0,016387
C 5	-0,198	-0,02776	-0,02059	-0,024175	-0,182004	-0,057442	-0,045479	-0,0514605
C 6	0,10838	-0,06972	-0,01955	-0,044635	-0,128736	-0,048121	0,064893	0,056507
H 7	0,22382	-0,01463	-0,00984	-0,012235	0,230354	-0,023891	-0,014936	-0,0194135
H 8	0,22145	-0,01466	-0,00857	-0,011615	0,235038	-0,025956	-0,014002	-0,019979
H 9	0,22135	-0,01428	-0,00826	-0,01127	0,233973	-0,025189	-0,014169	-0,019679
H 10	0,22498	-0,0156	-0,00914	-0,01237	0,222923	-0,024019	-0,014964	-0,0194915
C 11	-0,06334	-0,0543	-0,02745	-0,040875	1,126785	-0,050494	-0,046911	-0,0487025
C 12	-0,18847	-0,03655	-0,01356	-0,025055	-0,632347	0,000309	-0,010995	-0,005343
C 13	-0,19241	-0,02985	-0,01844	-0,024145	-1,027035	0,010714	0,006073	0,0083935
C 14	-0,22409	-0,02391	-0,02409	-0,024	-0,152346	-0,036987	-0,04229	-0,0396385
H 15	0,22137	-0,01455	-0,00801	-0,01128	0,23084	-0,025513	-0,013268	-0,0193905
C16	-0,19886	-0,02786	-0,01947	-0,023665	0,059879	-0,089156	-0,046009	-0,0675825
H 17	0,22149	-0,01437	-0,00789	-0,01113	0,233348	-0,024899	-0,013616	-0,0192575
C 18	0,10862	-0,06931	-0,01995	-0,04463	-0,118182	0,04537	0,050212	0,047791
H 19	0,22378	-0,01451	-0,00795	-0,01123	0,228075	-0,023603	-0,013891	-0,018747
H 20	0,22513	-0,01575	-0,00906	-0,012405	0,223356	-0,024185	-0,014792	-0,0194885
N 21	-0,46264	-0,03723	-0,05656	-0,046895	-0,055817	-0,071433	-0,082363	-0,076898
N 22	-0,46316	-0,0381	-0,06019	-0,049145	-0,053724	-0,072541	-0,087094	-0,0798175
C 23	0,12066	-0,03988	-0,08828	-0,06408	-0,294046	-0,029172	-0,038384	-0,033778
H 24	0,18121	-0,01623	-0,0161	-0,016165	0,21537	-0,024902	-0,027218	-0,02606
C 25	0,12114	-0,0395	-0,09292	-0,06621	-0,313602	-0,047267	-0,039568	-0,0434175
H 26	0,18144	-0,0164	-0,01682	-0,01661	0,215793	-0,025353	-0,028486	-0,0269195
C 27	-0,17274	-0,00292	-0,00045	-0,001685	0,433479	-0,019912	-0,024414	-0,022163
C 28	-0,24098	-0,00568	-0,0048	-0,00524	-1,28284	0,004881	0,023654	0,0142675
C 29	-0,34148	-0,01262	-0,01762	-0,01512	-0,1801	-0,017287	-0,022446	-0,0198665
H 30	0,24075	-0,00493	-0,00727	-0,0061	0,25649	-0,00782	-0,011991	-0,0099055
H 31	0,24584	-0,00486	-0,00732	-0,00609	0,271856	-0,007885	-0,011519	-0,009702
C 32	-0,17272	-0,00331	-0,00028	-0,001795	0,352748	-0,038194	-0,01826	-0,028227
C 33	-0,24107	-0,00571	-0,00461	-0,00516	-1,296565	0,007478	0,022634	0,015056
C 34	-0,3415	-0,01306	-0,01661	-0,014835	-0,170566	-0,018978	-0,02191	-0,020444
H 35	0,24069	-0,00502	-0,00691	-0,005965	0,256211	-0,007951	-0,011357	-0,009654
H 36	0,24585	-0,00496	-0,00695	-0,005955	0,272016	-0,008069	-0,010943	-0,009506
S 37	0,34021	-0,03674	-0,05639	-0,046565	-0,228892	-0,031895	-0,047941	-0,039918
S 38	0,34017	-0,03597	-0,05934	-0,047655	-0,230433	-0,03138	-0,050525	-0,0409525
C 39	-0,29845	-0,03165	-0,06928	-0,050465	0,489806	-0,042081	-0,087546	-0,0648135
C 40	-0,2984	-0,03083	-0,07281	-0,05182	0,502131	-0,038535	-0,093391	-0,065963
H 41	0,2501	-0,00573	-0,01069	-0,00821	0,283858	-0,010771	-0,018097	-0,014434
H 42	0,25006	-0,00588	-0,01013	-0,008005	0,283807	-0,011158	-0,017217	-0,0141875

Chapitre IV : Études électrochimiques : Évaluation de l'efficacité anticorrosive

Tableau. IV.10. Charges de Mulliken, NBO et les indices de Fukui de BFu

Atome	NBO	f^{k-}	f^{k+}	f^{k0}	Mulliken	f^{k-}	f^{k+}	f^{k0}
C 1	-0,26275	-0,07878	-0,00065	-0,039715	-0,17501	-0,116495	-0,001208	-0,0588515
C 2	-0,18252	-0,01503	-0,00247	-0,00875	-0,996849	0,029741	0,002388	0,0160645
C 3	-0,108	-0,14207	0,00261	-0,06973	1,694533	-0,161999	-0,013317	-0,087658
C 4	-0,1825	-0,01518	-0,00239	-0,008785	-1,033862	0,032254	0,003263	0,0177585
C 5	-0,26279	-0,07823	-0,00066	-0,039445	-0,105451	-0,1187	-0,000943	-0,0598215
C 6	0,15704	-0,04321	-0,00268	-0,022945	-0,233658	0,079806	2E-05	0,039913
H 7	0,21712	-0,02417	-0,00077	-0,01247	0,216584	-0,040515	-0,001128	-0,0208215
H 8	0,2164	-0,02202	-0,00059	-0,011305	0,226802	-0,035614	-0,001302	-0,018458
H 9	0,21643	-0,02206	-0,00062	-0,01134	0,226375	-0,035432	-0,001321	-0,0183765
H 10	0,2171	-0,02415	-0,00078	-0,012465	0,216691	-0,040487	-0,001136	-0,0208115
C 11	-0,05847	0,0024	-0,0113	-0,00445	0,76622	-0,052289	-0,005509	-0,028899
C 12	-0,19531	-0,03747	-0,00202	-0,019745	-0,762428	0,007145	0,002675	0,00491
C 13	-0,1947	-0,04114	-0,00238	-0,02176	-0,749793	-0,01296	-0,00676	-0,00986
C 14	-0,21304	-0,01408	-0,0083	-0,01119	0,059707	-0,044502	-0,006098	-0,0253
H 15	0,2186	-0,01174	-0,00262	-0,00718	0,225136	-0,022554	-0,003836	-0,013195
C 16	-0,22867	-0,01164	-0,00681	-0,009225	-0,225652	-0,026638	-0,010016	-0,018327
H 17	0,21883	-0,0119	-0,00266	-0,00728	0,222702	-0,02303	-0,003854	-0,013442
C18	0,10548	-0,05831	0,00599	-0,02616	0,218291	-0,008202	0,018419	0,0051085
H 19	0,22317	-0,01315	-0,00308	-0,008115	0,222285	-0,019457	-0,00488	-0,0121685
H 20	0,22238	-0,01262	-0,00271	-0,007665	0,239907	-0,019952	-0,00466	-0,012306
N 21	-0,79881	-0,19616	-0,00198	-0,09907	-0,893132	-0,170336	-0,002239	-0,0862875
N 22	0,40001	-0,02373	-0,00047	-0,0121	0,387175	-0,040818	-0,000712	-0,020765
C 23	0,40004	-0,02373	-0,00047	-0,0121	0,387096	-0,040824	-0,000706	-0,020765
H 24	-0,45976	-0,0248	-0,04234	-0,03357	0,094979	-0,05295	-0,054596	-0,053773
C 25	0,32578	-0,02447	0,00229	-0,01109	0,446142	-0,012053	-0,030393	-0,021223
H 26	-0,24818	0,00378	-0,00673	-0,001475	1,113912	-0,003902	-0,142211	-0,0730565
C 27	0,43965	-0,00166	-0,1867	-0,09418	-0,916479	-0,022768	-0,064095	-0,0434315
C 28	0,6862	-0,00414	-0,07975	-0,041945	0,083021	0,011621	0,029716	0,0206685
O 29	-0,32107	-0,0009	-0,026	-0,01345	0,141363	-0,003772	-0,09481	-0,049291
C 30	0,38708	-0,00182	-0,15656	-0,07919	0,598225	0,002231	-0,043401	-0,020585
H 31	0,25077	-0,00145	-0,03497	-0,01821	0,261191	-0,001782	-0,052378	-0,02708
C 32	-0,67619	-0,00339	-0,18608	-0,094735	-0,578783	-0,004549	-0,21197	-0,1082595
H 33	-0,65774	-0,00143	-0,04146	-0,021445	-0,40038	-0,001048	-0,05318	-0,027114
H 34	0,51803	-0,00159	-0,0156	-0,008595	0,397673	-0,002028	-0,01679	-0,009409
C 35	-0,50796	-0,00189	-0,07348	-0,037685	-0,404651	-0,00403	-0,107664	-0,055847
C 36	-0,65645	-0,00104	-0,00014	-0,00059	-1,375746	0,001099	0,03763	0,0193645
O 37	0,24444	-0,00732	-0,0541	-0,006365	0,293471	-0,010096	-0,007189	-0,0086425
C 38	0,23301	-0,00707	-0,00738	-0,007225	0,274917	-0,010335	-0,012586	-0,0114605
H 39	0,2283	-0,00087	-0,01006	-0,005465	0,263729	-0,002693	-0,012898	-0,0077955
C 40	-0,63234	0,00033	0,01437	0,00735	-1,231464	0,00162	-0,000955	0,0003325
H 41	0,24114	-0,00075	-0,03858	-0,019665	0,267667	-0,000953	-0,045157	-0,023055
H 42	0,23906	-0,00062	-0,01907	-0,009845	0,268994	-0,000824	-0,028823	-0,0148235
H 43	0,24118	-0,00074	-0,03853	-0,019635	0,26855	-0,000933	-0,045392	-0,0231625

Chapitre IV : Études électrochimiques : Évaluation de l'efficacité anticorrosive

Tableau. IV.11. Charges de Mulliken, NBO et les indices de Fukui de BDh

Atome	NBO	f^{k-}	f^{k+}	f^{k0}	Mulliken	f^{k-}	f^{k+}	f^{k0}
C 1	-0,26275	-0,07878	-0,00065	-0,039715	-0,17501	-0,016495	-0,001208	-0,0588515
C 2	-0,18252	-0,01503	-0,00247	-0,00875	-0,996849	0,029741	0,002388	0,0160645
C 3	-0,108	-0,14207	0,00261	-0,06973	1,694533	-0,161999	-0,013317	-0,087658
C 4	-0,1825	-0,01518	-0,00239	-0,008785	-1,033862	0,032254	0,003263	0,0177585
C 5	-0,26279	-0,07823	-0,00066	-0,039445	-0,105451	-0,01187	-0,000943	-0,0598215
C 6	0,15704	-0,04321	-0,00268	-0,022945	-0,233658	0,079806	2E-05	0,039913
H 7	0,21712	-0,02417	-0,00077	-0,01247	0,216584	-0,040515	-0,001128	-0,0208215
H 8	0,2164	-0,02202	-0,00059	-0,011305	0,226802	-0,035614	-0,001302	-0,018458
H 9	0,21643	-0,02206	-0,00062	-0,01134	0,226375	-0,035432	-0,001321	-0,0183765
H 10	0,2171	-0,02415	-0,00078	-0,012465	0,216691	-0,040487	-0,001136	-0,0208115
C 11	-0,05847	0,0024	-0,0113	-0,00445	0,76622	-0,052289	-0,005509	-0,028899
C 12	-0,19531	-0,03747	-0,00202	-0,019745	-0,762428	0,007145	0,002675	0,00491
C 13	-0,1947	-0,04114	-0,00238	-0,02176	-0,749793	-0,01296	-0,00676	-0,00986
C 14	-0,21304	-0,01408	-0,0083	-0,01119	0,059707	-0,044502	-0,006098	-0,0253
H 15	0,2186	-0,01174	-0,00262	-0,00718	0,225136	-0,022554	-0,003836	-0,013195
C 16	-0,22867	-0,01164	-0,00681	-0,009225	-0,225652	-0,026638	-0,010016	-0,018327
H 17	0,21883	-0,0119	-0,00266	-0,00728	0,222702	-0,02303	-0,003854	-0,013442
C 18	0,10548	-0,05831	0,00599	-0,02616	0,218291	-0,008202	0,018419	0,0051085
H 19	0,22317	-0,01315	-0,00308	-0,008115	0,222285	-0,019457	-0,00488	-0,0121685
H 20	0,22238	-0,01262	-0,00271	-0,007665	0,239907	-0,019952	-0,00466	-0,012306
N 21	-0,79881	-0,19616	-0,00198	-0,09907	-0,893132	-0,170336	-0,002239	-0,0862875
H 22	0,40001	-0,02373	-0,00047	-0,0121	0,387175	-0,040818	-0,000712	-0,020765
H 23	0,40004	-0,02373	-0,00047	-0,0121	0,387096	-0,040824	-0,000706	-0,020765
N 24	-0,45976	-0,0248	-0,04234	-0,03357	0,094979	-0,05295	-0,054596	-0,053773
C 25	0,32578	-0,02447	0,00229	-0,01109	0,446142	-0,012053	-0,030393	-0,021223
C 26	-0,24818	0,00378	-0,00673	-0,001475	1,113912	-0,003902	-0,142211	-0,0730565
C 27	0,43965	-0,00166	-0,1867	-0,09418	-0,916479	-0,022768	-0,064095	-0,0434315
C 28	0,6862	-0,00414	-0,07975	-0,041945	0,083021	0,011621	0,029716	0,0206685
C 29	-0,32107	-0,0009	-0,026	-0,01345	0,141363	-0,003772	-0,09481	-0,049291
C 30	0,38708	-0,00182	-0,15656	-0,07919	0,598225	0,002231	-0,043401	-0,020585
H 31	0,25077	-0,00145	-0,03497	-0,01821	0,261191	-0,001782	-0,052378	-0,02708
O 32	-0,67619	-0,00339	-0,18608	-0,094735	-0,578783	-0,004549	-0,21197	-0,1082595
O 33	-0,65774	-0,00143	-0,04146	-0,021445	-0,40038	-0,001048	-0,05318	-0,027114
H 34	0,51803	-0,00159	-0,0156	-0,008595	0,397673	-0,002028	-0,01679	-0,009409
O 35	-0,50796	-0,00189	-0,07348	-0,037685	-0,404651	-0,00403	-0,107664	-0,055847
C 36	-0,65645	-0,00104	-0,00014	-0,00059	-1,375746	0,001099	0,03763	0,0193645
H 37	0,24444	-0,00732	-0,00541	-0,006365	0,293471	-0,010096	-0,007189	-0,0086425
H 38	0,23301	-0,00707	-0,00738	-0,007225	0,274917	-0,010335	-0,012586	-0,0114605
H 39	0,2283	-0,00087	-0,01006	-0,005465	0,263729	-0,002693	-0,012898	-0,0077955
C 40	-0,63234	0,00033	0,01437	0,00735	-1,231464	0,00162	-0,000955	0,0003325
H 41	0,24114	-0,00075	-0,03858	-0,019665	0,267667	-0,000953	-0,045157	-0,023055
H 42	0,23906	-0,00062	-0,01907	-0,009845	0,268994	-0,000824	-0,028823	-0,0148235
H 43	0,24118	-0,00074	-0,03853	-0,019635	0,26855	-0,000933	-0,045392	-0,0231625

IV.3.7. Simulations de la dynamique moléculaire

Les simulations de la dynamique moléculaire (MDS) ont été effectuées d'une part pour déterminer le mode et la configuration d'adsorption des molécules inhibitrices sur la surface du métal, et d'autre part pour calculer les énergies d'adsorption et d'interaction entre les inhibiteurs et le fer. L'adsorption des molécules BTh, BFu et BDh sur la surface du fer est étudiée en effectuant des simulations de dynamique moléculaire à l'aide du logiciel Materials Studio 7.0 [46]. Nous choisissons la surface Fe (1 1 0) comme la surface la plus stable pour simuler le processus d'adsorption [47]. La boîte de simulation utilisée pour réaliser les MDS a les dimensions de (17.20 Å × 22.93 Å × 22.93 Å) avec des conditions aux limites périodiques dans les trois directions la dalle de fer, la dalle d'eau comprenant les composés étudiés et un film sous vide sont impliqués dans le boîtier de simulation. La surface de Fe (110) et les géométries moléculaires des inhibiteurs étudiés dans l'état gazeux ont été d'abord optimisées à l'énergie minimale. Les simulations de dynamique moléculaire ont été effectuées à 298 K, ensemble NVT, avec un pas de temps de 0,1 fs et une période de simulation de 50 ps en utilisant le champ de force COMPASS (Condensed Phase Optimized Molecular Potentials for Atomistic Simulation Studies). L'énergie d'interaction ($E_{interaction}$) entre les molécules d'inhibiteurs et l'interface Fe (110) a été calculée selon l'équation suivante :

$$E_{interaction} = E_{Total} - (E_{Fe+H2O} + E_{inhibiteur}) \quad (IV.17)$$

Où : E_{total} : L'énergie totale du système de simulation. E_{Fe+H2O} L'énergie de la surface du fer et des molécules H2O ensemble. $E_{inhibiteur}$: L'énergie de la molécule inhibitrice libre. L'énergie de liaison ($E_{binding}$) est la valeur négative de $E_{interaction}$:

$$E_{binding} = -E_{interaction} \quad (IV.18)$$

La dynamique moléculaire (MDS) a été réalisée pour mieux comprendre les interactions entre les inhibiteurs et la surface en acier au carbone et aussi, pour estimer la configuration la plus favorable de l'inhibiteur sur la surface en acier. **La figure IV.20**, montre les configurations d'adsorption obtenues pour les inhibiteurs étudiés sur les surfaces de Fer (110). Ces configurations d'adsorption indiquent qu'il y a des fortes interactions entre les molécules inhibitrices étudiées et les atomes de fer. On peut dire que l'adsorption sur la surface métallique est effectuée par les hétéroatomes tels que le soufre, l'azote, l'oxygène et les cycles aromatiques des molécules inhibitrices avec la surface du fer (sous couche d), ce qui conduit à la formation des liaisons de coordination (interactions chimiques) [48].

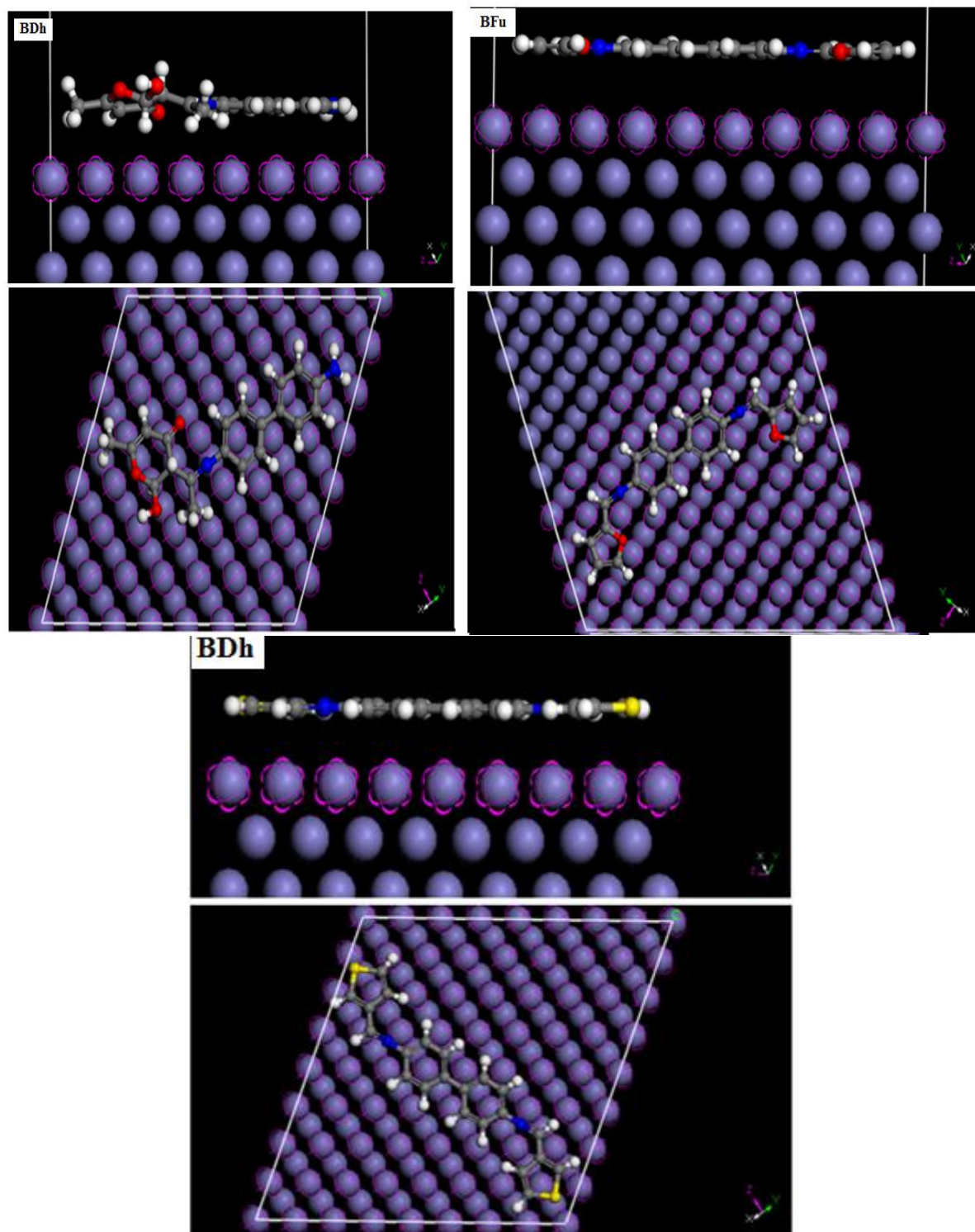


Figure IV.20. Configurations finales des molécules inhibitrices BDh, BFu, et BTh adsorbées sur la surface de Fe (110)

Les valeurs de l'énergie totale, l'énergie d'interaction et de l'énergie de liaison des inhibiteurs étudiés sont calculées et résumées dans le **Tableau IV.12.**

Chapitre IV : Études électrochimiques : Évaluation de l'efficacité anticorrosive

Les énergies d'interaction calculées entre la surface de l'acier au carbone et les molécules BTh, BFu et BDh égale à $-192,988 \text{ kJ mol}^{-1}$; $-191,821 \text{ kJ mol}^{-1}$ et $-184,861 \text{ kJ mol}^{-1}$ respectivement. Les valeurs négatives élevées d'énergie d'interaction ($\Delta E_{\text{interaction}}$) montrent que les inhibiteurs s'adsorbent spontanément et fortement sur la surface de l'acier. Les valeurs plus élevée de l'énergie de liaison des inhibiteurs suggèrent également un système d'adsorption plus stable avec une efficacité d'inhibitrice plus élevée [49]. En outre, une comparaison entre les valeurs calculées d' E_{binding} implique que l'adsorption de BT ($E_{\text{binding}} = 192,988 \text{ kJ mol}^{-1}$) se produit plus efficacement que BDh ($E_{\text{binding}} = 184,861 \text{ kJ mol}^{-1}$). Donc, BTh peut mieux protéger la surface de l'acier au carbone contre la corrosion, La surface en fer peut être protégée par la formation d'une couche inhibitrice qui limite l'attaque d'une solution agressive. L'efficacité inhibitrice des inhibiteurs suit l'ordre de BTh > BFu > BDh >. Ces résultats sont en bon accord avec les résultats expérimentaux.

Tableau IV.12. Les énergies totales d'interactions et de liaison calculées entre les inhibiteurs étudiés et la surface de Fe (110).

Systems	Énergie totale (kJ mol^{-1})	$E_{\text{Interaction}}$ (kJ mol^{-1})	E_{binding} (kJ mol^{-1})
Fe + BTh	-73,86424878	-192,98884646	192,98884646
Fe + BFu	-88,59232293	-191,82156266	191,82156266
Fe + BDh	-178,31686280	-184,86135453	184,86135453

IV.4. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons utilisé des techniques de mesures gravimétriques et électrochimiques pour examiner l'effet de l'inhibition de la corrosion de l'acier doux XC48 dans le milieu d'acide 1M HCl lors de l'addition de composés bases de schiff .

Les résultats obtenus par les méthodes de gravimétrie et de polarisation ont été confirmés par les mesures électrochimiques d'impédance.

Ces résultats montrent que l'addition des composés étudiés en milieu 1M HCl ralentit le processus de la corrosion de l'acier doux, et cela s'est traduit par une augmentation de l'efficacité inhibitrice.

La variation de C/θ en fonction de la concentration (C) de nos inhibiteurs indique que leur adsorption à la surface métallique s'effectue selon le modèle de l'isotherme de Langmuir.

Les valeurs très négatives de $\Delta G^{\circ}_{\text{ads}}$ indiquent que l'adsorption de ces inhibiteurs se fait spontanément sur la surface de l'acier selon un mécanisme typique de la chimisorption .

Chapitre IV : Études électrochimiques : Évaluation de l'efficacité anticorrosive

Les techniques expérimentales et les calculs théoriques montrent que l'efficacité inhibitrice des molécules étudiées suit la séquence suivante : **BTh > BFu > BDh**

Les calculs de chimie quantique sont en très bon accord et confirment les résultats expérimentaux

.

Références bibliographiques

- [1] M.A. Hegazy, M. Abdallah, M.K. Awad, M. Rezk. *Corr. Sci.* 81 (2014) 54-64.
- [2] R. Solmaz., *Corr. Sci.* 79 (2014). 169-178.
- [3] S. Şafak, B. Duran, A. Yurt, G. Türkoğlu, *Corr. Sci.* 54 (2012) 251–259.
- [4] F. Bentiss, M. Lagrenee, M. Traisnel, J.C. Hornez, . *Corr. Sci.* 41 (1999) 789–803.
- [5] S. Yesudass, L.O. Olasunkanmi, I. Bahadur, M.M. Kabanda, I.B. Obot, E.E. Ebenso. *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.* 64 (2016) 252-268.
- [6] S.B. Aoun, . *RSC Adv.* 7 (2017) 36688-36696.
- [7] V. Bransoi ; M. Baibarac ; F. Brancoi.. *Int. Cong. Chem. Engi. Romania.* 215 (2001).
- [8] E .Kamis; F. Bellucci ; R. M. Latanision ; E. S. H. El-Ashry. *Corrosion.*, 47 (1991) 677.
- [9] W. Durnie, R.D. Marco, A. Jefferson ; B. Kinsella., *J. Elect. Chem. Soc.*, 146 (1999) 1751.
- [10] I. Ahmad, M.A. Quraishi., *Corr. Sci.* 51(2009) 2006-2013.
- [11] F. Bentiss, M. Lebrini, M. Lagrenee., *Corr. Sci.* 4 (2005)2915-2931.
- [12] C. Cao, , *Corr. Sci.* 38(1996)2073–2082.
- [13] P. Raja, M. Sethuraman, *Materials Letters* 62 (2008) 1602–1604.
- [14] U.J. Naik, P.C. Jha, M.Y. Lone, R.R. Shah, N.K. Shah, *J. Mol. Str.*1125 (2016) 63-72.
- [15] Xiaohong He, Junwei Mao, Qi Ma, Yongming Tang, *J. Mol. Liq.* 269 (2018) 260–268.
- [16] Nor Zakiah Nor Hashima, El Hassane Anouarb, Karimah Kassimc, Hamizah Mohd Zakic, Abdulrahman Alharthib, Zaidi Embong., *Appl. Sur. Sci.* 476 (2019) 861–877.
- [17] M.J. Frisch, G.W. Trucks, H.B. Schlegel, G.E. Scuseria, M.A. Robb, J.R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G.A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H.P. Hratchian, A.F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J.L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J.A. Montgomery Jr., J.E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J.J. Heyd, E. Brothers, K.N. Kudin, V.N. Staroverov, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J.C. Burant, S.S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J.M. Millam, M. Klene, J.E. Knox, J.B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R.E. Stratmann, O. Yazyev, A.J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J.W. Ochterski, R.L. Martin, K. Morokuma, V.G. Zakrzewski, G.A. Voth, P. Salvador, J.J. Dannenberg, S. Dapprich, A.D. Daniels, O. Farkas, J.B. Foresman, J.V. Ortiz, J. Cioslowski, D.J. Fox, *Gaussian 09, Revision A.02, Gaussian, Inc., Wallingford, CT, 2009.*
- [18] R. Dennington, T.A. Keith, J.M. Millam, *GaussView 5.0.8, Shawnee Mission, KS: Semichem Inc., 2009.*
- [19] K. Fukui, T. Yonezawa, H. Shingu, *J. Chem. Phys.* 20 (1952) 722.

- [20] N. Hackerman, E. Jr. Snavely, J. Elec.chem. Soc. 113 (1966) 677.
- [21] H. Tian, W. Li, K. Cao, B. Hou, Corr. Sci. 73 (2013) 281–291.
- [22] M. Messali, M. Larouj, H. Lgaz, N. Rezki, F.F. Al-Blewi, M.R. Aouad, A. Chaouiki, R. Salghi, Ill-Min Chung, J. Mol. Str. 1168 (2018) 39-48.
- [23] H.H. Zhang, Y. Chen, J. Mol. Str. 1177 (2019) 90-100.
- [24] Hasan R. Obayes, Ahmed A. Al-Amiery, Ghadah H. Alwan, Thamer Adnan Abdullah, Abdul Amir H. Kadhum b, Abu Bakar Mohamad., J. Mol. Str. 1138 (2017) 27-34.
- [25] T. Arslan, F. Kandemirli, E.E. Ebenso, I. Love, H. Alemu, Corr. Sci. 51 (2009) 35–47.
- [26] L. Herrag, B. Hammouti, S. Elkadiri, A. Aouniti, C. Jama, H. Vezin, F. Bentiss, Corr. Sci. 52 (2010) 3042–3051.
- [27] D. Zhang, Z. An, Q. Pan, L. Gao, G. Zhou, Corr. Sci. 48 (2006) 1437–1448.
- [28] J. Fang, J. Li, Comp. Theo. Chem. 593 (2002) 179- 185.
- [29] G. Bereket, E. Hür, C. Öğretir., Comp. Theo. Chem. 578 (2002) 79- 88.
- [30] PrajilaM., Abraham Joseph., J. Mol. Liq. 241 (2017) 1–8.
- [31] L.O. Olasunkanmi, I.B. Obot, M.M. Kabanda, E.E. Ebenso, J. Phys. Chem. C. 119 (2015)16004–16019.
- [32] I.B. Obot, D.D. Macdonald, Z.M. Gasem, Corr. Sci. 99 (2015) 1–30.
- [34] Z. El Adnani, M. Mcharfi, M. Sfaira, M. Benzakour, A.T. Benjelloun, M. EbnTouhami, Corr. Sci. 65 (2014) 236–243.
- [35] I. Lukovits, E. Lalman, F. Zucchi, Corr. Sci. 57 (2001)3.
- [36] Zhe Zhang1, Le Ruan, Xiaodong Huang, Yuzeng Lyu, Shuhua Zhang, Wei Shang, Xiuying Li1, Ling Wu., Int. J. Elect. Chem. Sci., 12 (2017) 576 – 592.
- [37] E. Scrocco, J. Tomasi, Adv. Quantum. Chem. 11 (1979) 115.
- [38] F. J. Luque, J. M. Lopez, M. Orozco., Theo. Chem. Acc. 103 (2000) 343.
- [39] I.B. Obot, Z. Gasem, Corr. Sci. 83 (2014) 359–366.
- [40] K. Ramya, R. Mohan, A. Joseph, J. Taiwan. Inst. Chem. 45 (2014) 3021–3032.
- [41] H. Zhao, X. Zhang, J.Lin, H. Hud, L.Qianshu., Corr. Sci. 83 (2014) 261–271.
- [42] Z. El Adnani, M. Mcharfi, M. Sfaira, M. Benzakour, A. Benjelloun, M. EbnTouhami, Corr. Sci. 68 (2013) 223–230.
- [43] A.O. Yüce, B.D. Mert, G. Kardaş, B. Yazici, Corr. Sci. 83 (2014) 310.
- [44] R. G. Parr, W. Wang, Density Theory for atoms and Molecules, Oxford University Press: Oxford, (1989).
- [45] W. T. Yang, W. J. Mortier., J. Am. Chem. Soc. 108(1986) 5708.
- [46] Materials Studio 7.0, Accelrys Inc., San Diego, CA, 2013
- [47] S. Satoh, H. Fujimoto, H. Kobayashi, J. Phys. Chem. B 110 (2006) 4846.

Références Bibliographiques

[48] N. Chafai, S. Chafaa, K. Benbouguerra, D. Daoud, A. Hellal, M. Mehri., J .Taiwan. Inst. Chem. E, 70 (2017) 331–344.

[49] M. Messali, M. Larouj, H. Lgaz, N. Rezki, F.F. Al-Blewi, M.R. Aouad, A. Chaouiki, R. Salghi, Ill-Min Chung., J. Mol. Str. 1168 (2018) 39-48.

Conclusion Générale et Perspectives

Conclusion Générale et Perspectives

Conclusion Générale et Perspectives

Dans ce travail, quatre nouveaux bases de Schiff hétérocycliques: N, N' bis (1,2 biphenylethanone) benzidine (**BB**), 3-[(Z)-N(4'-aminobiphenyl-4yl)ethanimidoyl]-2-hydroxy-6-methyl-4H-pyran-4-one (**BDh**), (E,E)-N,N'-biphenyl-4-4' diylbis [1-(thiophen-3-yl) methanimine] (**BTh**) et (E,E)-N,N'-biphenyl-4-4' diylbis[1-(furan-2-yl) methanimine] (**BFu**), ont été synthétisés par des méthodes simples avec de bons rendements et caractérisés par les méthodes spectroscopiques usuelles UV-visible, IR, RNM ^1H , RNM ^{13}C et DRX.

Les complexes des métaux de transition à savoir : le Cuivre (II), le Cobalt (II) et le Nickel (II) pour le ligand **BB**, ont été également synthétisés et caractérisés par les méthodes spectroscopiques : IR et UV-Visible. Les complexes synthétisés sont solides, stables à l'air et à la température ambiante et ayant des points de fusion élevés.

L'étude de l'inhibition de la corrosion d'un acier XC48 par BDh, BTh, BFu en milieu agressif qui est l'acide chlorhydrique 1M a été faite par différentes méthodes : la gravimétrie, les courbes de polarisation, la spectroscopie d'impédance électrochimique et le traitement de surface par microscopie électronique à balayage (MEB).

Une corrélation entre l'efficacité inhibitrice et la structure moléculaire des inhibiteurs étudiés a été établie par la méthode DFT. La géométrie des inhibiteurs a été entièrement optimisée en utilisant la méthode DFT (Density Functional Theory). Les indices chimiques quantiques à savoir : l'énergie de l'orbitale moléculaire la plus haute occupée (E_{HOMO}), l'énergie de l'orbitale moléculaire inoccupée (E_{LUMO}), le gap ($\Delta E = E_{\text{LUMO}} - E_{\text{HOMO}}$), le moment dipolaire (μ), la dureté (η), la mollesse (σ) et la fraction d'électrons transférés (ΔN) des inhibiteurs sont calculées.

Cette étude a conduit aux résultats suivants :

- Les courbes de polarisation cathodiques et anodiques montrent que l'addition des inhibiteurs entraîne une diminution des densités de courant cathodiques et anodiques. Ces résultats montrent que les composés BDh, BTh et BFu sont des inhibiteurs mixtes et l'efficacité inhibitrice augmente avec la concentration en inhibiteur et atteint 86,45% pour BDh, 86,51% pour BFu et 91,82% pour BTh.
- Les diagrammes d'impédance électrochimique confirment que la protection contre la corrosion est due aux molécules adsorbées à la surface, L'adsorption des inhibiteurs sur la

Conclusion Générale et Perspectives

surface de l'acier XC48 en milieu acide obéi l'isotherme de Langmuir, les données thermodynamiques du processus d'adsorption (ΔG et K_{ads}) qui ont été calculées à partir des isothermes d'adsorption montrent une chimisorption sur la surface du métal.

- L'examen de la morphologie de la surface de l'acier XC48 par la microscopie électronique à balayage (MEB) en absence et en présence des inhibiteurs montrent la formation d'une couche protectrice stable et insoluble qui limite la vitesse de corrosion à la surface du métal
- La simulation dynamique moléculaire (MDS) et les paramètres de la chimie quantique, E_{HOMO} et E_{LUMO} , le gap ($\Delta E = E_{LUMO} - E_{HOMO}$), l'électronégativité absolue (χ), les charges de Mulliken, la dureté absolue (η) et la mollesse (ζ) sont en très bon accord et confirment les résultats expérimentaux de l'étude du pouvoir anticorrosive.

Comme perspective, nous envisageons de faire les travaux suivants :

- L'étude du pouvoir inhibiteur de ces composés dans d'autres milieux agressifs et alcalins.
- Synthèse des complexes des métaux de transitions, tels que le Cuivre, le Cobalt, le Nickel, et en particulier les lanthanides et les actinides et étude leurs activités biologiques.
- Évaluer les activités biologiques, notamment l'étude de l'activité antibactérienne, antioxydante et antifongique des molécules synthétisées et leurs complexes métalliques.

Annexe 1 : Chapitre II

Tableau II.1. Propriétés physicochimiques des réactifs

Réactif	Formule brute	Masse molaire (g/mol)	État physique	Point de fusion (°C)	Source
Benzidine	C ₁₂ H ₁₂ N ₂	184.2371	Solide	127	Fluka
Benzyle	C ₂₆ H ₂₀ O ₂	222,373	Solide	92,5	synthétisé
2-Furaldehyde	C ₅ H ₄ O ₂	96.0841	Solide	-36.5	Sigma-Aldrich
3-Thiophène carboxaldehyde	C ₅ H ₄ OS	112.15	Solide	-30	Sigma-Aldrich
Acide déhydroacétique	C ₈ H ₈ O ₄	168.146	Solide	109	Fluka

Annexe 1 : Chapitre III

Tableau III.1. Coordonnées atomiques et paramètres de déplacement atomique isotropiques (Å²) de la molécule C₄₀ H₂₈ N₂ O₂

atomes	X	Y	Z	U(eq)
O1	0.1968(1)	-0.1697(2)	0.3805(1)	0.063(1)
N1	0.1735(2)	0.1169(2)	0.3220(1)	0.048(1)
C1	0.4348(2)	0.0325(4)	0.5691(1)	0.073(1)
C2	0.3808(2)	0.1270(3)	0.5318(1)	0.071(1)
C3	0.3088(2)	0.0978(3)	0.4762(1)	0.056(1)
C4	0.2916(2)	-0.0256(2)	0.4569(1)	0.041(1)
C5	0.2125(2)	-0.0607(3)	0.3984(1)	0.045(1)
C6	0.1443(2)	0.0410(2)	0.3609(1)	0.042(1)
C7	0.2700(2)	0.1053(2)	0.3061(1)	0.042(1)
C8	0.3316(2)	0.2100(2)	0.3109(1)	0.050(1)
C9	0.4214(2)	0.2076(2)	0.2902(1)	0.050(1)
C10	0.4522(2)	0.1008(2)	0.2619(1)	0.042(1)
C11	0.3890(2)	-0.0036(2)	0.2569(1)	0.047(1)
C12	0.2997(2)	-0.0020(2)	0.2788(1)	0.049(1)
C13	0.3475(2)	-0.1193(3)	0.4951(1)	0.059(1)
C(14)	0.4185(2)	-0.0895(4)	0.5508(2)	0.071(1)
C15	0.0400(2)	0.0501(2)	0.3721(1)	0.043(1)
C16	0.0050(2)	-0.0313(2)	0.4130(1)	0.059(1)
C17	-0.0932(3)	-0.0211(3)	0.4223(2)	0.071(1)
C18	-0.1572(2)	0.0700(3)	0.3913(2)	0.070(1)
C19	-0.1239(2)	0.1518(3)	0.3508(1)	0.072(1)
C20	-0.0264(2)	0.1418(3)	0.3412(1)	0.059(1)

Tableau III.2. Positions des atomes d'hydrogène avec leur facteur de température isotrope de la molécule $C_{40}H_{28}N_2O_2$.

atomes	X	Y	Z	U(iso)
H1	0.4828	0.0523	0.6072	0.087
H9	0.3930	0.2104	0.5442	0.085
H2	0.2715	0.1615	0.4514	0.067
H5	0.3121	0.2835	0.3284	0.060
H6	0.4626	0.2788	0.2952	0.060
H8	0.4071	-0.0766	0.2382	0.056
H7	0.2593	-0.0738	0.2753	0.058
H3	0.3366	-0.2028	0.4827	0.071
H4	0.4556	-0.1527	0.5762	0.085
H14	0.0483	-0.0938	0.4346	0.070
H13	-0.1156	-0.0769	0.4498	0.085
H12	-0.2234	0.0768	0.3976	0.084
H11	-0.1674	0.02145	0.3298	0.087
H10	-0.0049	0.1976	0.3133	0.071

Tableau III.3. Paramètres d'agitation thermique anisotrope (Å) de la molécule $C_{40}H_{28}N_2O_2$

	U ¹¹	U ²²	U ³³	U ²³	U ¹³	U ¹²
O1	0.062(1)	0.053(1)	0.073(1)	-0.006(1)	0.016(1)	0.006(1)
N1	0.042(2)	0.060(1)	0.043(1)	0.004(1)	0.011(1)	0.008(1)
C1	0.050(2)	0.115(2)	0.047(2)	0.002(2)	0.00(2)	-0.001(2)
C2	0.066(2)	0.078(2)	0.062(2)	-0.011(2)	0.002(2)	0.003(2)
C3	0.052(2)	0.063(2)	0.046(2)	-0.006(1)	-0.001(2)	0.011(1)
C4	0.032(2)	0.052(2)	0.041(2)	0.004(2)	0.010(1)	0.009(1)
C5	0.041(2)	0.046(2)	0.053(2)	-0.001(2)	0.018(2)	0.007(1)
C6	0.038(2)	0.048(2)	0.040(2)	-0.08(1)	0.007(1)	0.006(1)
C7	0.038(2)	0.052(2)	0.037(2)	0.003(1)	0.007(1)	0.006(1)
C8	0.057(2)	0.048(2)	0.047(2)	.00(1)	0.014(2)	0.009(2)
C9	53(2)	51(2)	47(2)	-2(1)	15(1)	-0.005(1)
C10	0.042(2)	0.050(2)	0.032(1)	0.00(1)	0.006(1)	0.002(1)
C11	0.046(2)	0.051(2)	0.044(2)	-0.06(2)	0.013(2)	0.001(2)
C12	0.047(2)	0.050(2)	0.049(2)	-0.002(1)	11(2)	-0.004(2)
C13	0.049(2)	0.064(2)	0.064(2)	0.011(2)	0.012(2)	0.007(2)
C14	0.054(2)	0.093(3)	0.059(2)	0.023(2)	0.002(2)	0.011(2)
C15	0.036(2)	0.051(2)	0.040(1)	0.0-10(2)	0.04(1)	0.006(1)
C16	0.049(2)	0.061(2)	0.069(2)	0.000(2)	22(2)	0.007(1)
C17	0.049(2)	0.061(2)	0.069(2)	0.000(2)	22(2)	0.007(2)
C18	0.043(2)	0.095(2)	0.075(2)	-0.032(2)	0.018(2)	0.001(2)
C(19)	0.055(2)	0.097(2)	0.063(2)	-0.05(2)	0.010(2)	0.025(2)
C(20)	0.048(2)	0.081(2)	0.050(2)	0.001(2)	0.015(2)	0.015(2)

Tableau III.4. Longueurs de liaison (Å) de la molécule $C_{40}H_{28}N_2O_2$ obtenus par DRX

Longueurs de liaison (Å)			
O1—C5	1.224(3)	C10—C11	1.388(3)
N1—C6	1.279(3)	C10—C10i	1.483(5)
N1—C7	1.417(3)	C11—C12	1.383(3)
C1—C14	1.360(4)	C11—H8	0.9300
C1—C2	1.377(4)	C12—H7	0.9300
C1—H1	0.9300	C13—C14	1.369(4)
C2—C3	1.372(4)	C13—H3	0.9300
C2—H9	0.9300	C14—H4	0.9300
C3—C4	1.380(3)	C15—C20	1.380(3)
C3—H2	0.9300	C15—C16	1.383(3)
C4—C13	1.389(3)	C16—C17	1.380(4)
C4—C5	1.479(3)	C16—H14	0.9300
C5—C6	1.517(3)	C17—C18	1.360(4)
C6—C15	1.476(3)	C17—H13	0.9300
C7—C8	1.377(3)	C18—C19	1.369(4)
C7—C12	1.382(3)	C18—H12	0.9300
C8—C9	1.376(3)	C19—C20	1.374(4)
C8—H5	0.9300	C19—H11	0.9300
C9—C10	1.393(3)	C20—H10	0.9300
C9—H6	0.9300		

Tableau III.5. Angles de valence (°) de la molécule $C_{40}H_{28}N_2O_2$ obtenus par DRX

Angles de valence (degrés)					
C6-N1-C7	122.1(2)	C12-C7-N1	122.7(2)	C13-C14-H4	120.0
C14-C1-C2	120.6(3)	C9-C8-C7	121.1(2)	C20-C15-C16	117.8(2)
C14-C1-H1	119.7	C9-C8-H5	119.4	C20-C15-C6	120.0(2)
C2-C1-H1	119.7	C7-C8-H5	119.5	C16-C15-C6	122.2(2)
C3-C2-C1	119.7(3)	C8-C9-C10	121.5(2)	C17-C16-C15	120.9(3)
C3-C2-H9	120.1	C8-C9-H6	119.3	C17-C16-H14	119.5
C1-C2-H9	120.1	C10-C9-H6	119.2	C15-C16-H14	119.6
C2-C3-C4	120.4(3)	C11-C10-C9	116.8(2)	C18-C17-C16	120.3(3)
C2-C3-H2	119.8	C11-C10-C10	122.33(15)	C18-C17-H13	119.8
C4-C3-H2	119.8	C9-C10-C10	120.87(16)	C16-C17-H13	120.0
C3-C4-C13	118.9(2)	C12-C11-C10	121.7(2)	C17-C18-C19	119.6(3)
C3-C4-C5	121.8(2)	C12-C11-H8	119.1	C17-C18-H12	120.3
C13-C4-C5	119.3(2)	C10-C11-H8	119.1	C19-C18-H12	120.1
O1-C5-C4	122.5(2)	C7-C12-C11	120.5(2)	C18-C19-C20	120.4(3)
O1-C5-C6	118.5(2)	C7-C12-H7	119.7	C18-C19-H11	119.8
C4-C5-C6	118.9(2)	C11-C12-H7	119.7	C20-C19-H11	119.8
N1-C6-C15	120.4(2)	C14-C13-C4	120.4(3)	C19-C20-C15	121.0(3)
N1-C6-C5	123.4(2)	C14-C13-H3	119.8	C19-C20-H10	119.5
C15-C6-C5	116.1(2)	C4-C13-H3	119.8	C15-C20-H10	119.5
C8-C7-C12	118.3(2)	C1-C14-C13	120.0(3)		
C8-C7-N1	118.5(2)	C1-C14-H4	120.0		

Tableau III.6. Coordonnées atomiques et paramètres de déplacement atomique isotropiques (\AA^2) de la molécule $\text{C}_{20}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_3$

Atomes	X	Y	Z	U _{éq}
O1	0.7485(1)	0.9219(2)	0.3552(1)	0.038(1)
O2	0.8186(1)	0.6223(3)	0.4174(1)	0.057(1)
O3	0.5674(1)	1.0786(3)	0.4667(1)	0.041(1)
N1	0.6386(1)	0.7402(3)	0.5441(1)	0.033(1)
N2	0.6386(1)	0.7402(3)	0.5441(1)	0.033(1)
C1	0.6960(2)	1.2462(4)	0.2837(1)	0.048(1)
C2	0.6867(1)	1.1104(3)	0.3411(1)	0.032(1)
C3	0.6258(1)	1.1603(3)	0.3773(1)	0.032(1)
C4	0.6254(1)	1.0222(3)	0.4339(1)	0.030(1)
C5	0.6932(1)	0.8260(3)	0.4510(1)	0.028(1)
C6	0.6991(1)	0.6869(3)	0.5089(1)	0.029(1)
C7	0.6338(1)	0.6385(3)	0.6053(1)	0.031(1)
C8	0.5871(2)	0.4270(3)	0.6066(1)	0.038(1)
C9	0.5694(2)	0.3548(3)	0.6650(1)	0.036(1)
C10	0.5968(1)	0.4913(3)	0.7233(1)	0.027(1)
C11	0.5668(1)	0.4279(3)	0.7829(1)	0.029(1)
C14	0.4986(2)	0.3241(4)	0.8939(1)	0.041(1)
C15	0.4648(2)	0.2763(4)	0.9480(1)	0.043(1)
C16	0.7568(1)	0.7772(3)	0.4105(1)	0.034(1)
C17	0.6667(1)	0.7713(3)	0.6630(1)	0.035(1)
C18	0.6489(1)	0.6978(3)	0.7214(1)	0.00033(1)
C19	0.5163(2)	0.2283(4)	0.7873(1)	0.060(1)
C20	0.4828(2)	0.1772(4)	0.8415(1)	0.054(1)
C21	0.7709(1)	0.4889(4)	0.5316(1)	0.039(1)
C13A	0.5778(3)	0.4839(7)	0.0032(1)	9.009(2)
C12A	0.6087(3)	0.5360(7)	0.8462(2)	0.00031(1)
C12B	0.5583(4)	0.6071(7)	0.8269(2)	0.037(1)
C13B	0.5214(4)	0.5636(7)	0.8800(2)	0.039(1)

Tableau III.7. Positions des atomes d'hydrogène avec leur facteur de température isotrope de la molécule $C_{20}H_{18}N_2O_3$

Atomes	x	y	z	U(iso)
H(1)	0.7665	1.2905	0.2918	0.072
H(2)	0.4773	0.3837	0.9840	0.051
H(3)	0.6544	1.3867	0.2781	0.072
H(4)	0.7014	0.9132	0.6627	0.041
H(5)	0.5671	0.3317	0.5677	0.045
H(6)	0.5379	0.2087	0.6656	0.043
H(7)	0.5034	0.1191	0.7516	0.072
H(10)	0.4292	0.1361	0.9489	0.051
H(11)	0.4479	0.0354	0.8416	0.065
H(12)	0.6727	0.7897	0.7608	0.040
H(13)	0.8399	0.5454	0.5405	0.059
H(13A)	0.6096	0.5552	0.9430	0.038
H(12A)	0.6601	0.6489	0.8512	0.037
H(12B)	0.5784	0.7608	0.8201	0.044
H(13B)	0.5111	0.6880	0.9069	0.047
H(14)	0.7631	0.4219	0.5726	0.059
H(15)	0.7566	0.3696	0.4965	0.059
H(16)	0.5819	1.2903	0.3651	0.039
H(17)	0.6732	1.1515	0.2429	0.072

Tableau III.8. Paramètres d'agitation thermique anisotrope (Å) des différents atomes de la molécule $C_{20}H_{18}N_2O_3$

	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{23}	U^{13}	U^{12}
O(1)	0.043(1)	0.040(1)	0.040(1)	0(1)	0.024(1)	0.004(1)
O2	0.061(1)	0.049(1)	0.078(1)	0.013(1)	0.048(1)	0.024(1)
O3	0.045(1)	0.045(1)	0.043(1)	0.013(1)	0.028(1)	0.020(1)
N1	0.036(1)	0.036(1)	0.029(1)	0.004(1)	0.013(1)	0.009(1)
N2	0.042(2)	0.060(1)	0.043(1)	0.004(1)	0.011(1)	0.008(1)
C1	0.065(1)	0.048(1)	0.037(1)	0.005(1)	0.024(1)	0.003(1)
C2	0.033(1)	0.035(1)	0.028(1)	-0.004(1)	0.012(1)	-0.003(1)
C3	0.032(1)	0.037(1)	0.029(1)	0.001(1)	0.011(1)	0.007(1)
C4	0.028(1)	0.034(1)	0.029(1)	-0.001(1)	0.012(1)	0.004(1)
C5	0.026(1)	0.031(1)	0.028(1)	-0.004(1)	0.011(1)	0.002(1)
C6	0.025(1)	0.031(1)	0.029(1)	-0.004(1)	0.007(1)	0.0.3(1)
C7	0.033(1)	0.033(1)	0.028(1)	0.003(1)	0.011(1)	0.008(1)
C8	0.051(1)	0.031(1)	0.031(1)	-0.005(1)	0.014(1)	0.002(1)
C9	0.048(1)	0.026(1)	0.033(1)	-0.004(1)	0.014(1)	-0.003(1)
C10	0.028(1)	0.027(1)	0.026(1)	0.001(1)	0.006(1)	0.003(1)
C11	0.030(1)	0.028(1)	0.027(1)	-0.01(1)	0.007(1)	-0.001(1)
C14	0.047(1)	0.043(1)	0.036(1)	-0.005(1)	0.018(1)	-0.015(1)
C15	0.056(1)	0.047(1)	0.033(1)	-9(1)	0.024(1)	-0.026(1)
C16	0.034(1)	0.032(1)	0.041(1)	-0.002(1)	0.021(1)	0.003(1)
C17	0.037(1)	0.035(1)	0.030(1)	0.002(1)	0.008(1)	-0.004(1)
C18	0.037(1)	0.035(1)	0.026(1)	-0.001(1)	0.006(1)	-0.006(1)
C19	0.0101(2)	0.046(1)	0.043(1)	-0.016(1)	0.036(1)	-0.036(1)
C20	0.082(2)	0.042(1)	0.045(1)	-0.06(1)	0.029(1)	-0.030(1)
C21	0.034(1)	0.040(1)	0.044(1)	0.003(1)	0.012(1)	0.012(1)
C13A	0.035(2)	0.031(2)	0.030(2)	-0.007(1)	0.012(1)	-0.007(2)
C12A	0.033(2)	0.028(2)	0.034(2)	-0.005(1)	0.012(2)	-0.007(1)
C12B	0.050(2)	0.029(2)	0.033(2)	-0.003(2)	0.016(2)	-0.010(2)
C13B	0.053(2)	0.034(2)	0.033(2)	-0.005(2)	0.018(2)	-0.007(2)

Tableau III.9. Distances interatomiques (Å) dans la structure du composé $C_{20}H_{18}N_2O_3$

Distance interatomiques(Å)			
O1—C2	1.359(2)	C8—H5	0.9500
O1—C16	1.402(2)	C9—C10	1.403(2)
O2—C16	1.216(2)	C9—H6	0.9500
O3—C4	1.258(2)	C10—C18	1.399(2)
N1—C6	1.320(2)	C10—C11	1.482(2)
N1—C7	1.432(2)	C11—C19	1.364(3)
C1—C2	1.475(3)	C11—C12B	1.413(4)
C1—H3	0.9800	C11—C12A	1.419(4)
C1—H17	0.9800	C14—C20	1.350(3)
C1—H1	0.9800	C14—C15	1.385(3)
C2—C3	1.336(2)	C14—C13A	1.410(4)
C3—C4	1.431(2)	C14—C13B	1.462(4)
C3—H16	0.9500	C15—H10	0.9500
C4—C5	1.445(2)	C15—H2	0.9500
C5—C6	1.435(2)	C17—C18	1.391(2)
C5—C16	1.436(2)	C17—H4	0.9500
C6—C21	1.493(2)	C18—H12	0.9500
C7—C17	1.384(2)	C19—C20	1.390(3)
C7—C8	1.384(3)	C19—H7	0.9500
C8—C9	1.387(3)	C20—H11	0.9500
C21—H14	0.9800	C13A—H13A	0.9500
C21—H13	0.9800	C12A—H12A	0.9500
C21—H15	0.9800	C12B—C13B	1.387(5)
C13A—C12A	1.378(5)	C12B—H12B	0.9500
C13B—H13B	0.9500		

Tableau III.10. Angles de liaison (°) dans la structure du composé $C_{20}H_{18}N_2O_3$

Angles (degrés)					
C2-O1-C16	122.48(13)	N1-C6-C21	118.79(16)	C15-C14-C13A	120.0(2)
C6-N1-C7	128.63(15)	C5-C6-C21	123.40(15)	C20-C14-C13B	114.5(2)
C2-C1-H3	109.5	C17-C7-C8	119.75(16)	C15-C14-C13B	120.1(2)
C2-C1-H17	109.5	C17-C7-N1	117.73(16)	C14-C15-H10	120.0
H3-C1-H17	109.5	C8-C7-N1	122.06(16)	C14-C15-H2	120.0
C2-C1-H1	109.5	C7-C8-C9	119.68(17)	H10-C15-H2	120.0
H3-C1-H1	109.5	C7-C8-H5	120.2	O2-C16-O1	113.97(16)
H17-C1-H1	109.5	C9-C8-H5	120.2	O2-C16-C5	128.24(18)
C3-C2-O1	121.39(16)	C8-C9-C10	121.95(17)	O1-C16-C5	117.79(15)
C3-C2-C1	125.75(18)	C8-C9-H6	119.0	C7-C17-C18	120.24(17)
O1-C2-C1	112.86(16)	C10-C9-H6	119.0	C7-C17-H4	119.9
C2-C3-C4	121.42(16)	C18-C10-C9	116.86(15)	C18-C17-H4	119.9
C2-C3-H16	119.3	C18-C10-C11	121.26(15)	C17-C18-C10	121.32(16)
C4-C3-H16	119.3	C9-C10-C11	121.78(15)	C17-C18-H12	119.3
O3-C4-C3	118.81(16)	C19-C11-C12B	114.7(2)	C10-C18-H12	119.3
O3-C4-C5	123.38(16)	C19-C11-C12A	112.1(2)	C11-C19-C20	123.07(19)
C3-C4-C5	117.80(15)	C19-C11-C10	123.45(16)	C11-C19-H7	118.5
C6-C5-C16	120.63(15)	C12B-C11-C10	118.4(2)	C20-C19-H7	118.5
C6-C5-C4	120.31(14)	C12A-C11-C10	122.7(2)	C14-C20-C19	121.64(19)
C16-C5-C4	119.03(15)	C20-C14-C15	122.22(19)	C14-C20-H11	119.2
N1-C6-C5	117.80(15)	C20-C14-C13A	114.6(2)	C19-C20-H11	119.2
C6-C21-H14	109.5	C6-C21-H13	109.5	H14-C21-H13	109.5
C6-C21-H15	109.5	H14-C21-H15	109.5	H13-C21-H15	109.5
C12A-C13A-C14	119.6(3)	C12A-C13A-H13A	120.2	C14-C13A-H13A	120.2
C13A-C12A-C11	122.7(3)	C13A-C12A-H12A	118.6	C11-C12A-H12A	118.6
C13B-C12B-C11	121.4(3)	C13B-C12B-H12B	119.3	C11-C12B-H12B	119.3
C12B-C13B-C14	119.3(3)	C12B-C13B-H13B	120.4	C14-C13B-H3B	120.4

Annexe 1 : Chapitre IV
Tableau IV.1 .Charges de Mulliken et indices de Fukui de BTh

Atome	Charge 0	Charge -1	Charge +1	f^-	f^+	f_0
C 1	-0,142454	-0,186521	-0,120504	-0,02195	-0,044067	-0,0330085
C 2	-0,849147	-0,864068	-0,83494	-0,014207	-0,014921	-0,014564
C 3	1,377592	1,31253	1,484588	-0,106996	-0,065062	-0,086029
C 4	-0,896891	-0,884315	-0,917089	0,020198	0,012576	0,016387
C 5	-0,182004	-0,227483	-0,124562	-0,057442	-0,045479	-0,0514605
C 6	-0,128736	-0,063843	-0,176857	0,048121	0,064893	0,056507
H 7	0,230354	0,215418	0,254245	-0,023891	-0,014936	-0,0194135
H 8	0,235038	0,221036	0,260994	-0,025956	-0,014002	-0,019979
H 9	0,233973	0,219804	0,259162	-0,025189	-0,014169	-0,019679
H 10	0,222923	0,207959	0,246942	-0,024019	-0,014964	-0,0194915
C 11	1,126785	1,079874	1,177279	-0,050494	-0,046911	-0,0487025
C 12	-0,632347	-0,643342	-0,632656	0,000309	-0,010995	-0,005343
C 13	-1,027035	-1,020962	-1,037749	0,010714	0,006073	0,0083935
C 14	-0,152346	-0,194636	-0,115359	-0,036987	-0,04229	-0,0396385
H 15	0,23084	0,217572	0,256353	-0,025513	-0,013268	-0,0193905
C 16	0,059879	0,01387	0,149035	-0,089156	-0,046009	-0,0675825
H 17	0,233348	0,219732	0,258247	-0,024899	-0,013616	-0,0192575
C 18	-0,118182	-0,06797	-0,163552	0,04537	0,050212	0,047791
H 19	0,228075	0,214184	0,251678	-0,023603	-0,013891	-0,018747
H 20	0,223356	0,208564	0,247541	-0,024185	-0,014792	-0,0194885
N 21	-0,055817	-0,13818	0,015616	-0,071433	-0,082363	-0,076898
N 22	-0,053724	-0,140818	0,018817	-0,072541	-0,087094	-0,0798175
C 23	-0,294046	-0,33243	-0,264874	-0,029172	-0,038384	-0,033778
H 24	0,21537	0,188152	0,240272	-0,024902	-0,027218	-0,02606
C 25	-0,313602	-0,35317	-0,266335	-0,047267	-0,039568	-0,0434175
H 26	0,215793	0,187307	0,241146	-0,025353	-0,028486	-0,0269195
C 27	0,433479	0,409065	0,453391	-0,019912	-0,024414	-0,022163
C 28	-1,28284	-1,259186	-1,287721	0,004881	0,023654	0,0142675
C 29	-0,1801	-0,202546	-0,162813	-0,017287	-0,022446	-0,0198665
H 30	0,25649	0,244499	0,26431	-0,00782	-0,011991	-0,0099055
H 31	0,271856	0,260337	0,279741	-0,007885	-0,011519	-0,009702
C 32	0,352748	0,334488	0,390942	-0,038194	-0,01826	-0,028227
C 33	-1,296565	-1,273931	-1,304043	0,007478	0,022634	0,015056
C34	-0,170566	-0,192476	-0,151588	-0,018978	-0,02191	-0,020444
H 35	0,256211	0,244854	0,264162	-0,007951	-0,011357	-0,009654
H 36	0,272016	0,261073	0,280085	-0,008069	-0,010943	-0,009506
S 37	-0,228892	-0,276833	-0,196997	-0,031895	-0,047941	-0,039918
S 38	-0,230433	-0,280958	-0,199053	-0,03138	-0,050525	-0,0409525
C 39	0,489806	0,40226	0,531887	-0,042081	-0,087546	-0,0648135
C 40	0,502131	0,40874	0,540666	-0,038535	-0,093391	-0,065963
H 41	0,283858	0,265761	0,294629	-0,010771	-0,018097	-0,014434
H 42	0,283807	0,26659	0,294965	-0,011158	-0,017217	-0,0141875

Tableau IV.2.Charges NBO et indices de Fukui de BTh

atome	Charge0	charge-1	charge+1	f^-	f^+	f^0
C 1	-0,22413	-0,24896	-0,20037	-0,02376	-0,02483	-0,024295
C 2	-0,1937	-0,20683	-0,15704	-0,03666	-0,01313	-0,024895
C 3	-0,04483	-0,07519	0,00957	-0,0544	-0,03036	-0,04238
C 4	-0,19751	-0,21507	-0,16717	-0,03034	-0,01756	-0,02395
C 5	-0,198	-0,21859	-0,17024	-0,02776	-0,02059	-0,024175
C 6	0,10838	0,08883	0,1781	-0,06972	-0,01955	-0,044635
H 7	0,22382	0,21398	0,23845	-0,01463	-0,00984	-0,012235
H 8	0,22145	0,21288	0,23611	-0,01466	-0,00857	-0,011615
H 9	0,22135	0,21309	0,23563	-0,01428	-0,00826	-0,01127
H 10	0,22498	0,21584	0,24058	-0,0156	-0,00914	-0,01237
C 11	-0,06334	-0,09079	-0,00904	-0,0543	-0,02745	-0,040875
C 12	-0,18847	-0,20203	-0,15192	-0,03655	-0,01356	-0,025055
C 13	-0,19241	-0,21085	-0,16256	-0,02985	-0,01844	-0,024145
C 14	-0,22409	-0,24818	-0,20018	-0,02391	-0,02409	-0,024
H 15	0,22137	0,21336	0,23592	-0,01455	-0,00801	-0,01128
C 16	-0,19886	-0,21833	-0,171	-0,02786	-0,01947	-0,023665
H 17	0,22149	0,2136	0,23586	-0,01437	-0,00789	-0,01113
C 18	0,10862	0,08867	0,17793	-0,06931	-0,01995	-0,04463
H 19	0,22378	0,21583	0,23829	-0,01451	-0,00795	-0,01123
H 20	0,22513	0,21607	0,24088	-0,01575	-0,00906	-0,012405
N 21	-0,46264	-0,5192	-0,42541	-0,03723	-0,05656	-0,046895
N 22	-0,46316	-0,52335	-0,42506	-0,0381	-0,06019	-0,049145
C 23	0,12066	0,03238	0,16054	-0,03988	-0,08828	-0,06408
H 24	0,18121	0,16511	0,19744	-0,01623	-0,0161	-0,016165
C 25	0,12114	0,02822	0,16064	-0,0395	-0,09292	-0,06621
H 26	0,18144	0,16462	0,19784	-0,0164	-0,01682	-0,01661
C 27	-0,17274	-0,17319	-0,16982	-0,00292	-0,00045	-0,001685
C 28	-0,24098	-0,24578	-0,2353	-0,00568	-0,0048	-0,00524
C 29	-0,34148	-0,3591	-0,32886	-0,01262	-0,01762	-0,01512
H 30	0,24075	0,23348	0,24568	-0,00493	-0,00727	-0,0061
H 31	0,24584	0,23852	0,2507	-0,00486	-0,00732	-0,00609
C 32	-0,17272	-0,173	-0,16941	-0,00331	-0,00028	-0,001795
C 33	-0,24107	-0,24568	-0,23536	-0,00571	-0,00461	-0,00516
C34	-0,3415	-0,35811	-0,32844	-0,01306	-0,01661	-0,014835
H 35	0,24069	0,23378	0,24571	-0,00502	-0,00691	-0,005965
H 36	0,24585	0,2389	0,25081	-0,00496	-0,00695	-0,005955
S 37	0,34021	0,28382	0,37695	-0,03674	-0,05639	-0,046565
S 38	0,34017	0,28083	0,37614	-0,03597	-0,05934	-0,047655
C 39	-0,29845	-0,36773	-0,2668	-0,03165	-0,06928	-0,050465
C 40	-0,2984	-0,37121	-0,26757	-0,03083	-0,07281	-0,05182
H 41	0,2501	0,23941	0,25583	-0,00573	-0,01069	-0,00821
H 42	0,25006	0,23993	0,25594	-0,00588	-0,01013	-0,008005

Tableau IV.3 . Charges de Mulliken et indices de Fukui de BFu

Atome	Charge 0	Charge -1	Charge +1	f-	f+	f0
1 C	0,079207	0,010643	0,132799	-0,053592	-0,068564	0,061078
2 C	-0,995583	-0,996759	-1,001897	0,006314	-0,001176	-0,002569
3 C	1,438788	1,378431	1,529385	-0,090597	-0,060357	0,075477
4 C	-0,934741	-0,936901	-0,930469	-0,004272	-0,00216	0,003216
5 C	-0,222604	-0,246848	-0,198442	-0,024162	-0,024244	0,024203
6 C	-0,220273	-0,163732	-0,253892	0,033619	0,056541	-0,04508
7 H	0,230494	0,215829	0,253105	-0,022611	-0,014665	0,018638
8 H	0,233243	0,219099	0,257719	-0,024476	-0,014144	0,01931
9 H	0,236264	0,221904	0,260017	-0,023753	-0,01436	0,0190565
10 H	0,223459	0,208231	0,246443	-0,022984	-0,015228	0,019106
11 C	1,438757	1,3784	1,529352	-0,090595	-0,060357	0,075476
12 C	-0,934734	-0,936895	-0,930461	-0,004273	-0,002161	0,003217
13 C	-0,995578	-0,996752	-1,001894	0,006316	-0,001174	-0,002571
14 C	-0,222606	-0,246845	-0,198445	-0,024161	-0,024239	0,0242
15 H	0,236264	0,221904	0,260017	-0,023753	-0,01436	0,0190565
16 C	0,079245	0,010685	0,132838	-0,053593	-0,06856	0,0610765
17 H	0,233243	0,219099	0,257719	-0,024476	-0,014144	0,01931
18 C	-0,220288	-0,163753	-0,253908	0,03362	0,056535	-0,0450775
19 H	0,22346	0,208233	0,246443	-0,022983	-0,015227	0,019105
20 H	0,230495	0,21583	0,253106	-0,022611	-0,014665	0,018638
21 N	-0,102978	-0,189	-0,034579	-0,068399	-0,086022	0,0772105
22 N	-0,102987	-0,189016	-0,034587	-0,0684	-0,086029	0,0772145
23 C	-0,389619	-0,420389	-0,390721	0,001102	-0,03077	0,014834
24 H	0,227775	0,199693	0,251911	-0,024136	-0,028082	0,026109
25 C	-0,389498	-0,420278	-0,390587	0,001089	-0,03078	0,0148455
26 H	0,227774	0,199689	0,251909	-0,024135	-0,028085	0,02611
27 C	-0,023468	-0,030894	0,019454	-0,042922	-0,007426	0,025174
28 C	0,176204	0,114248	0,217005	-0,040801	-0,061956	0,0513785
29 O	-0,34217	-0,365875	-0,325198	-0,016972	-0,023705	0,0203385
30 C	-0,436323	-0,440529	-0,423862	-0,012461	-0,004206	0,0083335
31 H	0,267439	0,247904	0,281204	-0,013765	-0,019535	0,01665
32 C	0,02511	-0,024504	0,056076	-0,030966	-0,049614	0,04029
33 H	0,257365	0,242898	0,26886	-0,011495	-0,014467	0,012981
34 H	0,272399	0,256553	0,285071	-0,012672	-0,015846	0,014259
35 C	-0,02356	-0,030981	0,019347	-0,042907	-0,007421	0,025164
36 C	0,176195	0,114233	0,216997	-0,040802	-0,061962	0,051382
37 O	-0,342169	-0,365875	-0,325196	-0,016973	-0,023706	0,0203395
38 C	-0,436314	-0,44052	-0,423853	-0,012461	-0,004206	0,0083335
39 H	0,267439	0,247902	0,281204	-0,013765	-0,019537	0,016651
40 C	0,025112	-0,024507	0,056079	-0,030967	-0,049619	0,040293
41 H	0,257364	0,242897	0,26886	-0,011496	-0,014467	0,0129815
42 H	0,272399	0,256551	0,285071	-0,012672	-0,015848	0,01426

Tableau IV.4 . Charges NBO et indices de Fukui de BFu

Atome	Charge 0	Charge -1	Charge +1	f-	f+	f0
C 1	-0,22421	-0,1152	-0,09396	-0,13025	0,10901	-0,01062
C 2	-0,18825	-0,09886	-0,05746	-0,13079	0,08939	-0,0207
C 3	-0,06235	-0,0237	0,04408	-0,10643	0,03865	-0,03389
C 4	-0,19241	-0,09796	-0,06848	-0,12393	0,09445	-0,01474
C 5	-0,19677	-0,10357	-0,07534	-0,12143	0,0932	-0,014115
C 6	0,10671	0,06566	0,13999	-0,03328	-0,04105	-0,037165
H 7	0,22368	0,10695	0,11854	0,10514	-0,11673	-0,005795
H 8	0,22164	0,1066	0,117	0,10464	-0,11504	-0,0052
H 9	0,22162	0,1064	0,11709	0,10453	-0,11522	-0,005345
H 10	0,22543	0,10779	0,11976	0,10567	-0,11764	-0,005985
C 11	-0,04411	-0,01475	0,0535	-0,09761	0,02936	-0,034125
C 12	-0,19708	-0,10032	-0,07085	-0,12623	0,09676	-0,014735
C 13	-0,19299	-0,10128	-0,05987	-0,13312	0,09171	-0,020705
C 14	-0,19639	-0,10338	-0,07514	-0,12125	0,09301	-0,01412
H 15	0,2216	0,10639	0,11708	0,10452	-0,11521	-0,005345
C 16	-0,22388	-0,11505	-0,0938	-0,13008	0,10883	-0,010625
H 17	0,22162	0,10659	0,11698	0,10464	-0,11503	-0,005195
C18	0,10676	0,06568	0,14	-0,03324	-0,04108	-0,03716
H 19	0,22539	0,10777	0,11974	0,10565	-0,11762	-0,005985
H 20	0,22363	0,10698	0,11852	0,10511	-0,11665	-0,00577
N 21	-0,45724	-0,23196	-0,17672	-0,28052	0,22528	-0,02762
N 22	-0,45731	-0,23201	-0,17674	-0,28057	0,2253	-0,027635
C 23	0,06813	0,07066	0,06427	0,00386	0,00253	0,003195
H 24	0,1938	0,08578	0,10545	0,08835	-0,10802	-0,009835
C 25	0,06811	0,07066	0,06425	0,00386	0,00255	0,003205
H 26	0,19378	0,08577	0,10544	0,08834	-0,10801	-0,009835
C 27	0,21359	0,09502	0,11709	0,0965	-0,11857	-0,011035
C 28	-0,2306	-0,09339	-0,07338	-0,15722	0,13721	-0,010005
O 29	-0,47449	-0,237	-0,23579	-0,2387	0,23749	-0,000605
C 30	-0,30175	-0,17338	-0,14991	-0,15184	0,12837	-0,011735
H 31	0,24528	0,11533	0,12569	0,11959	-0,12995	-0,00518
C 32	0,13349	0,08846	0,11811	0,01538	-0,04503	-0,014825
H 33	0,24463	0,11822	0,12611	0,11852	-0,12641	-0,003945
H 34	0,22541	0,10591	0,11541	0,11	-0,1195	-0,00475
C 35	0,21358	0,09501	0,11708	0,0965	-0,11857	-0,011035
C 36	-0,2306	-0,09339	-0,07338	-0,15722	0,13721	-0,010005
O 37	-0,47449	-0,237	-0,23579	-0,2387	0,23749	-0,000605
C 38	-0,30175	-0,17338	-0,14991	-0,15184	0,12837	-0,011735
H 39	0,24528	0,11533	0,12569	0,11959	-0,12995	-0,00518
C 40	0,13349	0,08846	0,11811	0,01538	-0,04503	-0,014825
H 41	0,24463	0,11822	0,12611	0,11852	-0,12641	-0,003945
H 42	0,22541	0,10591	0,11541	0,11	-0,1195	-0,00475

Tableau IV.5. Charges de Mulliken et indices de Fukui de BDh

Atome	Charge 0	Charge -1	Charge +1	<i>f</i> -	<i>f</i> +	<i>f</i> 0
C 1	-0,17501	-0,176218	-0,058515	-0,116495	-0,001208	-0,0588515
C 2	-0,996849	-0,994461	-1,02659	0,029741	0,002388	0,0160645
C 3	1,694533	1,681216	1,856532	-0,161999	-0,013317	-0,087658
C 4	-1,033862	-1,030599	-1,066116	0,032254	0,003263	0,0177585
C 5	-0,105451	-0,106394	0,013249	-0,1187	-0,000943	-0,0598215
C 6	-0,233658	-0,233638	-0,313464	0,079806	2E-05	0,039913
H 7	0,216584	0,215456	0,257099	-0,040515	-0,001128	-0,0208215
H 8	0,226802	0,2255	0,262416	-0,035614	-0,001302	-0,018458
H 9	0,226375	0,225054	0,261807	-0,035432	-0,001321	-0,0183765
H 10	0,216691	0,215555	0,257178	-0,040487	-0,001136	-0,0208115
C 11	0,76622	0,760711	0,818509	-0,052289	-0,005509	-0,028899
C 12	-0,762428	-0,759753	-0,769573	0,007145	0,002675	0,00491
C 13	-0,749793	-0,756553	-0,736833	-0,01296	-0,00676	-0,00986
C 14	0,059707	0,053609	0,104209	-0,044502	-0,006098	-0,0253
H 15	0,225136	0,2213	0,24769	-0,022554	-0,003836	-0,013195
C 16	-0,225652	-0,235668	-0,199014	-0,026638	-0,010016	-0,018327
H 17	0,222702	0,218848	0,245732	-0,02303	-0,003854	-0,013442
C 18	0,218291	0,23671	0,226493	-0,008202	0,018419	0,0051085
H 19	0,222285	0,217405	0,241742	-0,019457	-0,00488	-0,0121685
H 20	0,239907	0,235247	0,259859	-0,019952	-0,00466	-0,012306
N 21	-0,893132	-0,895371	-0,722796	-0,170336	-0,002239	-0,0862875
H 22	0,387175	0,386463	0,427993	-0,040818	-0,000712	-0,020765
H 23	0,387096	0,38639	0,42792	-0,040824	-0,000706	-0,020765
N 24	0,094979	0,040383	0,147929	-0,05295	-0,054596	-0,053773
C 25	0,446142	0,415749	0,458195	-0,012053	-0,030393	-0,021223
C 26	1,113912	0,971701	1,117814	-0,003902	-0,142211	-0,0730565
C 27	-0,916479	-0,980574	-0,893711	-0,022768	-0,064095	-0,0434315
C 28	0,083021	0,112737	0,0714	0,011621	0,029716	0,0206685
C 29	0,141363	0,046553	0,145135	-0,003772	-0,09481	-0,049291
C 30	0,598225	0,554824	0,595994	0,002231	-0,043401	-0,020585
H 31	0,261191	0,208813	0,262973	-0,001782	-0,052378	-0,02708
O 32	-0,578783	-0,790753	-0,574234	-0,004549	-0,21197	-0,1082595
O 33	-0,40038	-0,45356	-0,399332	-0,001048	-0,05318	-0,027114
H 34	0,397673	0,380883	0,399701	-0,002028	-0,01679	-0,009409
O 35	-0,404651	-0,512315	-0,400621	-0,00403	-0,107664	-0,055847
C 36	-1,375746	-1,338116	-1,376845	0,001099	0,03763	0,0193645
H 37	0,293471	0,286282	0,303567	-0,010096	-0,007189	-0,0086425
H 38	0,274917	0,262331	0,285252	-0,010335	-0,012586	-0,0114605
H 39	0,263729	0,250831	0,266422	-0,002693	-0,012898	-0,0077955
C 40	-1,231464	-1,232419	-1,233084	0,00162	-0,000955	0,0003325
H 41	0,267667	0,22251	0,26862	-0,000953	-0,045157	-0,023055
H 42	0,268994	0,240171	0,269818	-0,000824	-0,028823	-0,0148235
H 43	0,26855	0,223158	0,269483	-0,000933	-0,045392	-0,0231625

Tableau IV.6. Charges NBO et indices de Fukui de BDh

Atome	Charge 0	Charge -1	Charge +1	f^-	f^+	f^0
C 1	-0,26275	-0,2634	-0,18397	-0,07878	-0,00065	-0,039715
C 2	-0,18252	-0,18499	-0,16749	-0,01503	-0,00247	-0,00875
C 3	-0,108	-0,10539	0,03407	-0,14207	0,00261	-0,06973
C 4	-0,1825	-0,18489	-0,16732	-0,01518	-0,00239	-0,008785
C 5	-0,26279	-0,26345	-0,18456	-0,07823	-0,00066	-0,039445
C 6	0,15704	0,15436	0,20025	-0,04321	-0,00268	-0,022945
H 7	0,21712	0,21635	0,24129	-0,02417	-0,00077	-0,01247
H 8	0,2164	0,21581	0,23842	-0,02202	-0,00059	-0,011305
H 9	0,21643	0,21581	0,23849	-0,02206	-0,00062	-0,01134
H 10	0,2171	0,21632	0,24125	-0,02415	-0,00078	-0,012465
C 11	-0,05847	-0,06977	-0,06087	0,0024	-0,0113	-0,00445
C 12	-0,19531	-0,19733	-0,15784	-0,03747	-0,00202	-0,019745
C 13	-0,1947	-0,19708	-0,15356	-0,04114	-0,00238	-0,02176
C 14	-0,21304	-0,22134	-0,19896	-0,01408	-0,0083	-0,01119
H 15	0,2186	0,21598	0,23034	-0,01174	-0,00262	-0,00718
C 16	-0,22867	-0,23548	-0,21703	-0,01164	-0,00681	-0,009225
H 17	0,21883	0,21617	0,23073	-0,0119	-0,00266	-0,00728
C 18	0,10548	0,11147	0,16379	-0,05831	0,00599	-0,02616
H 19	0,22317	0,22009	0,23632	-0,01315	-0,00308	-0,008115
H 20	0,22238	0,21967	0,235	-0,01262	-0,00271	-0,007665
N 21	-0,79881	-0,80079	-0,60265	-0,19616	-0,00198	-0,09907
H 22	0,40001	0,39954	0,42374	-0,02373	-0,00047	-0,0121
H 23	0,40004	0,39957	0,42377	-0,02373	-0,00047	-0,0121
N 24	-0,45976	-0,5021	-0,43496	-0,0248	-0,04234	-0,03357
C 25	0,32578	0,32807	0,35025	-0,02447	0,00229	-0,01109
C 26	-0,24818	-0,25491	-0,25196	0,00378	-0,00673	-0,001475
C 27	0,43965	0,25295	0,44131	-0,00166	-0,1867	-0,09418
C 28	0,6862	0,60645	0,69034	-0,00414	-0,07975	-0,041945
C 29	-0,32107	-0,34707	-0,32017	-0,0009	-0,026	-0,01345
C 30	0,38708	0,23052	0,3889	-0,00182	-0,15656	-0,07919
H 31	0,25077	0,2158	0,25222	-0,00145	-0,03497	-0,01821
O 32	-0,67619	-0,86227	-0,6728	-0,00339	-0,18608	-0,094735
O 33	-0,65774	-0,6992	-0,65631	-0,00143	-0,04146	-0,021445
H 34	0,51803	0,50243	0,51962	-0,00159	-0,0156	-0,008595
O 35	-0,50796	-0,58144	-0,50607	-0,00189	-0,07348	-0,037685
C 36	-0,65645	-0,65659	-0,65541	-0,00104	-0,00014	-0,00059
H 37	0,24444	0,23903	0,25176	-0,00732	-0,00541	-0,006365
H 38	0,23301	0,22563	0,24008	-0,00707	-0,00738	-0,007225
H 39	0,2283	0,21824	0,22917	-0,00087	-0,01006	-0,005465
C 40	-0,63234	-0,61797	-0,63267	0,00033	0,01437	0,00735
H 41	0,24114	0,20256	0,24189	-0,00075	-0,03858	-0,019665
H 42	0,23906	0,21999	0,23968	-0,00062	-0,01907	-0,009845
H 43	0,24118	0,20265	0,24192	-0,00074	-0,03853	-0,019635

الملخص:

قمنا في هذا العمل بتحضير أربعة مركبات جديدة: من قواعد شيف مشتقة من تفاعل البنزيدين مع البنزيل , ثيوفان 3 كربوكسيل الدهيد , فيران 2 كربوكسيل الدهيد وحمص ديهيدرواسيتيك اسيد . البنية الجزيئية للمركبات المصطنعة في هذا العمل قد تم تمييزها وتصنيفها باستعمال الطرق الطيفية المعتادة UV-vis , IR , ^1H NMR , ^{13}C NMR , DRX , من ناحية أخرى تم إجراء دراسة للفعالية المثبطة لتآكل الحديد الصلب XC48 في وسط حمض كلور الماء تركيزه 1 مول بوجود وعدم وجود المثبطات المصطنعة، بتطبيق طريقة فقدان الكتلة وطريقة منحنيات الاستقطاب و طريقة الممانعة الكهروكيميائية. النتائج المتحصل عليها بينت أن المركبات المدروسة هي مثبطات فعالة ذات تأثير مختلط، تزداد فعاليتها طردا مع تزايد المثبط و قد برهننا أن عملية إمتزاج المثبطات على سطح الحديد الصلب يتم وفق إيزوثيرم لونغمير، كما تم أيضا حساب العوامل الترموديناميكية المميزة لها. لتأكيد النتائج المتحصل عليها، استعملنا مطياف المسح الإلكتروني لمتابعة تغير التضاريس السطحية لعينات الحديد الصلب، كما تم استخدام نظرية الكثافة الوظيفية (DFT) لحساب معاملات الكيمياء الكوانتية. وفي الأخير تمت دراسة التفاعلات بين المثبطات وبين سطح الحديد (Fe(100 باستعمال المحاكاة الديناميكية الجزيئية

كلمات مفتاحية: امين, تحضير, DRX , مثبط التآكل , MEB, DFT , المحاكاة الديناميكية الجزيئية.(MDS),

Abstract:

In this work we have synthesized four new Schiff bases by condensation of 4,4-diaminobiphenyl with benzyl, the 3 carboxaldehyde thiophene, the 2carboxaldehyde furan and déhydroacétique acid. The molecular structures of the synthesized compounds have been determined using the spectroscopic methods UV-Vis, IR, ^1H , ^{13}C NMR and DRX. Their inhibition effect towards corrosion of steel in hydrochloric acid was investigated using weight loss, polarization curves and electrochemical impedance spectroscopy methods. The obtained results indicate that the studied compounds are efficient mixed-type inhibitors and their inhibition efficiencies increased with increasing inhibitors concentrations. The adsorption of the inhibitors molecules on the carbon steel surface follows Langmuir isotherm and their thermodynamic parameters are obtained. The morphologies of the carbon steel surfaces after exposing in electrolytic solutions were examined by atomic force microscopy (AFM). The quantum chemical parameters were calculated employing the density functional method (DFT). Finally the interaction between inhibitor and Fe (100) surface are performed by molecular dynamic simulations.

Keywords: Imine, Synthesis; DRX, Corrosion inhibition; MEB, DFT calculation; Molecular dynamic simulations(MDS).

Résumé :

Dans ce travail, nous avons réalisé la synthèse de quatre nouveaux composés de base de schiff à partir de condensation de la benzidine avec le benzile, le 3-thiophene carboxaldéhyde , le 2-furane carboxaldéhyde et l'acide déhydroacétique acide, les structures moléculaires des composés synthétisés ont été identifiées et caractérisées par les méthodes physicochimiques, spectrophotométrie UV-Visible, spectroscopie IR-TF, RMN ^1H , RMN ^{13}C et la diffraction des rayons X. L'efficacité inhibitrice des molécules synthétisés vis-à-vis de la corrosion de l'acier au carbone XC48 en solution HCl 1M a été effectuée en utilisant les méthodes gravimétriques, courbes de polarisation et la spectroscopie d'impédances électrochimiques. Les résultats obtenus montrent que les composés étudiés sont des inhibiteurs mixtes efficaces et leurs efficacités inhibitrices augmentent avec l'augmentation de la concentration de l'inhibiteur. L'adsorption des inhibiteurs sur la surface de l'acier au carbone obéie l'isotherme de Langmuir et les paramètres thermodynamiques ont été calculés. La morphologie des surfaces de l'acier au carbone après exposition dans les solutions électrolytiques ont été examinées par microscope à balayage (MEB). Les paramètres de la chimie quantique ont été calculés pour les molécules étudiées en utilisant la théorie de la densité fonctionnelle (DFT). Enfin les interactions entre les inhibiteurs et la surface du Fe(100) ont été déterminées par les simulations de la dynamique moléculaire.

Mots clés : Imine, Synthèse, DRX, Inhibition de corrosion, MEB, DFT , Simulation de dynamique moléculaire(MDS).