



**REPUBLIQUE ALGÉRIENNE DÉMOCRATIQUE ET POPULAIRE**

**MINISTÈRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE**

**UNIVERSITÉ DES FRÈRES MENTOURI-CONSTANTINE 1**

**FACULTÉ DES SCIENCES EXACTES**

**DÉPARTEMENT DE CHIMIE**

**N° d'ordre :.....**

**Série :.....**

**THÈSE PRÉSENTÉE**

**POUR OBTENIR LE DIPLOME DE DOCTORAT 3<sup>ème</sup> Cycle**

**EN CHIMIE**

**OPTION**

***Chimie Inorganique***

**THEME**

**Préparation, caractérisation et application des  
complexes à base d'hétérocycles azotés:**

***Dérivés d'imidazole et de Benzimidazole***

Présentée par

**Mehdi BOUCHOUIT**

Soutenue le 10/07/2017 devant le jury :

**Hocine MERAZIG**

Président

Professeur à l'Université des frères Mentouri-Constantine 1

**Sofiane BOUACIDA**

Directeur de thèse

Professeur à l'Université d'Oum El Bouagui

**Jean-Claude DARAN**

Examineur

Directeur de recherche émérite CNRS, LCC Toulouse- France

**Aissa CHIBANI**

Examineur

Professeur à l'Université des frères Mentouri-Constantine 1

**Chaouki BOUDAREN**

Examineur

Professeur à l'Université des frères Mentouri-Constantine 1



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

**UNIVERSITÉ DES FRÈRES MENTOURI-CONSTANTINE 1**  
**FACULTÉ DES SCIENCES EXACTES**  
**DÉPARTEMENT DE CHIMIE**

*N° d'ordre* :.....

*Série* :.....

**THÈSE PRÉSENTÉE**  
**POUR OBTENIR LE DIPLOME DE DOCTORAT 3<sup>ème</sup> Cycle**  
**EN CHIMIE**

**OPTION**  
*Chimie Inorganique*

**THEME**

**Préparation, caractérisation et application des  
complexes à base d'hétérocycles azotés:**  
*Dérivés d'imidazole et de benzimidazole*

Présentée par

**Mehdi BOUCHOUIT**

Soutenue le 10/07/2017 devant le jury :

**Hocine MERAZIG**

Président

Professeur à l'Université des frères Mentouri-Constantine 1

**Sofiane BOUACIDA**

Directeur de thèse

Professeur à l'Université d'Oum El Bouagui

**Jean-Claude DARAN**

Examineur

Directeur de recherche émérite CNRS, LCC Toulouse- France

**Aissa CHIBANI**

Examineur

Professeur à l'Université des frères Mentouri-Constantine 1

**Chaouki BOUDAREN**

Examineur

Professeur à l'Université des frères Mentouri-Constantine 1



AU NOM D'ALLAH, LE TOUT MISÉRICORDIEUX,  
LE TRÈS MISÉRICORDIEUX.

LOUANGE À ALLAH QUI M'A PERMIS DE MENER À  
BIEN LES TRAVAUX ET QUI M'A FACILITÉ  
L'ÉLABORATION DE CE MANUSCRIT.

À MES PARENTS,  
À TOUTE MA FAMILLE,  
À MES AMIS,

À TOUS CEUX QUI ME SONT CHERS POUR LEUR  
PRÉSENCE DE TOUS LES INSTANTS ET LEUR  
SOUTIEN,

QU'ILS REÇOIVENT TOUTE MON AFFECTION ET MA  
RECONNAISSANCE.

## Remerciements

*Ce travail a été réalisé à l'Unité de Recherche de Chimie de l'Environnement et Moléculaire Structurale (CHEMS) et au laboratoire des Produits Naturels d'Origine Végétale et de synthèse Organique (PHYSYNOR), de l'université des frères Mentouri Constantine 1. Sous la direction du professeur Sofiane BOUACIDA et la co-direction du Dr. Abdelmalek BOURAIOU.*

*Je remercie mon directeur de thèse, le Professeur Sofiane BOUACIDA pour m'avoir dirigé pendant ces années malgré ses obligations. Merci de m'avoir encadré et soutenu pendant tout ce temps et toujours dans la bonne humeur. Merci pour votre gentillesse sans limite ... Merci beaucoup.*

*J'adresse mes sincères remerciements et ma profonde reconnaissance à M. Le professeur MERAZIG Hocine du département de chimie de l'université des frères Mentouri-Constantine 1 d'avoir accepté de présider ce jury, à Messieurs les professeurs Jean-Claude DARAN directeur de recherche émérite au CNRS LCC Toulouse- France, Aissa CHIBANI et Chaouki BOUDAREN de l'université des frères Mentouri-Constantine, qui ont accepté de juger ce travail.*

*Je remercie le Docteur Abdelmalek BOURAIOU pour m'avoir suivie, pour sa sympathie, sa patience, son encouragement, son grand dévouement, son soutien et ses conseils, son aide morale et sa gentillesse tout au long de ce travail.*

*Je remercie le directeur de l'Unité de Recherche de Chimie de l'Environnement et Moléculaire Structurale (CHEMS) le Professeur Hocine MERAZIG, et le directeur de laboratoire des Produits Naturels d'Origine Végétale et de synthèse Organique (PHYSYNOR) le Professeur Ali BELFAITAH de m'avoir accueillis dans leurs laboratoires et de m'avoir donnés les moyens de travailler dans de bonnes conditions.*

*Je tiens à remercier le Professeur Nouredine Kacem Chaouche et Dr. Mounira Kara Ali du laboratoire de Mycologie, de m'avoir permis d'effectuer les tests biologiques au sein de leur laboratoire.*

*Mes remerciements vont également au Pr. Aissa Chibani, M. Said Mohamed El hadi et M. Bilel Mezhoud de l'unité de recherche CHEMS: « corrosion et environnement » pour leurs disponibilités, leurs coopération qui m'ont permis d'évaluer l'activité de mes produits en tant qu'inhibiteurs de corrosion.*

*Je remercie le professeur Bachire ZOUCOUNE de l'unité de recherche CHEMS pour avoir effectué l'étude théorique.*

*J'adresse surtout, mes plus vifs et sincères remerciements au Docteurs Eric MANOURY chargé de recherche, au CNRS LCC Toulouse- France, pour m'avoir suivie et co-encadré dans mon stage, pour sa sympathie, sa patience et son encouragements.*

*Mes remerciements vont également au Professeur Rinaldo POLI, directeur de recherche pour m'avoir accueilli dans son équipe.*

*Je souhaite exprimer un grand merci à tous les membres de l'unité de recherche CHEMS en particulier, Mme Roumaissa BELGUEDJ, Mme Ferial Aouatef SAHKI, Melle Esma LAMARA, et Melle Yasmine Redjel.*

*J'exprime mes remerciements pour tous les membres de l'équipe de laboratoire des Produits Naturels d'Origine Végétale et de Synthèse Organique (PHYSYNOR) "Pr. Ali BELFAITAH, Dr. BOULEBD Housseem, Dr. Alliouche Hayette, Dr. Hayour Hasna, Dr. Sana Zama, Mme Benhassine Anfel", pour l'ambiance dans laquelle ils m'ont permis de travailler pendant ces années.*

*Merci aussi à toutes les personnes de laboratoire de synthèse de molécules d'intérêts biologiques SMIB.*

*Je voudrais également remercier toutes les membres du LCC Toulouse- France en particulier, les personnes de l'équipe G. ainsi que mes amies de l'équipe S, Walid KHODJA et Jaafar MEZIANI Pour m'avoir encouragé pendant mon stage.*

*Les études décrites dans cette thèse n'auraient pas pu être réalisées sans de nombreuses bonnes volontés. Tout particulièrement, je voudrais remercier pour leur aide, le personnel des différents services communs : M. Nacer et El Amri de la spectrométrie de résonance magnétique nucléaire et M. Touil Azzedine de la spectroscopie infra-rouge, ainsi que toutes les personnes qui ont contribué au bon déroulement et à l'aboutissement de cette thèse.*

*Sans pouvoir les citer tous, je n'oublie pas tous ceux qui, de près ou de loin, ont contribué directement ou indirectement à ce travail et je tiens à les remercier bien sincèrement.*

*Je tiens à exprimer ma reconnaissance au Ministère de l'Enseignement Supérieur Algérien et de la recherche scientifique pour son soutien financier.*

## LISTE DES ABREVIATIONS

<b>ADN</b>	Acide déoxyribonucléique
<b>Å</b>	Angstrom
<b>AcOH</b>	Acide acétique
<b>ADF</b>	Amsterdam Density Functional
<b>Bbms</b>	bis ((1 <i>H</i> -benzo[d]imidazol-2-yl)méthyl) sulfane
<b>Btmb</b>	2-(((1 <i>H</i> -benzo[d]imidazol-2-yl)méthyl)thio)-1 <i>H</i> -benzo[d]imidazole
<b>Bmi</b>	1-benzyl-2-méthyl-1 <i>H</i> -imidazole
<b>btmbt</b>	2-(((1 <i>H</i> -benzo[d]imidazol-2-yl)thio)méthyl)benzo[d]thiazole
<b>CMI</b>	concentration inhibitrice minimale
<b>CCD</b>	Charge coupled device
<b>DMF</b>	<i>N,N</i> -diméthylformamide
<b>DFT</b>	Density Functional Theory
<b>DMSO</b>	Diméthylsulfoxyde
<b>F</b>	Facteur de structure
<b>Hz</b>	Hertz
<b>Hkl</b>	Indices de Miller
<b>HOMO</b>	Highest Occupied Molecular Orbital
<b>IC<sub>50</sub></b>	Concentration inhibitrice causant 50 % d'inhibition
<b>I. R</b>	Infra-rouge
<b>LUMO</b>	Lowest Unoccupied Molecular Orbital
<b>ORTEP</b>	Oak Ridge Thermal Ellipsoid
<b>OA</b>	Orbitale Atomique
<b>O</b>	Ortho
<b>Ppm</b>	Partie par million
<b>P</b>	Para
<b>RX</b>	Rayons X
<b>RMN</b>	Résonance magnétique nucléaire
<b>Rdt</b>	Rendement
<b>RPE</b>	Résonance paramagnétique électronique
<b>R</b>	facteur de fiabilité <i>R</i>
<b>SOMO</b>	Singly Occupied Molecular Orbital
<b>SAR</b>	Relation structure-activité (structure activity relationship)
<b>T.fus</b>	Température de fusion
<b>T.amb</b>	Température ambiante
<b>UV-vis</b>	spectrométrie ultraviolet-visible

## Généralités expérimentales

### Diffraction des rayons X :

Les mesures des données de diffraction ont été réalisées sur un diffractomètre APEX II équipé d'un détecteur bidimensionnel Kappa-CCD de l'unité de recherche CHEMS de l'université des frères Montouri-Constantine. La radiation utilisée est la raie  $K\alpha$  du molybdène de longueur d'onde  $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$ , à 298 K. Le rayonnement est filtré par un monochromateur en graphite.

La détermination de la structure cristalline nécessite trois étapes :

- Sélection et choix du cristal;
- Test préliminaire et définition de la stratégie de mesure;
- Résolution et affinement de la structure.

La résolution structurale a été réalisée à l'aide des méthodes directes en utilisant les programmes SIR(2002) [1] et SHELXS-97 [2], l'affinement des structures cristallographiques a été effectué par la méthode des moindres carrés avec des paramètres thermiques anisotropiques sur le carré des modules des facteurs de structure  $F^2$  pour tous les atomes excepté ceux d'hydrogène. Les atomes d'hydrogène ne sont pas affinés directement mais leurs positions sont recalculées à chaque cycle par rapport à l'atome de carbone auxquels ils sont liés. Une mise à l'échelle et une correction d'absorption numérique, basée sur la comparaison des réflexions équivalentes d'où l'intérêt d'enregistrer la sphère complète, ont été réalisées en utilisant SADABS [3]. Tous les calculs ont été effectués sous l'interface WinGX [4]. Les représentations structurales ont été réalisées à l'aide des programmes Ortep [5] et Diamond 3.1 [6].

Pour juger la qualité de l'affinement on a utilisé les facteurs de reliabilité pondéré et non pondéré,  $R_1$  et  $wR_2$ , défini comme suit :

$$R_1 = \{ \Sigma [w (|F_0| - |F_c|)] / \Sigma w (|F_0|) \}$$

$$wR_2 = \{ \Sigma [w (F_0^2 - F_c^2)^2] / \Sigma w(F_0^2)^2 \}^{1/2}$$

$F_0$  : Facteur de structure observé

$F_c$  : Facteur de structure calculé

---

[1] Burla, M. C. ; Caliandro, R. ; Camalli, M. Carrozzini, B. Cascarano, G.L. De Caro, L. Giacovazzo, C. Polidori, G.; Spagna, R., *J. Appl. Cryst.*, **2003**, 38, 381.

[2] Sheldrick, G. M., *Acta Cryst.*, **2008**, 64, 112.

[3] Sheldrick, G. M. SADABS Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA (2002).

[4] Farrugia, L. J., *J. Appl. Cryst.*, **2012**, 45, 849.

[5] Johnson, C. K. ; Burnett, M. N., *J. Appl. Cryst.*, **1997**, 30, 565.

[6] Brandenburg, K.; Berndt, M. **2001**. DIAMOND. Crystal Impact, Bonn, Germany.

### **Spectroscopie Infrarouge IR :**

Les spectres IR des produits synthétisés ont été réalisés sur un appareil SHIMADZU - 8201 PC (FT IR). Les échantillons solides ont été préparés sous forme de pastille de KBr.

### **Spectroscopie UV- visible :**

Les spectres UV ont été réalisés à l'aide d'un spectrophotomètre UV/VIS Spectrophotomètre Optizen 1220. Le DMF et  $\text{CHCl}_3$  ont été utilisé comme solvant.

### **Résonance Magnétique Nucléaire (RMN) :**

Les spectres RMN  $^1\text{H}$  et  $^{13}\text{C}$  ont été enregistrés à la température ambiante sur un spectroscope Brüker DP 250 à transformée de Fourier (250 MHz pour le  $^1\text{H}$ , 62.9 MHz pour le  $^{13}\text{C}$ ) du département de Chimie de l'université des frères Mentouri.

### **Détermination du point de fusion :**

Les points de fusion ont été déterminés à l'aide d'un banc Köfler du département de chimie de la faculté des sciences exactes de l'université des frères Mentouri-Constantine 1.

### **La Spectromètre Fluorescence (XRF) :**

La composition chimique de l'acier a été déterminée par la Spectromètre Fluorescence (XRF) (Philips Analytical MagiX-PRO X-ray) est piloté par le logiciel Super Q analytique de l'unité de recherche CHEMS de l'université des frères Montouri-Constantine.

# Sommaire

<b>Introduction générale</b>	1
<b>CHAPITRE I</b>	
<b>Analyse bibliographique :</b>	
<b>Les ligands hétérocycliques N-donneur, benzimidazole et imidazole</b>	
<b>I. Introduction</b>	3
<b>I.1 Synthèses et applications des Composés à base imidazole</b>	4
I.1.1 L'imidazole	4
I.1.2 Quelques méthodes de synthèse d'imidazole	6
I.1.3 Intérêt des dérivés de l'imidazole	9
I.1.3.1 L'imidazole en tant qu'agent anticancéreux	9
I.1.3.2 L'imidazole en tant qu'agent antifongiques	10
I.1.3.3 L'imidazole en tant qu'agent antibactérien	11
I.1.3.4 L'imidazole en tant qu'inhibiteur de corrosion	12
I.1.3.5 L'imidazole en tant que ligand de coordination	13
<b>I.2 Synthèses et applications des composés à base benzimidazole</b>	16
I.2.1 Le benzimidazole	16
I.2.2 Quelques méthodes de synthèse des benzimidazoles	16
I.2.3 Intérêt des dérivés de benzimidazole	20
I.2.3.1 Le benzimidazole en tant qu'agent antimicrobien	21
I.2.3.2 Le benzimidazoles en tant qu'agent anti-inflammatoire et analgésique	22
I.2.3.3 Quelque inhibiteur de corrosion à base de benzimidazole	23
I.2.3.4 Le benzimidazole en tant que ligand de coordination	24
<b>CHAPITRE II</b>	
<b>Résultats et discussion:</b>	
<b>Synthèse et caractérisation</b>	
<b>II. Résultats et discussion</b>	26
<b>II.1. Préparation des matériaux de base</b>	26
II.1.1 Synthèse du (1H-benzo[d]imidazol-2-yl)méthanethiol	26
II.1.2 Synthèse du 2-(chlorométhyl)-1H-benzo[d]imidazole	26
II.1.3 Synthèse du 1H-benzo[d]imidazole-2-thiole	27
<b>II.2. Synthèses des ligands de coordination</b>	28
II.2.1 Synthèse du bis ((1H-benzo[d]imidazol-2-yl)méthyl)sulfane 5 (bbms)	28
II.2.2 Synthèse du 2-(1H-benzo[d]imidazol-2-yl)méthylthio)-1H-benzo[d]imidazole 6 (btmb)	29
II.2.3 Synthèse du 1-benzyl-2-méthyl-1H-imidazole 7 (bmi)	30
II.2.5 Synthèse du 2-(((1H-benzo[d]imidazol-2-yl)thio)méthyl)benzo[d]thiazole 8 (btmbt)	30
<b>II.3 Réaction de complexation</b>	33

<b>II.3.1 Obtention des complexes métalliques à partir de ligand bbms</b>	33
II.3.1.1.1 Obtention du complexe {Co(bbms)Cl <sub>2</sub> } A1	33
II.3.1.1.2 Etude structurale du complexe A1	33
II.3.1.1.2.1 Description de la structure cristalline du complexe A1	34
II.3.1.1.2.2 Les interactions moléculaires dans le complexes A1	36
II.3.1.2.1 Obtention du complexe {Zn(bbms)Cl <sub>2</sub> } A2	40
II.3.1.2.2 Etude structurale du complexe A2	40
II.3.1.2.2.1 Description de la structure cristalline du complexe A2	41
II.3.1.2.2.2 Les interactions moléculaires dans le complexes A2	43
II.3.1.3.1 Obtention du complexe {Hg(bbms)Cl <sub>2</sub> } A3	45
II.3.1.3.2 Etudes structurales du complexe A3	45
II.3.1.3.2.1 Description de la structure cristalline du complexe A3	46
II.3.1.3.2.2 L'empilement et les interactions moléculaires dans le complexes A3	47
<b>II.3.2 Obtention des complexes métalliques(II) avec le ligand btmb</b>	49
II.3.2.1.1 Obtention du complexe {Co(btmb)Cl <sub>2</sub> } B1	49
II.3.2.1.2 Etudes structurales du complexe B1	49
II.3.2.1.2.1 Description de la structure cristalline du complexe B1	50
II.3.2.1.2.2 Les interactions moléculaires dans le complexes B1	52
II.3.2.2.1 Obtention du complexe {Zn(btmb)Cl <sub>2</sub> } B2	54
II.3.2.2.2 Etudes structurales du complexe B2	54
II.3.2.2.2.1 Description de la structure cristalline du complexe B2	55
II.3.2.2.2.2 L'empilement et les interactions moléculaires dans le complexes B2	56
II.3.2.3.1 Obtention du complexe {Hg(btmb)Cl <sub>2</sub> } B3	57
II.3.2.3.2 Etudes structurales du complexe B3	57
II.3.2.3.2.1 Description de la structure cristalline du complexe B3	58
II.3.2.3.2.2 L'empilement et les interactions moléculaires dans le complexes B3	59
<b>II.3.3 Etude théorique des complexes A1, A2, B1 et B2</b>	61
<b>II.3.4 Obtention des complexes métalliques (II) avec le ligand bmi</b>	66
II.3.4.1.1 Obtention du complexe {Co(bmi) <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> } C1	66
II.3.4.1.2 Etudes structurales des polymorphes C1a et C1b	66
II.3.4.1.2.1 Description de la structure cristalline des polymorphes C1a et C1b	67
II.3.4.1.2.2 L'empilement et les interactions moléculaires dans les polymorphes C1a et C1b	69
II.3.4.2.1 Obtention du complexe {Zn(bmi) <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> } C2	72
II.3.4.2.2 Etudes structurales du complexe C2	73
II.3.4.2.2.1 Description de la structure cristalline du complexe C2	73
II.3.4.2.2.2 Les interactions moléculaires dans le complexes C2	75
II.3.4.3.1 Obtention du complexe {Hg(bmi) <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> } C3	76
II.3.4.3.2 Etudes structurales du complexe C3	77
II.3.4.3.2.1 Description de la structure cristalline du complexe C3	77
II.3.4.3.2.2 L'empilement et les interactions moléculaires dans le complexes C3	79
<b>II.3.5 Etude théorique des complexes C1, C2 et C3</b>	80
<b>II.3.6 Obtention des complexes métalliques (II) avec le ligand btmbt</b>	87
II.3.6.1.1 Obtention du complexe {Zn(btmbt) <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> } D1	87
II.3.6.1.2. Etudes structurales du complexe D1	87

II.3.6.1.2.1. Description de la structure cristalline du complexe D1	88
II.3.6.1.2.2. L'empilement et les interactions moléculaires dans les complexes D1	89
<b>II.4 Conclusion</b>	91
<b>II.5 Partie expérimentale</b>	92
II.5.1 Préparation des matériaux de base	92
II.5.2. Synthèse des ligands de coordination	93
II.5.3 Obtention des complexes	95
II.5.3.1 Obtention des complexes métalliques (II) avec le ligand bbms	96
II.5.3.2 Obtention des complexes métalliques (II) avec le ligand btmb	97
II.5.3.3 Obtention des complexes métalliques (II) avec le ligand bmi	99
II.5.3.4 Obtention des complexes métalliques (II) avec le ligand btmbt	100

## CHAPITRE III

### PARTIE I : Inhibition de corrosion

<b>III.1.1 Corrosion et protection</b>	102
<b>III.1.2 Les inhibiteurs de corrosion</b>	103
III.1.2.1 Fonctions essentielles	103
III.1.2.2 Utilisations industrielles courantes	104
III.1.2.3 Les classes d'inhibiteurs	104
III.1.2.3.1 Classement selon la nature de l'inhibiteur	105
III.1.2.3.1.1 Les inhibiteurs organiques	105
III.1.2.3.1.2 Les inhibiteurs minéraux	106
III.1.2.3.2 Mécanisme d'action électrochimique	106
III.1.2.3.3 Mécanismes d'action interfaciale	107
III.1.2.3.3.1 Adsorption des molécules inhibitrices à la surface métallique	107
III.1.2.3.3.2 Formation d'un film intégrant les produits de dissolution du substrat	108
III.1.2.4 Pouvoir protecteur des films formés	108
<b>III.1.3 Les inhibiteurs spécifiques aux métaux ferreux</b>	109
<b>III.1.4 Méthodes d'étude des inhibiteurs de corrosion</b>	110
<b>III.1.5 Résultats préliminaire de l'évaluation de l'efficacité inhibitrice sur l'acier en milieusulfurique</b>	110
III.1.5.1 Matériel	111
III.1.5.2 Etudes électrochimiques	112
III.1.5.2.1 Les courbes de polarisation	112
III.1.5.2.2 Spectroscopie d'impédance électrochimique	115

## CHAPITRE III

### PARTIE II : Evaluation de l'activité antimicrobienne des ligands bbms et btmb et leurs complexes de zinc et cobalt

<b>III.2.1 Introduction</b>	119
<b>III.2.2 Les microbes</b>	119
<b>III.2.3 Les Antibiotiques</b>	120
<b>III.2.4 Méthodologies, composés testés et souches microbienne utilisés pour l'évaluation de l'activité antimicrobienne</b>	120
III.2.4.1 Souches utilisées	120

<i>III.2.4.1.1 Pseudomonas syringae</i>	121
<i>III.2.4.1.2 Staphylococcus aureus</i>	121
<i>III.2.4.1.3 Klebsiella pneumonia</i>	121
<i>III.2.4.1.4 Pichia caribbica</i>	121
III.2.4.2 Méthodologies utilisées pour l'évaluation de l'activité antimicrobienne	121
III.2.4.3 Test antimicrobienne	122
<i>III.2.4.3.1 Composés à tester</i>	122
<i>III.2.4.3.2 Préparation des suspensions de micro-organismes et ensemencement</i>	123
<b>III.2.5 Résultats et discussion</b>	124
<b>Conclusion générale</b>	125
<b>Publications</b>	
<b>Résumé</b>	

# *Introduction générale*

## *Introduction générale*

La chimie de coordination reste à ce jour un domaine d'investigation considérable, aussi bien dans le cadre de la recherche fondamentale que dans la recherche appliquée. Dans les deux cas, un intérêt particulier est porté à la compréhension et au contrôle de l'interaction entre le ligand et le centre métallique. Cette interaction dépend de plusieurs paramètres dont les plus importants sont les propriétés électroniques et stériques du ligand. C'est en modulant ces propriétés, en fonction du centre métallique étudié, que les chimistes peuvent espérer contrôler les architectures résultantes de ces composés à l'état solide, et/ou leur comportement en solution, mais aussi et surtout leur réactivité.

En chimie inorganique, un complexe est défini comme un édifice polyatomique constitué d'un ou de plusieurs cation métalliques entourés de plusieurs ligands. Ce terme de ligand (mot d'origine latine «ligare», qui en français signifie «lier») est utilisé pour décrire des molécules ou des ions qui délocalisent une partie de leur densité électronique sur le cation, formant ainsi des liaisons chimiques, appelées liaisons de coordination avec celui-ci. Cette notion a été introduite pour la première fois par le père de la chimie de coordination Alfred Werner à la fin du XIX siècle (lauréat du Prix Nobel de chimie en 1913) [7,8].

L'assemblage des molécules par la chimie de coordination permet de faire de nouveaux composés avec les propriétés désirées. L'atome d'azote est présent dans de nombreuses molécules naturelles ou de synthèse, de très nombreuses méthodes ont été mises au point pour accéder notamment aux composés hétérocycliques azotés. Il nous a semblé intéressant de synthétiser de nouvelles molécules à base de complexes de métaux de transition contenant des ligands hétérocycliques.

L'imidazole et le benzimidazole sont des composés très connus pour leurs propriétés complexantes vis-à-vis des cations métalliques. Ils présentent différentes applications sur le plan industriel et particulièrement dans le domaine médical. Ces hétérocycles azotés peuvent être préparés par différentes méthodes de synthèse. De nombreux travaux réalisés très récemment ont montré que les composés contenant le noyau benz (imidazole) trouvent plusieurs applications en biologie en tant que produits antioxydant [9,10], antifongique

---

[7] Werner, A.; *Anorg. Z. Chem.*, **1893**, *1*, 267.

[8] Muller, P.; *Pure. Appl. Chem.*, **1994**, *66*, 1077.

[9] Kus, C.; Kilgil, A. G.; Eke, B. C.; Iscan, M.; *Arch. Pharmacol. Res.*, **2004**, *27*, 156.

[10] Sorrenti, V.; Salerno, L.; Di Giacomo, C.; Acquaviva, R.; Siracusa, M. A.; Vanella, A.; *Nitric Oxide*, **2006**, *14*, 45.

---

[11,12], anti-tumoral [13,14], anti-inflammatoire [15,16] et antimicrobien [17,18] ; et en chimie dans le domaine de la catalyse, ainsi dans le domaine de l'écologie en tant que produits anticorrosifs [19,20].

L'objectif du présent travail est la synthèse de quelques ligands contenant le noyau imidazole et benzimidazole et leurs complexes métalliques, ces derniers seront soumis par la suite à une évaluation de leurs capacités d'inhiber la corrosion de l'acier d'une part et comme des antimicrobiens d'une autre part.

Le manuscrit de cette thèse est organisé en trois principaux chapitres :

Le premier chapitre donne un aperçu bibliographique sur la synthèse et l'application de quelques dérivés d'imidazole et de benzimidazole. Les techniques expérimentales utilisées au cours de ce travail de recherche, seront abordées à la fin de ce chapitre.

Le deuxième chapitre est subdivisée en deux parties: une partie expérimentale qui est consacrée à la synthèse et à la caractérisation des différents complexes de coordination par la suite obtenu; et une deuxième partie consacrée à la description structurale des différents composés obtenu. Une étude théorique pour quelques complexes a été réalisée et sera présentés.

Dans le troisième chapitre, on exposera les résultats aux quelles nous avons parvenus lors de l'évaluation de l'efficacité de nos complexe contre la corrosion de l'acier d'une part et comme des antimicrobiens d'une autre part.

Une conclusion générale résumant les principaux résultats obtenus au cours de cette thèse sera enfin dressée.

---

[11] Preston, P. N., *Chem. Rev.*, **1974**, 74, 279.

[12] Zampieri, D.; Mamolo, M. G.; Vio, L.; Banfi, E.; Scialino, G.; Fermeglia, M.; Ferrone, M.; Pricl, S., *Bioorg. Med. Chem.*, **2007**, 15, 7444.

[13] Paul, K.; Sharma, A.; Luxami, V., *Bioorg. Med. Chem. Lett.*, **2004**, 24, 624.

[14] Moarbess, G.; Deleuze-Masquefa, C.; Bonnard, V.; Gayraud-Paniagua, S.; Vidal, J. R.; Bressolle, F.; Pinguet, F.; Bonnet, P. A., *Bioorg. Med. Chem.*, **2008**, 16, 6601.

[9] Vasantha, K. ; Basavarajaswamy, G. ; Rai, M. V. ; Boja, P. ; Pai, V. R. ; Shruthi, N. ; Bhat, M., *Bioorg. Med. Chem. Lett.*, **2015**, 25, 1420.

[16] Wang, T. T.; Zeng, G. C.; Zeng, H. P.; Liu, P. Y.; Wang, R. X.; Zhang, Z. J.; Xiong, Y. L., *Tetrahedron*, **2009**, 65, 6325.

[17] Ansari, K. F.; Lal, C., *Eur. J. Med. Chem.*, **2009**, 44, 4028.

[18] Gupta, P.; Hameed, S.; Jain, R., *Eur. J. Med. Chem.*, **2004**, 39, 805.

[19] (a) Li, Q. F.; He, R. H.; Jensen, J. O.; Bjerrum, N., *J. Chem. Mater.*, **2003**, 15, 4896; (b) Abboud, Y.; Abourriche, A.; Saffaj, T.; Berrada, M.; Charrouf, M.; Bennamara, A.; Cherqaoui, A.; Takky, D., *Appl. Surf. Sci.*, **2006**, 252, 8178.

[20] Gašparac, R.; Stupnišek-Lisac, E., *Corros. Sci.*, **1999**, 55, 1031.

# CHAPITRE I

*Analyse bibliographique:*

**Les ligands hétérocycliques N-donneur,  
benzimidazole et imidazole**



## I. Introduction :

Les structures hétérocycliques principalement azotées, se retrouvent dans de nombreux composés naturels d'origine végétale, animale ou produites par voie de synthèse. Ces structures sont parfois associées entre elles mais dans la plupart des cas, elles sont liées à des motifs structuraux très diversifiés.

L'imidazole et ses dérivés sont des composés présents dans un bon nombre de molécules d'intérêt biologique (purine, guanosine, adénine, histidine, et autres protéines et hormones associées...) [21]. Les dérivés d'imidazole ont trouvé des applications dans divers domaines tel que le domaine médical [22], et autres tel le secteur de l'agrochimie [23], ou dans celui de l'industrie (catalyseur, inhibiteur de corrosion des aciers, etc.) [24].

De même, l'étude de la bibliographie montre que les composés contenant le fragment benzimidazole présentent des propriétés et autres activités intéressantes qui ont trouvé une large utilisation aussi bien dans le domaine de la synthèse organique, le secteur industriel et technologique que dans domaine thérapeutique [25].

L'étude que nous voulons entreprendre dans le cadre de ce travail a pour objectif principal la préparation, l'identification structurale et l'évaluation de l'activité biologique et de la capacité d'inhiber la corrosion d'une nouvelle gamme de composés de coordination originales de structure diversifiée comportant comme entité de base, le motif benz(imidazole).

Dans ce qui suit, on exposera quelques méthodes de préparation d'imidazole et de benzimidazole ainsi que certaines applications de composés contenant ces deux noyaux. On

---

[21] (a) Boiani, M.; Gonzalez, M., *Mini-Rev. Med. Chem.*, **2005**, *5*, 409; (b) de Luca, L., *Curr. Med. Chem.*, **2006**, *13*, 1; (c) Du, H.; He, Y.; Rasapalli, S.; Lovely, C. J., *Synlett.*, **2006**, *7*, 965; (d) Das, A.; Trammell, S. A.; Hecht, M. H., *Biophys. Chem.*, **2006**, *123*, 102 ; (e) Ataie, G.; Moosavi-Movahedi, A. A.; Saboury, A. A.; Hakimelahi, G. H.; Hwu, J. R.; Tsay, S. C., *Int. J. Biol. Macromol.*, **2000**, *27*, 29-33; (f) Pozharskii, A. F. "Heterocycles in Life and Society"; Ed. John Wiley & Sons, **1997**.

[22] (a) Refaat, H. M., *Eur. J. Med. Chem.*, **2010**, *45*, 2949; (b) Aleksandrova, E. V.; Kochergin, P. M., *Pharma.Chem. J.*, **2010**, *44*, 381; (c) Lakshamanan, B.; Mazumder, P. M.; Sasmal, D.; Ganguly, S., *J. Pharm. Sci. Res.*, **2011**, *3*, 961; (d) Wang, T. T.; Zeng, G. C.; Zeng, H. P.; Liu, P. Y.; Wang, R. X.; Zhang, Z. J.; Xiong, Y. L., *Tetrahedron*, **2009**, *65*, 6325; (e) Gupta, P.; Hameed, S.; Jain, R., *Eur. J. Med. Chem.*, **2004**, *39*, 805.

[23] (a) Katritzky, R. A.; Rees, W. C.; Scriven, E. F. V., "Comprehensive Heterocyclic Chemistry II", 1st ed. Eds.; Elsevier sciences Ltd, Oxford, **1996**, *5*, 277; (b) Reis, D. C.; Recio Despaigne, A. A.; Da Silva, J. G.; Silva, N. F.; Vilela, C. F.; Mendes, I. C.; Takahashi, J. A.; Beraldo, H., *Molécules*, **2013**, *18*, 12645.

[24] (a) Seddon, K. R., *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, **1997**, *68*, 351; (b) Muralidharane, S.; Lyervenkatakrishna, S., *Anticorros. Met. & Mat.*, **1997**, *44*, 100; (c) Bentiss, F.; Traisnel, M.; Lagrenée, M., *J. Appl. Electrochem.*, **2001**, *31*, 41; (c) Lee, S. H.; Dang, D. T.; Ha, S. H.; Chang, W. J.; Koo, Y. M., *Biotechnol. Bioeng.*, **2007**, *99*, 1.

[25] (a) Shalini, K.; Kumarsharma, B.; Kumar, N., *Der chemica sinika*, **2010**, *1*, 36; (b) Katou, Y.; Shiga, A.; Tomihashi, N.; Yoshida, Y. *Eur. Patent* 2123725A1, **2008**, *10*.

terminera cette partie par un aperçu sur les techniques expérimentales utilisées au cours de ce travail de recherche.

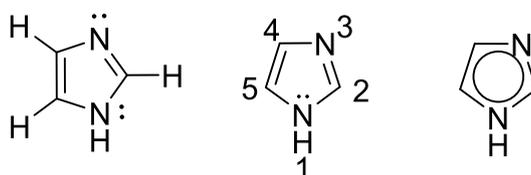
## I.1 Synthèses et applications des Composés à base imidazole :

### I.1.1 L'imidazole :

L'imidazole est un cycle planaire à cinq chaînons qui contient trois atomes de carbone et deux atomes d'azotes en positions 1 et 3. L'azote en position 1 est un azote de type "pyrrole" et l'azote en position 3 est un azote de type "pyridine" [26].

L'imidazole est un aromatique avec un système à 6 électrons délocalisés. Chaque carbone a une orbitale  $p$  perpendiculaire au cycle, et trois paires d'électrons  $\pi$ . La paire d'électron portée par l'atome d'azote N1 participe à l'aromaticité de l'hétérocycle, tandis que la paire électronique sur l'atome d'azote N3 ne participe pas au recouvrement électronique des orbitales  $p$  car elle correspond à une orbitale  $sp^2$ , perpendiculaire à l'orbitale  $p$ , le doublet électronique de l'atome d'azote N3 lui confère donc un caractère nucléophile, pouvant réagir avec espèce électrophile.

L'imidazole, ou 1,3-diaza-2,4-cyclopentadiène, représente le noyau de base d'un grand nombre d'agents actifs dans divers domaines, notamment en médecine [27] (figure I.1).

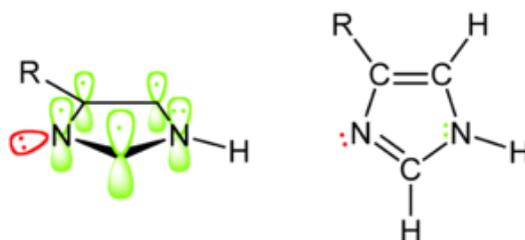


**Figure I.1 :** *L'imidazole.*

La présence de deux azotes dans le cycle entraîne une augmentation des niveaux d'énergie des orbitales  $\pi$  par rapport à celle du benzène ou de la pyridine, ce qui rend l'attaque électrophile sur les carbones plus difficile que le pyrrole ou le furane correspondant (figure I.2).

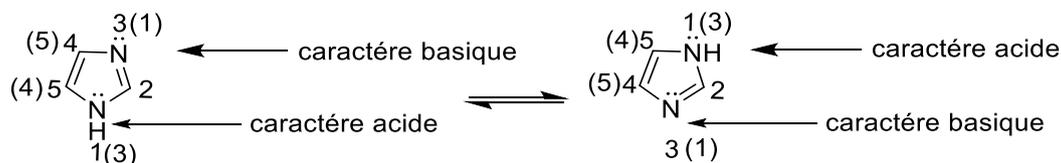
[26] Lakhan, R.; Ternai, B., *Adv. Heterocycl. Chem.*, **1974**, 17, 99.

[27] Molina, P.; Tárraga, A.; Otón, F., *Org. Biomol. Chem.*, **2012**, 10, 1711.



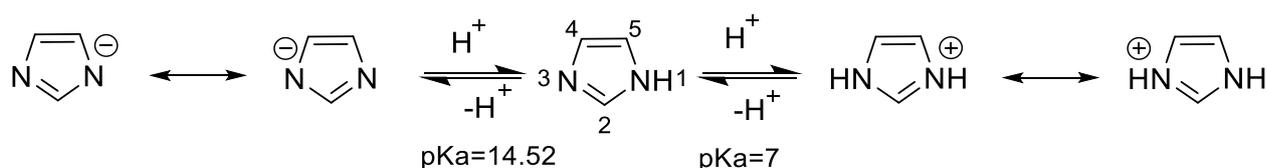
**Figure I.2 :** Les orbitales de l'imidazole.

L'imidazole a un caractère basique fort ( $pK_a$  de l'acide conjugué = 7.00) qui résulte de la participation des deux atomes d'azote à la rétention de la charge positive, et un caractère acide faible ( $pK_a$  = 14.52), mais plus élevé que celui du pyrrole et des autres 1,3- azoles (oxazole et thiazole) (figure I.3).



**Figure I.3 :** Le caractère amphotère de l'imidazole.

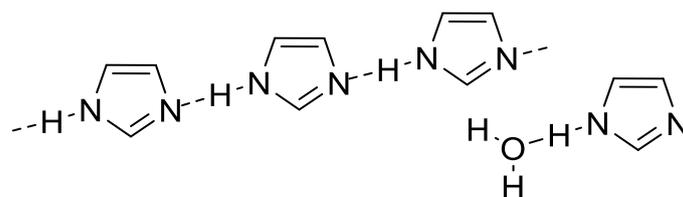
Le caractère amphotère de l'imidazole non substitué en position 1 a pour conséquence un transfert très rapide d'un proton de la position 1 vers la position 3 et inversement [28], ce qui entraîne le réarrangement des imidazoles substitués en position 4 en imidazoles substitués en position 5, et inversement (tautomérie annulaire) (figure I.4).



**Figure I.4 :** Tautomérie annulaire.

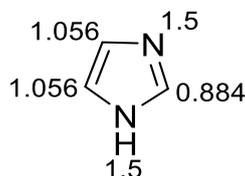
L'imidazole et ses dérivés non substitués en position 1 ont des points de fusion et d'ébullition plus élevés que ceux des dérivés du pyrrole, des oxazoles et des thiazoles correspondants. Cela est dû à la formation de liaison (hydrogène) intermoléculaires liée au caractère amphotère (ou donneur- accepteur) de cet hétérocycle. La grande hydro-solubilité de ces composés est le résultat de la formation de liaison N-H...OH<sub>2</sub> avec les molécules d'eau [15] (figure I.5).

[28] Schmidtchen, P. P., *Bioorganic Chemistry: Models and Applications*, Ed. Springer-Verlag, Berlin, 1997.



**Figure I.5 :** *L'imidazole et la liaison hydrogène.*

Le calcul des densités électroniques montre que les atomes d'azotes ont la plus forte densité électronique parmi les cinq atomes du cycle. Les carbones en position 4 et 5 ont la même densité électronique. Elle est plus élevée que celle du carbone 2. Cela suppose que les atomes d'azotes N4 et N5 sont les centres nucléophiles (attaque sur des centres électrophiles d'autres molécules) de l'imidazole ; tandis que le carbone C2 représente le centre électrophile de la molécule [29] (figure I.6).

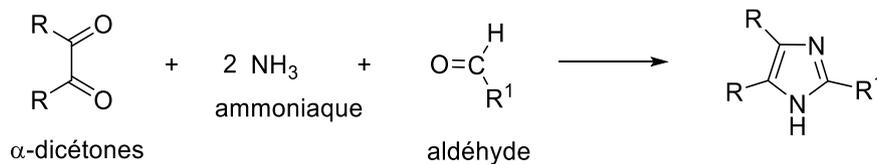


**Figure I.6 :** *Densités électroniques sur le noyau imidazole.*

### I.1.2 Quelques méthodes de synthèse d'imidazole :

La première synthèse de l'imidazole a été réalisée par H. Debus en 1858, mais divers dérivés de l'imidazole ont été découverts dès les années 1840. Il existe de nombreuses synthèses permettant d'accéder au noyau imidazole dont nous citerons les plus connues :

La cyclocondensation des  $\alpha$ -dicétones avec un aldéhyde en présence d'ammoniaque, fournit les imidazoles correspondants (schéma 1). L'utilisation par exemple, du glyoxal, de l'ammoniaque et du formaldéhyde conduit à l'imidazole. C'est la première synthèse de cet hétérocycle [30].

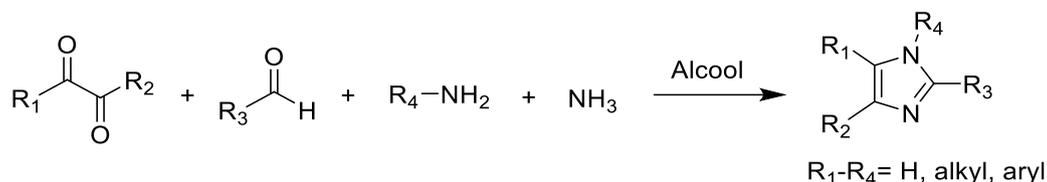


[29 ] Newcome, G.; Paudler, W. W., *Contemporary Heterocyclic Chemistry*, Ed. John Wiley & Sons, New York, **1982**.

[30 ] (a) Gupta, R. R.; Kumar, M.; Gupta, V., *Heterocyclic Chemistry*, Ed. Springer, Berlin-Heidelberg, **1999**, 1, 2; (b) Katritzky, A. R.; Rees, C. W., *Comprehensive Heterocyclic Chemistry*, Eds Pergamon, Elsevier Sciences, Oxford, **1984**, 5, 469

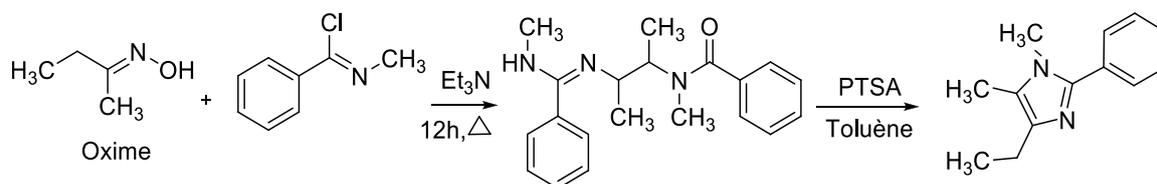
## Schéma 1

La synthèse de Radziszewski consiste à condenser un composé dicarboxylé comme le glyoxal,  $\alpha$ -cétoaldéhyde ou  $\alpha$ -dicétone avec un aldéhyde en présence d'ammoniaque (schéma 2). Le remplacement d'un équivalent de l'ammoniaque par une amine primaire, permet l'obtention des imidazoles 1-substitués [31].



## Schéma 2

Une nouvelle approche de synthèse du noyau imidazole a été décrite. Cette approche est basée sur un réarrangement multi hétéro-Cope, L'oxime réagit avec le chlorure de *N*-méthylbenzimidoyl pour subir facilement un réarrangement de type multihétéro-Cope à une température élevée (schéma 3). Le traitement de l'intermédiaire obtenu avec l'acide *para*-toluène sulfonique fournit le dérivé imidazolique correspondant avec un bon rendement [32].



## Schéma 3

Certains dérivés d'imidazole peuvent être préparés par l'action des dérivés de la guanidine sur des cétones  $\alpha$ -halogénées (schéma 4). Par exemple, la réaction entre la 2-bromocyclopentanone et le *N*-acétylguanidine donne le 2-acétylaminoimidazole [33]. Par ailleurs, l'éther d'énol du bromomalonaldéhyde réagit avec l'imidine pour donner le 5-formylimidazole [34].

[31] Hofmann, K., *Imidazole and Its Derivatives*, Part I, Interscience Publishers, New York, **1953**.

[32] Lantos, I.; Zhang, W. -Y.; Shui, X.; Eggleston, D. S., *J. Org. Chem.*, **1993**, 58, 7092.

[33] Litle, T. L.; Webber, S. E., *J. Org. Chem.*, **1994**, 59, 7299.

[34] Shilcart, S. C.; Makhallait, M. K.; Fortunak, J. M. D.; Pridgen, L. N., *J. Org. Chem.*, **1997**, 62, 2917.

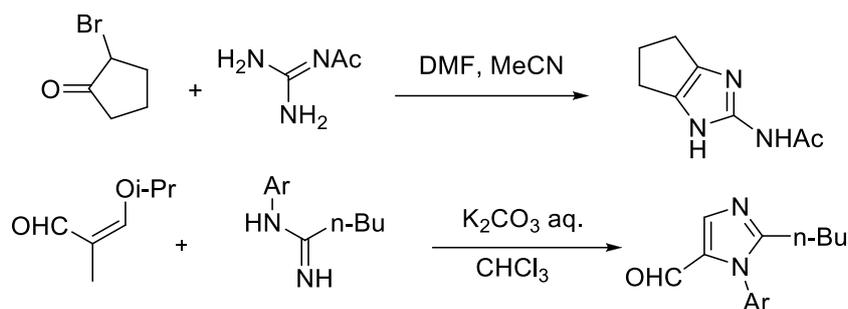


Schéma 4

R. Katritzky et ses coll. [35] ont montré que les dérivés du 4,5-diarylimidazoles peuvent être préparés avec des bons rendements par la réaction de 1-(benzotriazol-1-yl)-*N*-triphenylphosphorylidèneméthylamine avec des amines primaires (schéma 5), suivie du traitement de l'intermédiaire résultant par un dérivé 1,2-diaryléthane-1,2-dione.

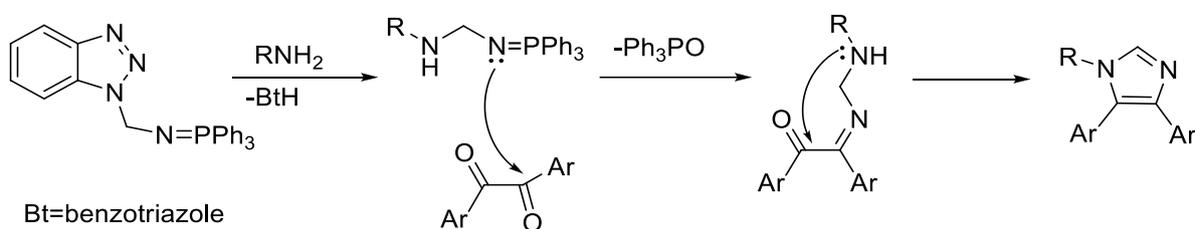


Schéma 5

En présence d'urée (ou de la thiourée), cette réaction conduit à l'imidazole-2(3*H*)-one (ou à l'imidazole-2(3*H*)-thione), qui est en équilibre avec la forme tautomère correspondante (schéma 6), l'imidazol-2-ol (et imidazole-2-thiol) [36].

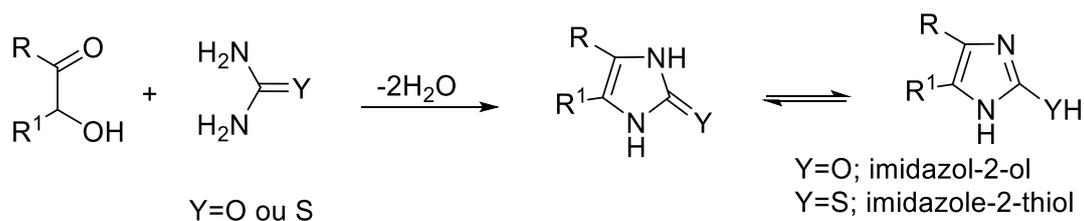


Schéma 6

La réaction des dérivés d' $\alpha$ -aminoacétophénone avec le thiocyanate de potassium, donne accès aux dérivés du 5-aryl-2-mercaptoimidazole (a). La condensation de ce dernier avec le 4-(2-chloroéthyl)-imidazole dans le DMSO en présence de l'éthanoate de sodium conduit à la formation des dérivés de 2-(2-(1*H*-imidazol-4-yl)éthylthio)-5-aryl-1*H*-imidazole

[35] Katritzky, A. R.; Jiang, J.; Harris, P. A., *Heterocycles*, **1990**, 31, 2187.

[36] Beilsteins. *Handbuch der Organischen Chemie, Heterocyclische Reihe*. Ed. Verlag von Julius Springer, Berlin, **1933**, 17.

(b) (schéma 7) [37].

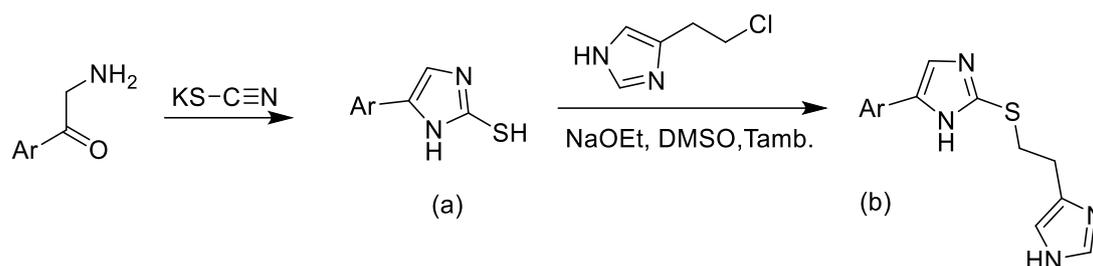


Schéma 7

### I.1.3 Intérêt des dérivés de l'imidazole :

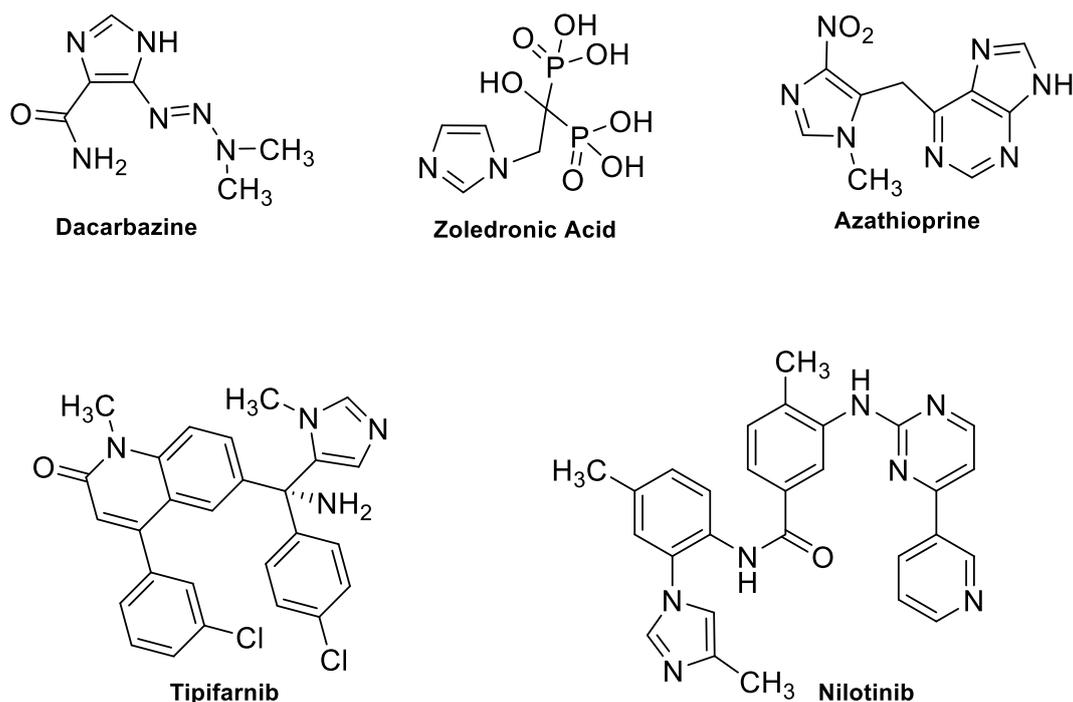
L'imidazole et ses dérivés représentent une classe importante dans la famille des hétérocycles en raison de leurs utilités aussi bien dans le domaine biologique, médicinal et thérapeutique (vitamine, hormones, antibiotique...), que dans le secteur industriel et technologique (inhibiteurs de corrosion, colorants, agents stabilisants ....etc.)

#### I.1.3.1 L'imidazoles en tant qu'agents anticancéreux :

Plusieurs travaux de recherches ont révélé que les dérivés de l'imidazole possèdent un potentiel considérable en tant qu'agents anticancéreux. Généralement, le noyau imidazole peut intervenir dans le clivage de l'ADN à travers des interactions telles que les liaisons hydrogène, les liaisons de coordination et les interactions " $\pi$ - $\pi$ ", et de ce fait ils stoppent la croissance et la division des cellules tumorales. En outre, les imidazoles peuvent facilement se lier aux molécules de protéines par rapport aux autres hétérocycles. En plus, certains médicaments contenant un noyau imidazole, à des concentrations élevées, pourraient prévenir directement la synthèse des composants essentiels à la membrane cellulaire sans interférence avec les stérols et les esters de stérol [38]. De nombreux dérivés d'imidazole jouant le rôle d'agents anticancéreux, tels que la dacarbazine, l'acide zolédronique, l'azathioprine, le tipifarnib et le nilotinib ont été utilisés pour la chimiothérapie (figure I.7).

[37] (a) Grant, R. L.; Pyman, F. L. *J. Chem. Soc.*, **1921**, 119, 189 ; (b) Snyder, H. R.; Elson, T. *J. Am. Chem. Soc.*, **1954**, 76, 3039 ; (c) Norris, T.; Mckee, R. L. *J. Am. Chem. Soc.*, **1955**, 77, 1056 ; (d) Plazzi, P. V.; Bordini, F.; Mor, M.; Silva, C.; Morini, G.; Garetta, A.; Barocelli, E.; Vitali, T.; *Eur. J. Med. Chem.*, **1995**, 30, 881 ; (e) Mor, M.; Bordini, F.; Silva, C.; Rivara, S.; Grivori, P.; Plazzi, P. V.; Ballabeni, V.; Caretta, A.; Barocelli, E.; Impicciatore, M.; Carrupt, P. A.; Testa, B. *J. Med. Chem.*, **1997**, 40, 2571.

[38] Shalini, K.; Sharma, PK.; Kumar, N., *Chem Sinica.*, **2010**, 1, 36.



**Figure I.7** : Formules développées des composés anticancéreux à base d'imidazole.

### I.1.3.2 L'imidazole en tant qu'agent antifongique :

Les composés azoles tels que les imidazoles et les triazoles sont les premiers agents antifongiques synthétiques (figure I.8) [39].

Le clotrimazole lancé en 1972, est un antifongique à large spectre. Il a été principalement utilisé pour le traitement des maladies infectieuses, notamment la candidose cutanée [40]. Depuis, de nombreux efforts ont été consentis pour exploiter un grand nombre de médicaments antifongiques à base d'imidazole, tels que le bifonazole, croconazole, oxiconazole, climbazole, ketoconazole [41]. De nouveaux types d'agents antifongiques à base d'imidazole tels que l'Eberconazole et le Luliconazole ont été mis sur le marché en 2005 [42].

Tous ces composés ont montré leur potentialité comme agents antifongiques. Toutefois, avec l'utilisation répandue des médicaments antifongiques actuels, l'augmentation de la résistance des champignons a largement influencé leurs effets thérapeutiques. Ainsi la

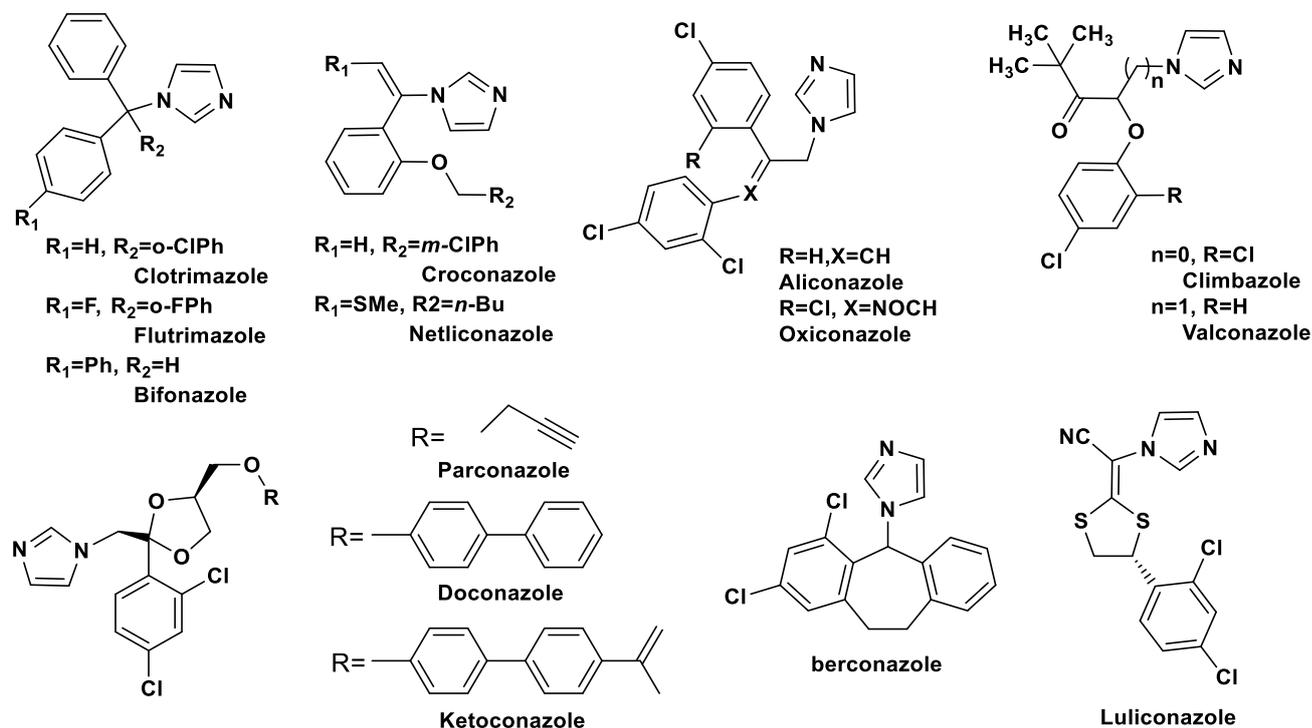
[39] (a) Kathiravan, M. K.; Salake, A. B.; Chothe, A. S.; Dudhe, P. B.; Watode, R. P.; Mukta, M.; S.; Gadhwe, S., *Bioorg. Med. Chem.*, **2012**, 20, 5678; (b) Zhai, B.; Lin, X.; R., *Curr. Pharm. Biotechnol.*, **2011**, 12, 1255.

[40] Ashley ESD. Pharmacology of azole antifungal agents, Editeur, Ghannoum M. A.; Perfect, J. R., *Antifungal Therapy*. New York: *Taylor & Francis Group*, **2009**, 199.

[41] Pierard, G. E.; Vroome, V.; Borgers, M.; Cauwenbergh, G.; Pierard-Franchimont. C., *Curr. Top. Pharmacol*, **2006**, 10, 59.

[42] Koga, H.; Nanjoh, Y.; Makimura, K.; Tsuboi, R., *Med Mycol.*, **2009**, 47, 640.

recherche de nouveaux médicaments plus efficaces et moins toxiques représente un défi majeur pour le chimiste organicien [43-44].



**Figure I.8 :** Structures de médicaments antifongiques à base d'imidazole.

### I.1.3.3 L'imidazole en tant qu'agent antibactérien :

Le développement d'agents antibactériens pour traiter les infections a été l'une des réalisations médicales la plus remarquable au cours du siècle dernier [45]. Quelques structures de médicaments à base d'imidazole sont représentées dans la (figure I.9). Le métronidazole, l'ornidazole, secnidazole, nimorazole et tinidazole sont des médicaments à base de nitroimidazole bien établis en usage clinique, ils sont largement connus pour traiter les maladies causées par les protozoaires et les bactéries anaérobies.

[43] Zhou, C. H.; Mi, J. L. Preparation of Fluotrimazole ether derivatives as antimicrobial agents. *CNPatent* **2009**, CN101391986 (A).

[44] Lamberth, C.; Dumeunier, R.; Trah, S.; Wendeborn, S.; Godwin, J.; Schneiter, P.; Corran, A., *Bioorg. Med. Chem.*, **2013**, *21*, 127.

[45] (a) Cai, J. L.; Lu, Y. H.; Gan, L. L.; Zhang, Y. Y.; Zhou, C. H., *J. Chin. Antibiot.*, **2009**, *34*, 454 ; (b) Zhang, S.L.; Chang, J. J.; Damu, G.L.V.; Fang, B.; Zhou, X. D. ; Geng, R.X. ; Zhou, C.H. *Bioorg. Med. Chem. Lett.*, **2013**, *23*, 1008.

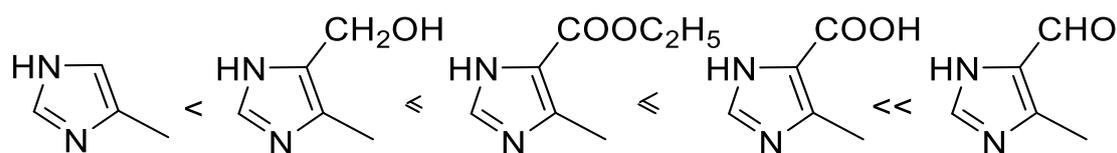


**Figure I.9 :** Structures des médicaments antimicrobiens à base d'imidazole.

Le métronidazole qui a une structure simple et qui a été commercialisé en 1960, possède une forte efficacité inhibitrice pour les bactéries anaérobies Gram-négatives telles que *Helicobacter pylori* et pour les protozoaires tels que *Giardia lamblai* et *Entamoeba histolytica* [46]. Dans le cas de l'ornidazole, l'énantiomère (S) est le seul énantiomère responsable de l'effet thérapeutique vis-à-vis des bactéries anaérobies, protozoaires et trichomonas. Récemment, de nombreux travaux ont été effectués pour mettre au point de nouveaux agents antibactériens à base d'imidazole possédant des activités antibactériennes à large spectre [47].

#### I.1.3.4 L'imidazole en tant qu'inhibiteur de corrosion :

L'influence de quelques imidazole ; contenant différent substituent COOH, COOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, CH<sub>2</sub>OH, et CHO, sur la corrosion de zinc en milieu chlorhydrique a été étudiée par E. Stupnisek-Lisac et coll. dans le but d'établir une corrélation entre la structure moléculaire et l'efficacité inhibitrice [48]. Certaines substances étudiées ont montré de bonne efficacité inhibitrice (72-87%) (figure I.10) :



**Figure I.10 :** Structures des inhibiteurs de corrosion à base d'imidazole.

L'étude de l'inhibition de la corrosion du cuivre en milieu chlorhydrique par les dérivés d'imidazole a été réalisée par R. Gasparac et coll. [49]; les auteurs ont évalué le pouvoir inhibiteur du 4-méthyl-5-hydroxyméthylimidazole, 1-phényl-4-méthylimidazole et 1-(p-

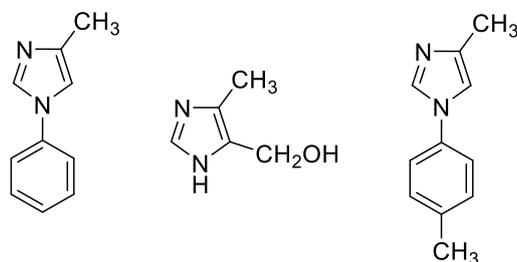
[46] Khabnadideh, S.; Rezaei, Z.; Khalafi, N. A.; Motazedian, M. H.; Eskandari, M., *J. Pharm. Sci.*, **2007**, *15*, 17

[47] (a) Wang, X. L.; Wang, X. L.; Geng, R. X.; Zhou, C. H.; *J. Chin. New. Drug*, **2010**, *19*, 30 ; (b) Munoz-Bonilla, A.; Fernández-García, M., *Prog. Polym. Sci.*, **2012**, *37*, 281.

[48] Stupnisek-Lisac, E.; Kasunic, D.; Vorkapic-Furac, J., *Corros. Sci.*, **1995**, *51*, 767.

[49] Gasparac, R.; Martin, C. R.; Stupnisek, L. E., *J. Electrochem. Soc.*, **2000**, *147*, 548.

tolyl)-4-méthylimidazole en utilisant, différentes méthodes, tel que la perte du poids, les courbes de polarisation et la spectroscopie d'impédance électrochimique. Il a été démontré que les composés étudiés inhibent efficacement la corrosion du cuivre dans les conditions choisies (figure I.11).

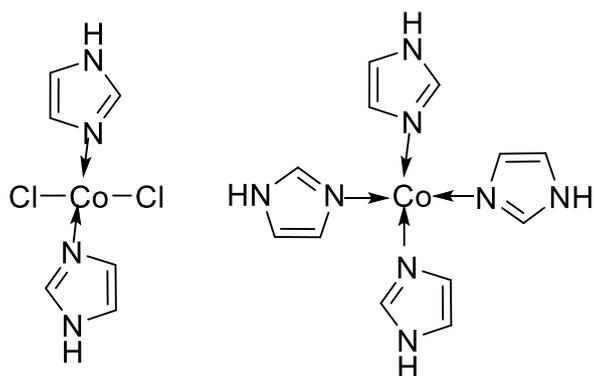


**Figure I.11** : Structures des inhibiteurs de corrosion à base d'imidazole.

#### I.1.3.5 L'imidazole en tant que ligands de coordination:

L'imidazole apparaît comme ligand dans des complexes avec des cations de métaux de transition. La formation des liaisons de coordination met en jeu les atomes d'azote de l'imidazole. L'existence de ces atomes donneurs dans ces molécules, assure la stabilité des complexes organométalliques formés.

Comme la pyridine, l'imidazole forme également des complexes organométalliques avec le Cd(II), Co(II), Zn(II), Pt(II), Mn(II), Cu(II) et le Cu(I). Le chlorure de cobalt peut former des complexes avec deux ou quatre ligands imidazolyles (figure I.12).

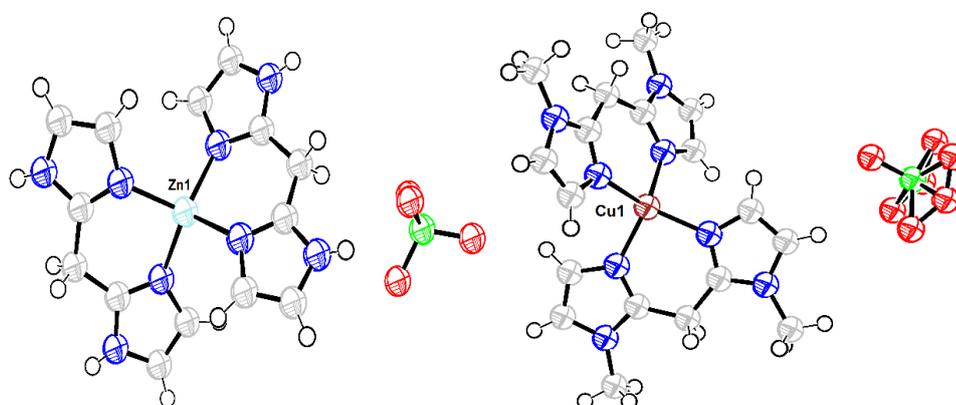


**Figure I.12** : Quelques complexes à ligands imidazole.

Ces complexes métalliques ont été également largement étudiés pour déterminer leurs activités pharmacologiques potentielles ainsi que leurs propriétés chimiques. Ils se montrent généralement plus actifs que le ligand seul [50].

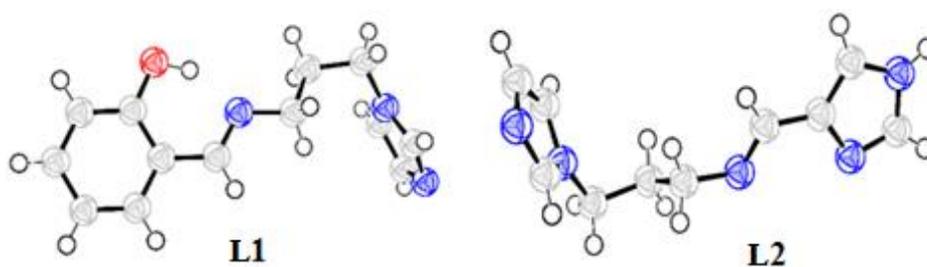
[50] Yellajosula, Y. L. N.; Durga, G.; Jha, A., *Med. Chem. Res.*, **2013**, 22, 2266.

S. Abuskhuna et coll. [51] ont préparé des nouveaux complexes de M (II) (M=Mn, Cu, Zn) avec bis(imidazol-2-yl)méthane (**bim**). Les structures tétraédriques des complexes  $\{M(\text{bim})_2\}(\text{ClO}_4)$  ont été déterminés par la technique de diffraction des rayons X (figure I.13).



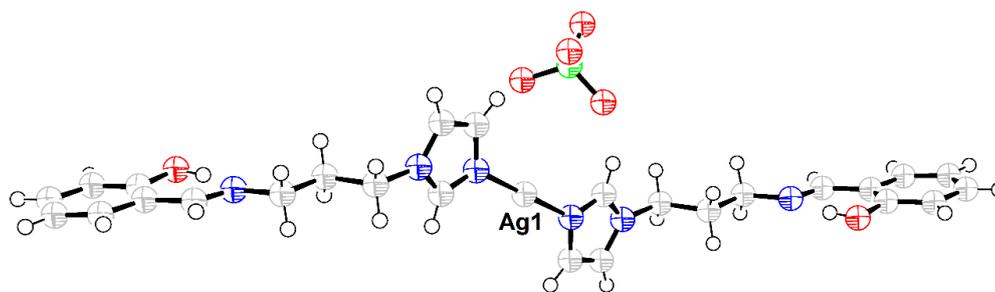
**Figure I.13** : Structure de  $\{M(\text{bim})_2\}(\text{ClO}_4)$ .

J. McGinley et coll. [52] ont réalisé la synthèse et l'évaluation de l'activité antimicrobienne de quelques complexes de coordination à base d'imidazole. Ces derniers ont été obtenus par la réaction des sels métalliques à base de Cu (II), Ag (I) et Zn (II) avec des ligands (bases de schiff) contenant dans leurs structures un noyau imidazole. Les structures des ligands **L1**, **L2** et le complexe  $\{\text{Ag}(\text{L1})_2\}\text{ClO}_4$  ont été déterminée par la technique de diffraction des rayons X. Cette étude a montré que la plupart des complexes d'Ag (I) présentent une activité antibactérienne moyenne et une bonne activité antifongique, cependant les complexes à base de Cu (II) et de Zn (II) sont inactifs en tant qu'agent antimicrobien (figure I.14).



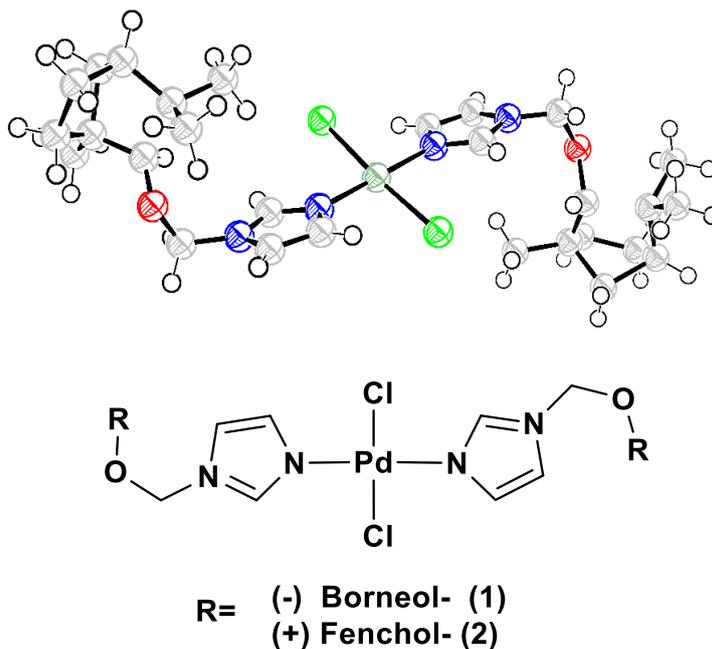
[51] Abuskhuna, S.; McCann, M.; Briody, J.; Devereux, M.; McKee, V., *Polyhedron*, **2004**, *23*, 1731.

[52] McGinley, J.; McCann, M.; Ni, K.; Tallon, T.; Kavanagh, K.; Devereux, M.; Ma, X.; McKee, V., *Polyhedron*, **2013**, *55*, 169.



**Figure I.14 :** Structure des ligands *L1*, *L2* et le complexe  $\{Ag(L1)_2\}ClO_4$ .

W. Zawartka et coll. [53] ont synthétisé et caractérisé deux nouveaux complexes de palladium de type  $\{Pd(im)_2Cl_2\}$  contenant des ligands chiraux comportant un noyau imidazole (im = 1-bornyloxyméthylène imidazole, 1-fenchyloxyméthylène imidazole). La géométrie "plane-carrée" des complexes a été confirmée par la diffraction des rayons X. Les propriétés catalytiques de ces complexes ont été examinées dans des réactions de couplage C-C (Suzuki-Miyaura, Heck) et ont montré une bonne activité catalytique (figure I.15).



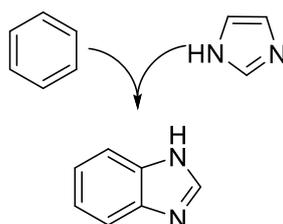
**Figure I.15 :** Structure des catalyseurs à base de Pd.

[53] Zawartka, W.; Gniewek, A.; Trzeciak, A. M., *Inorg. Chim. Acta.*, **2017**, 455, 595.

## I.2 Synthèses et applications des composés à base benzimidazole :

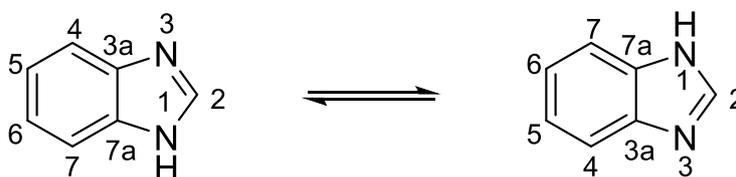
### I.2.1 Le benzimidazole :

Le benzimidazole est un composé hétérocyclique aromatique planaire résultant de la fusion d'un cycle benzénique et d'un cycle imidazole. Portant deux atomes d'azote en position 1 et 3 (figure I.16). Le benzimidazole est une base plus faible ( $pK_a = 5.68$ ) que l'imidazole. Il est un acide plus fort ( $pK_a = 12.75$ ) que l'imidazole. C'est un composé amphotère. Il forme des sels stables avec de nombreux métaux et des sels de benzimidazolium avec les acides forts.



**Figure I.16 :** Le noyau benzimidazole.

Comme pour l'imidazole, le benzimidazole substitué de façon asymétrique présente une tautomérie due à la prototropie de H de NH se traduit par équilibre suivant [54] (figure I.17).



**Figure I.17 :** Tautomérie annulaire.

### I.2.2 Quelques méthodes de synthèse des benzimidazoles :

Les benzimidazoles ont été le plus souvent préparés à partir de la réaction de o-phénylènediamine avec des composés carbonylés (acides carboxyliques, aldéhydes, etc), en utilisant des acides forts tels que l'acide polyphosphorique, l'acide chlorhydrique, ou l'acide borique (schéma 9). L'utilisation de réactifs plus doux, en particulier des acides de Lewis, améliore le rendement de cette réaction [55]. Les diacides conduisent à des bis (2-benzimidazolyl) alcanes.

[54] Townsend, L. B; Wise D. S., *Parasitology Today*, **1990**, 6, 107.

[55] Lu, J.; Yang, B.; Bai, Y., *Synth. Commun.*, **2002**, 32, 3703.

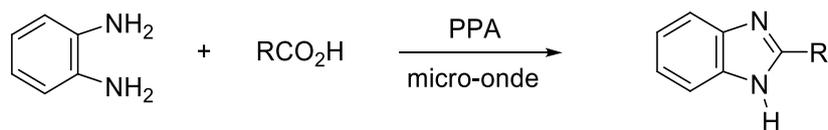


Schéma 9

Une procédure simple et efficace pour la synthèse des benzimidazoles substitués consiste en la condensation « *One pot* » de l'*o*-phénylènediamines avec des aldéhydes aromatiques, en présence de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> et HCl dans l'acétonitrile (schéma 10). Cette réaction permet l'isolement facile et rapide du benzimidazole, et donne d'excellent rendement [50].

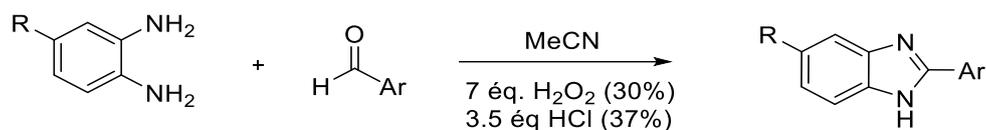


Schéma 10

D'autres méthodes de synthèse des benzimidazoles substitués en position 2 ont été développées, et présentent comme avantage une voie d'accès plus rapide, et une séparation facile des produits désirés.

L'utilisation du cerium ammonium nitrate comme catalyseur en présence du H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, pour la conversion de l'*o*-phénylènediamine en présence d'un aldéhyde aromatique, permet d'obtenir le 2-arylbenzimidazole avec de bons rendements (schéma 11) [56].

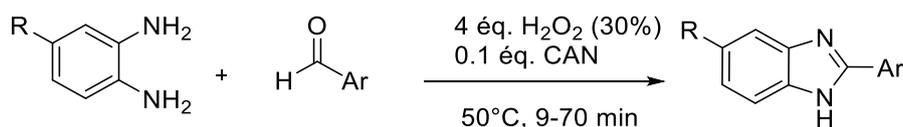


Schéma 11

Différents 2-arylbenzimidazoles ont été synthétisés à partir de l'*o*-phénylènediamine et des aldéhydes aromatiques en une seule étape, par l'utilisation d'iode hypervalent comme oxydant (schéma 12). Cette réaction est réalisée dans des conditions douces, avec un temps de réaction court, et des rendements élevés [57].

[56] Bahrami, K.; Khodaei, M. M.; Naali, F., *J. Org. Chem.*, **2008**, *73*, 6835.

[57] Du, L. -H.; Wang, Y. -G., *Synthesis*, **2007**, 675.

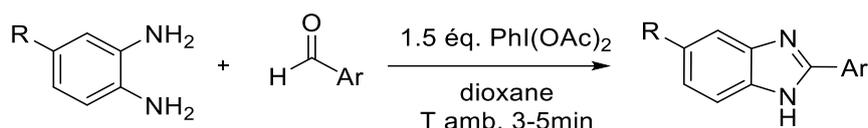


Schéma 12

L'addition d'oxone à un mélange d'*o*-phénylènediamine et un aldéhyde, facilite la formation rapide du noyau benzimidazole dans des conditions très douces. La réaction a été étudiée dans des différents milieux, ce qui a permis de déterminer les conditions réactionnelles favorables (schéma 13) [58].

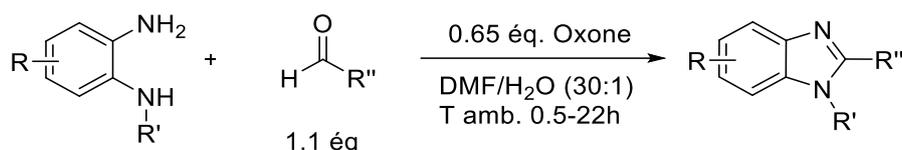


Schéma 13

Une procédure simple et efficace pour la synthèse des benzimidazoles substitués consiste en la condensation du 1,2-diaminobenzène avec des aldéhydes aromatiques ou aliphatiques, mais dans ce cas un oxydant est nécessaire (schéma 14). La réaction d'un équivalent d'aryl ou alkylaldéhyde donne d'abord un monoarylimine, lequel est oxydé en 2-aryl ou 2-alkylbenzimidazole [59].

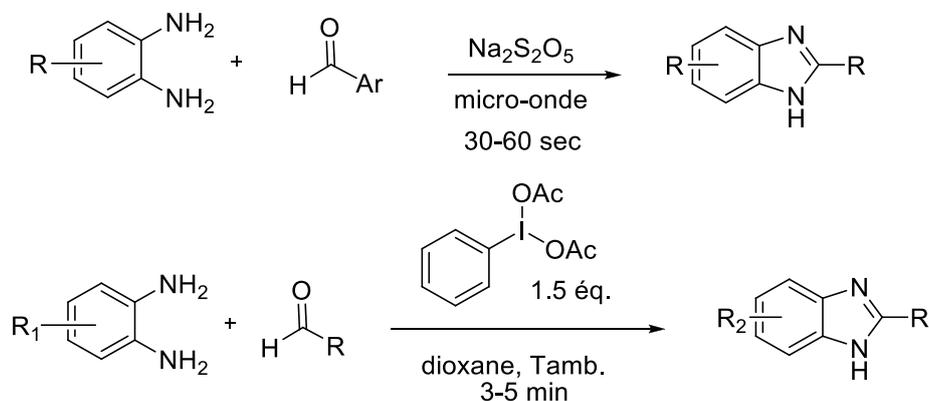


Schéma 14

[58] Beaulieu, P. L.; Haché, B.; Von Moos, E., *Synthesis*, **2003**, 1683.

[59] (a) Navarrete-Vázquez, G.; Moreno-Díaz, H.; Estrada-Soto, S.; Torres-Piedra, M.; León-Rivera, I.; Tlahuext, H.; Muñoz-Muñiz, O.; Torres-Gómez, H., *Synth. Commun.*, **2007**, *37*, 2815; (b) Du, L.-H.; Wang, Y. - G., *Synthesis*, **2007**, 675.

L'orthoformiate d'éthyle est un excellent réactif pour préparer les benzimidazoles non substitués en position 2 (schéma 15). Cette réaction est réalisée dans des conditions douces et permet l'isolement facile et rapide du benzimidazole, et donne d'excellent rendement [60].

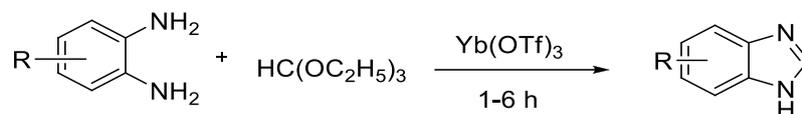


Schéma 15

De nombreux réactifs permettent de synthétiser des dérivés de benzimidazoles à partir du 1,2-diaminobenzène ou de ses dérivés. Par exemple, l'action du phosgène ou l'urée sur le 1,2-diaminobenzène donne accès aux benzimidazolones correspondants [61] (schéma 16).

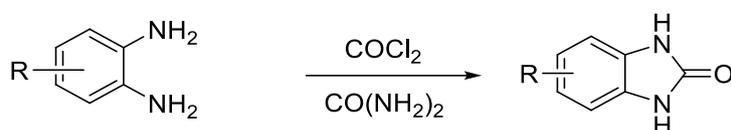


Schéma 16

Le disulfure de carbone en présence d'hydroxyde de potassium, ou la thiourée, par chauffage, fournissent des benzimidazole-2-thiols en présence des dérivés du 1,2-diaminobenzène, tandis que le 2-aminobenzimidazole est le résultat de la réaction du bromocyanogène ou du cyanamide sur le 1,2-diaminobenzène [62] (schéma 17).

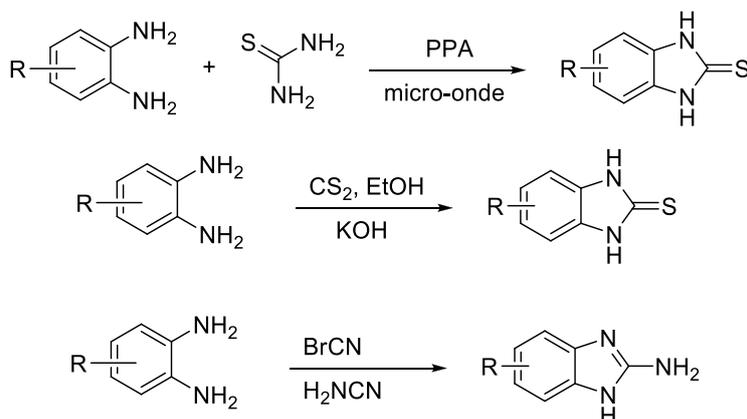


Schéma 17

[60] Wang, L.; Sheng, J.; Tian, H. Qian, C., *Synth. Commun.*, **2004**, *34*, 4265.

[61] (a) Boon, W. R., *J. Chem. Soc.*, **1947**, 307 ; (b) Hayward, R. J.; Meth-Cohn, O., *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, **1975**, 212 ; (c) Maclaren, J. A., *Aust. J. Chem.*, **1977**, *30*, 455 ; (c) Qian, F.; McCusker, J. E.; Zhang, Y.; Main, A. D. Chlebowski, M. Kokka, M. McElwee-White, L., *J. Org. Chem.*, **2002**, *67*, 4086.

[62] Galal, S. A.; Abdelsamie, A. S.; Tokuda, H.; Suzuki, N.; Lida, A.; El Hefnawi, M. M.; Ramadan, R. A.; Atta, M. H. E.; El Diwani, H. I., *Eur. J. Med. Chem.*, **2001**, *46*, 327.

Les arylamidines, préparées à partir d'imidates ou de chlorimines, peuvent être cyclisées en benzimidazoles. L'utilisation de tétraacétate de plomb, par exemple, permet de réaliser la cyclisation de *N*-arylamidine en benzimidazole (schéma 18) [63].

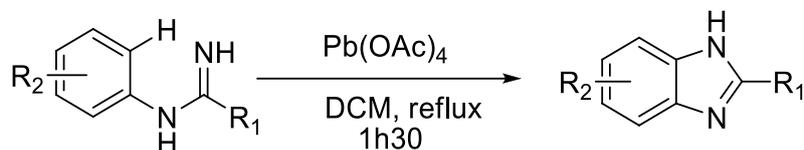


Schéma 18

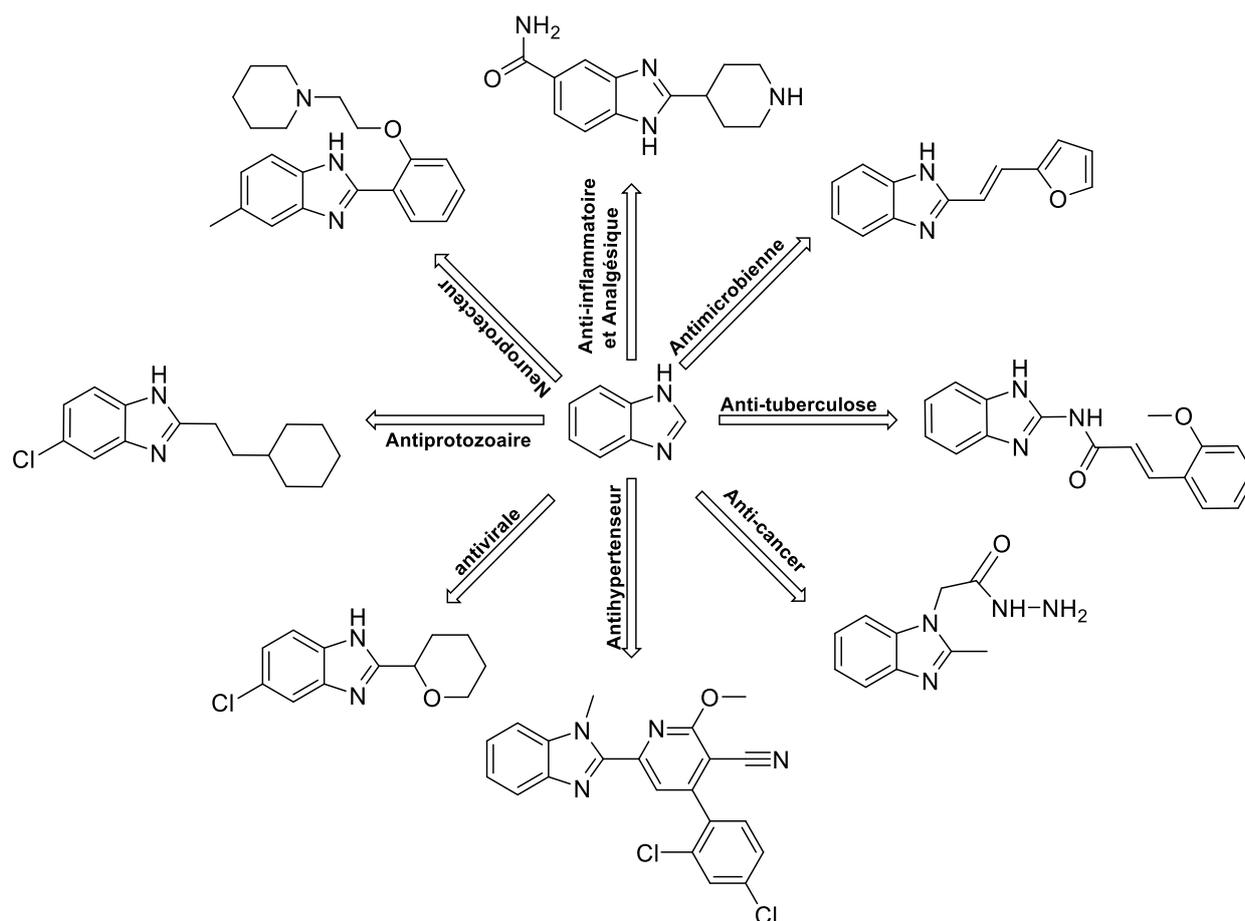
### I.2.3 Intérêt des dérivés de benzimidazole :

Il est connu que le benzimidazole et ses dérivés comptent parmi les composés hétérocycliques bioactifs qui ont reçu le plus d'attention du fait de leurs applications dans divers domaines [64]; à savoir comme des antimicrobiens, des anti-inflammatoires et des analgésiques, des antituberculeux, des antioxydants, des anti-protozoaires, des anticancéreux, des antiviraux, des antiulcéreux, des antihypertenseurs, des antiparasitaires, des diurétiques et des inhibiteurs d'acétylcholinestérase (maladie d'Alzheimer) (figure I.18). Ils sont également connus pour leurs propriétés complexantes vis-à-vis des cations métalliques [65].

[63] Chaudhury, S.; Debro, A.; Mahajan, M. P., *Can. J. Chem.*, **1982**, *60*, 1122.

[64] (a) Akhtar, W., Khan, M. K.; Verma, G.; Shaquiquzzaman, M.; Rizvi, M. A.; Mehdi, S. H.; Akhter, M.; Alam, M., *Eur. J. Med. Chem.* **2017**, *126*, 705; (b) Shalini, K.; Kumarsharma, B.; Kumar, N., *Der chemica sinika.*, **2010**, *1*, 36; (c) Bai, Y. B.; Zhang, A. L.; Tang, J. J.; Gao, J. M., *J. Agric. Food Chem.*, **2013**, *61*, 2789; (d) Gupta, P. Hameed, S. Jain, R., *Eur. J. Med. Chem.*, **2004**, *39*, 805.

[65] Wallace, M. B.; Feng J.; Zhang Z.; Skene, R. J.; Shi, L.; Caster, C. L.; Kassel, D. B.; Xu, R.; Gwaltney, S. L. *Bioorg. Med. Chem. Lett.*, **2008**, *18*, 2362.



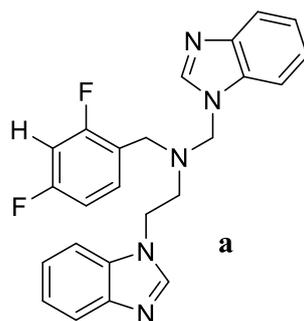
**Figure I.18** : Intérêt biologique des dérivés de benzimidazole.

### I.2.3.1 Le benzimidazole en tant qu'agent antimicrobien :

Ces dernières années, des programmes de découverte de médicaments antimicrobiens de l'industrie pharmaceutique ont été réorientés à l'identification de nouvelles classes de molécules antibactériennes, et non pas à l'amélioration du pouvoir ou du spectre d'action des classes existantes. Ce changement de stratégie a été mené en raison de l'importance du problème lié à la résistance des bactéries et au besoin conséquent de nouveaux médicaments présentant des mécanismes différents des antibactériens existants actuels.

B. Fang et ses coll. [66] ont synthétisé et évalués l'activité antimicrobienne de quelques composés de bis-benzimidazole. Le composé (a) présente une excellente activité contre *Pseudomonas aeruginosa* (figure I.19a).

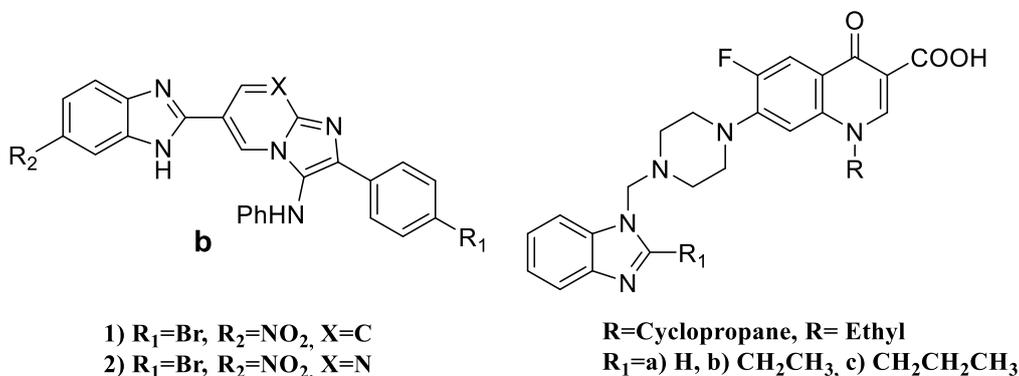
[66] Fang, B.; Zhou, C.; Rao, X., *Eur. J. Med. Chem.*, **2010**, 45, 4388.



**Figure I.19a** : Structure de l'agent antimicrobien *a*.

T. Al-Tel et ses coll. [67] ont rapporté la synthèse de quelques dérivés de benzimidazole-pyridine-pyrimidine et ont évalué leur effet contre différentes souches microbienne. Les composés préparés ont montré des propriétés antibactériennes très encourageants comparant à l'amoxicilline et au Céfixime. Les composés **b** (**1**, **2**) contenant un halogène dans leur structure ont montré une bonne activité antibactérienne (Figure I.19b).

S. Jubie et ses coll. [68] ont décrit la synthèse des hétérocycles nouveaux contenant le ciprofloxacine et du norfloxacine attaché à un noyau benzimidazoles. Les dérivés préparées ont montré une activité antimicrobienne envers *Bacillus subtilis*, *Klebsiella pneumoniae* et *Pseudomonas aeruginosa* (Figure I.19b).



**Figure I.19b** : Structures des agents antimicrobiens à base de benzimidazole.

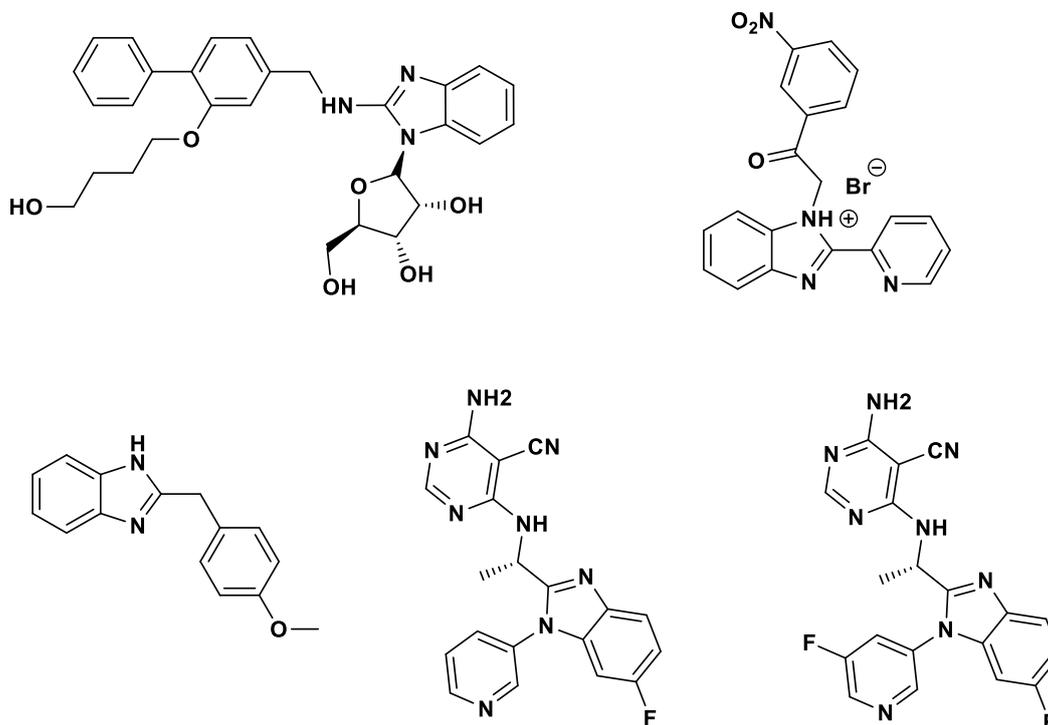
### I.2.3.2 Le benzimidazole en tant qu'agent anti-inflammatoire et analgésique :

Dans la littérature, on recense plusieurs substances synthétique, contenant le noyau benzimidazole, qu'ont montré des activités en tant qu'analgésique et/ou antiinflammatoire.

[67] Al-Tel, T. H.; Al-Qawasmeh R. A., *Eur. J. Med. Chem.* **2010**, *45*, 5848.

[68] Jubie, S.; Rajeshkumar, R.; Yellareddy, B.; Siddhartha, G.; Sandeep, M.; Surendrareddy, K.; Dushyanth, H.S.; Elango, K., *J. Pharm. Sci.*, **2010**, *2*, 69.

Plusieurs travaux ont été réalisés dans ce sens [69]. Quelques structures d'agent anti-inflammatoire et/ou analgésique sont illustrés dans la figure I.20.



**Figure I.20** : Molécules à activité anti-inflammatoire et/ou analgésique.

### I.2.3.3 Quelque inhibiteur de corrosion à base de benzimidazole :

Il existe de très nombreux composés organiques susceptibles d'être utilisés comme inhibiteurs. Quelques inhibiteurs à base de benzimidazole sont illustrés dans la (Figure I.21).

D. Zhanga et coll. ont étudié le pouvoir inhibiteur du 6-(dodecyloxy)-1H-benzo[d]imidazole (**dbi**) sur l'acier doux en milieu acide chlorhydrique (1M) (Figure I.21). L'étude de ce dérivé a montré une grande capacité d'inhibition à la corrosion [70].

A. Dutta et coll. [71] ont étudié l'action inhibitrice de certains composés organiques de la famille de bis-benzimidazole sur l'acier doux en milieu acide chlorhydrique (1M). Ils ont révélé une bonne efficacité inhibitrice figure I.21. Les résultats obtenus montrent clairement que l'efficacité inhibitrice évolue, selon l'ordre suivant : (**bbp**) > (**bbms**) > (**bbmo**) > (**bbe**).

[69] (a) Renard, J. F.; Hubert, F. P.; Leval, X. d.; Pirotte, B. *Eur. J. Med. Chem.*, **2014**, *74*, 12 ; (b) Banerjee, A. G.; Das, N.; Shengule, S. A.; Srivastava, R. S.; Eur. S. K., *J. Med. Chem.*, **2015**, *101*, 81 ; (c) Boggu, P. R.; Venkateswararao, E.; Manickam, M.; Kwak, D.; Kim, Y.; Jung, S. H. *Bioorg. Med. Chem.*, **2016**, *24*, 1872 ; (d) Tatani, K.; Hiratochi, M.; Kikuchi, N.; Kuramochi, Y.; Watanabe, S.; Yamauchi, Y.; Itoh, F.; Isaji, M.; Shuto, S., *J. Med. Chem.*, **2016**, *59*, 3719.

[70] Zhanga, D.; Tanga, Y.; Qia, S.; Donga, D.; Cangb, H.; Lu, G., *Corros. Sci.*, **2016**, *102*, 517.

[71] Dutta, A.; Saha, S. Kr.; Banerjee, P.; Sukul, D., *Corros. Sci.*, **2015**, *97*, 7.

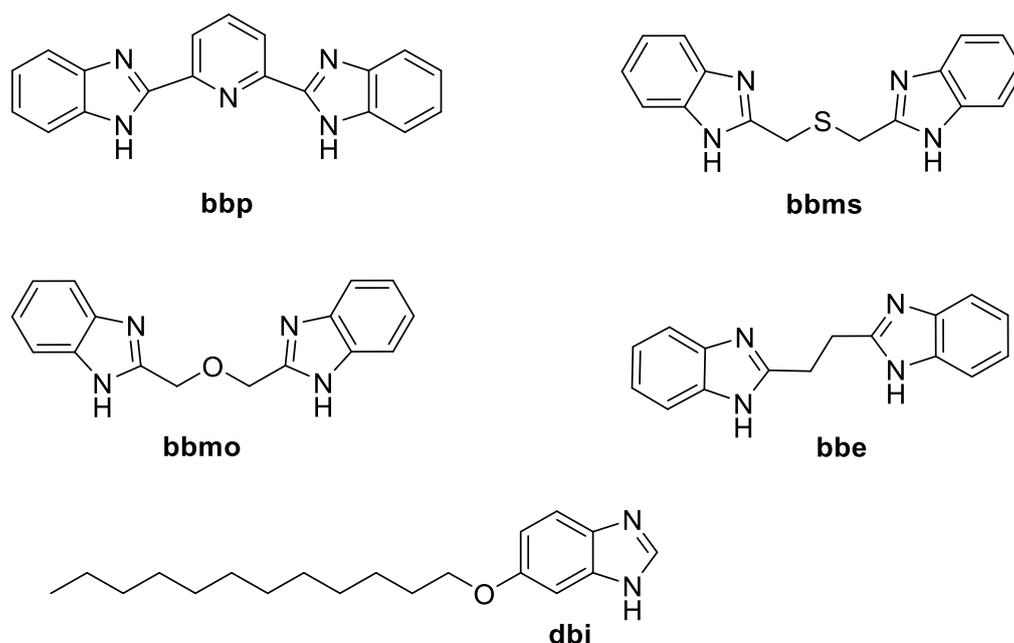


Figure I.21 : Molécules à activité anticorrosion.

#### I.2.3.4 Le benzimidazole en tant que ligand de coordination:

H. Küçükbay et coll. [72] ont préparé et caractérisé des nouveaux complexes de métaux de transition M (II) (M=Co, Fe, Zn) avec les ligands 1-(3-phényl)propyl benzimidazole (**PPBI**), 5-nitro-1-(3-phényl)propyl benzimidazole (**PPNBI**), 1-[2-(4-morpholiny)éthyle] benzimidazole (**MEBI**), 1-[2-(1-piperidiny)éthyle]benzimidazole (**PEBI**), and 5-nitro-1-[2-(1-piperidiny)éthyle]benzimidazole (**PENBI**).

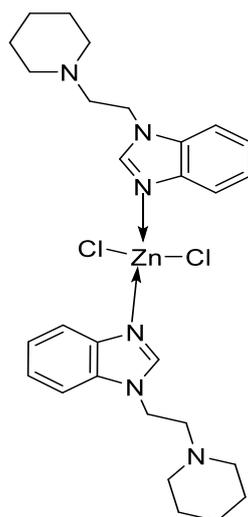
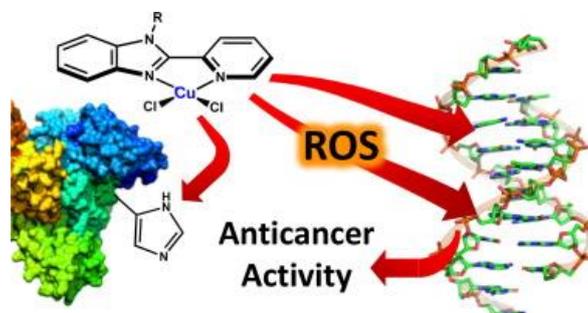


Figure I.22 : Structure de  $\{Zn(L)_2Cl_2\}$ .

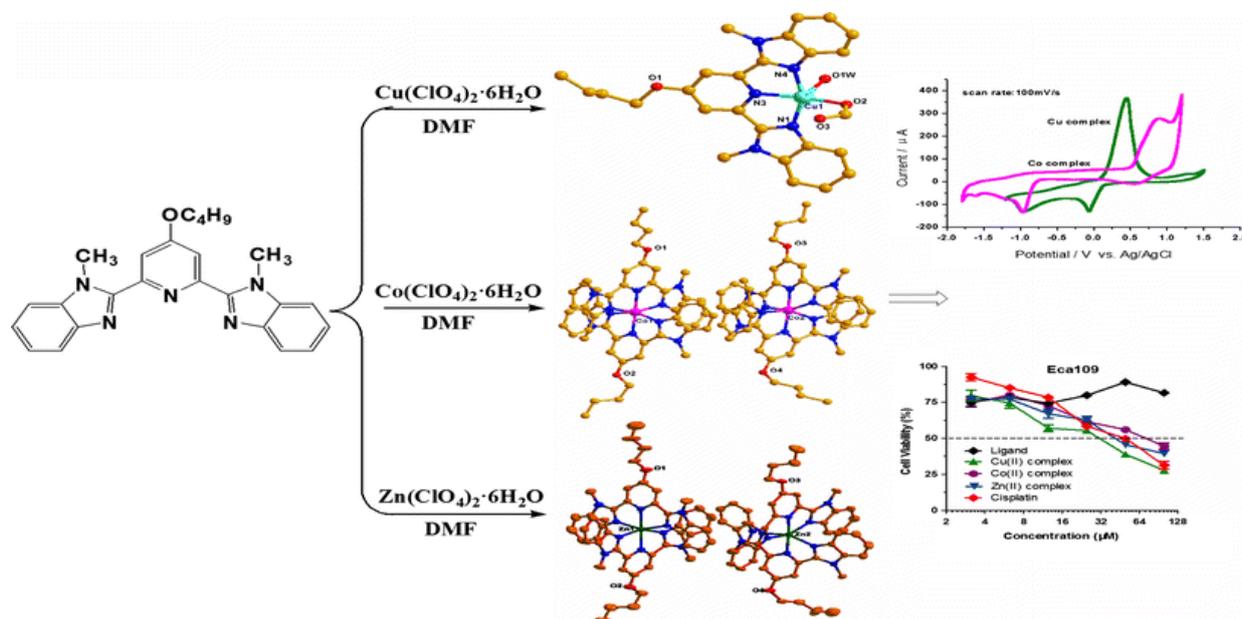
[72] Küçükbay, H.; Yılmaz, Ü.; Akkurt, M.; Büyükgüngör, O., *Turk. J. Chem.*, **2015**, 39, 108.

Plus récemment, E. Kathleen et coll. [73a] ont rapporté la synthèse et la caractérisation de complexes de cuivre de (2-(2-pyridyl) benzimidazole) et son activité en tant qu'agents anticancéreux. Ce complexe montre une activité plus importante que celle du ligand et du sel métallique (Figure I.a23).



**Figure I.a23 :** Complexe de coordination de Cu en tant qu'agents anticancéreux

D'autre part, R-K. Pan et coll. [67b] ont synthétisé et caractérisé des nouveaux complexes de M(II) (M= Cu, Co, Zn) avec le 4-butyloxy-2,6-bis(1-méthyl-2-benzimidazolyl)pyridine. Les structures des complexes ont été déterminées par l'analyse de diffraction des rayons X. Ainsi que l'activité anti-tumorale et l'activité redox des complexes ont été examinées (Figure I.b23).



**Figure I.b23 :** Complexes de coordination à base de benzimidazole.

[73] (a) Kathleen, E.; Prosser, S.; Chang, W.; Saraci, Fe.; Phuc, H. Le.; Walsby, C. J.; *J. Inorg. Biochem.*, **2017**, *167*, 89 ; (b) Pan, R.-K.; Song, J.-L.; Li, G.-Bi.; Lin, S.-Q.; Liu, S.-G.; Yang, G.-Z., *Transit. Met. Chem.*, **2017**, *42*, 253.



## **CHAPITRE II**

*Résultats et discussion:  
Synthèse et caractérisation*

## II. Résultats et discussion :

Dans cette partie, nous présenterons la préparation, la caractérisation et la description structurale de quatre ligands contenant le benz(imidazol) comme noyau de base et onze nouveaux complexes de coordination à base de ces ligands de formule générale  $[M(II)L_{10u}2Cl_2]$ . La plupart des complexes ont été caractérisés par diffraction des rayons X sur monocristal, analyse élémentaire et spectroscopie RMN, IR et UV-vis.

### II.1 Préparation des matériaux de base :

#### II.1.1 Synthèse du (1*H*-benzo[*d*]imidazol-2-yl)méthanethiol :

Le (1*H*-benzo[*d*]imidazol-2-yl)méthanethiol a été obtenu par une réaction entre 1 équivalent d'*o*-phénylène diamine et 1.2 équivalent d'acide thioglycolique, en présence d'acide chlorhydrique (5M). Le mélange est chauffé à reflux pendant 24 heures. A la fin de la réaction, le mélange est refroidi à l'aide d'un bain de glace puis neutralisé par l'ammoniaque (25%). Le (1*H*-benzo[*d*]imidazol-2-yl)méthanethiol **1** est obtenu avec un rendement de 87%. La réaction est représentée dans le schéma 1 [74].

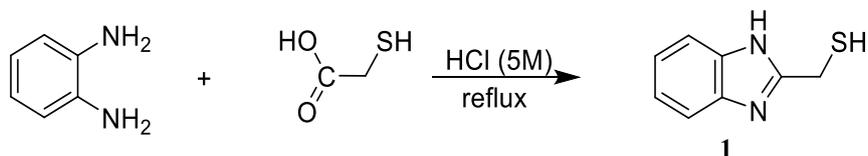


Schéma 1

Sur le spectre RMN <sup>1</sup>H du composé **1**, on observe deux multiplets dans l'intervalle 7.63-7.60 ppm et 7.35-7.27 ppm correspondants aux quatre protons du noyau benzimidazole. La structure est confirmée par l'apparition d'un singulet à 4.07 ppm d'intégration 2H qui correspond au méthylène porteur de la fonction (-SH).

En RMN du carbone, tous les signaux attendus sont présents. On signalera en particulier, la présence à champ fort à 22.1 ppm, d'un signal qui correspond au carbone du groupement méthylène. Les carbones aromatiques résonnent entre 153.3 et 115.1 ppm.

#### II.1.2 Synthèse du 2-(chlorométhyl)-1*H*-benzo[*d*]imidazole :

Le 2-(chlorométhyl)-1*H*-benzo[*d*]imidazole est obtenu par une réaction entre 1 équivalent d'*o*-phénylène diamine et 1.2 équivalent l'acide chloroacétique en présence d'acide

[74] Chimiri, A.; Monforte, M. A.; Monforte, P.; Monforte, P.; Nicolò, F.; Rao, A.; Zappalà, M., *Heterocycles*, **2000**, 53, 613.

chlorhydrique (5M) [75]. Après un chauffage à reflux pendant 18 heures, le mélange est refroidi dans un bain de glace, puis neutralisé lentement avec l'ammoniaque (25%). Le 2-chlorométhyl-1*H*-benzo[*d*]imidazole **2** est obtenu avec un rendement de 92%. La réaction est représentée dans le schéma 2.

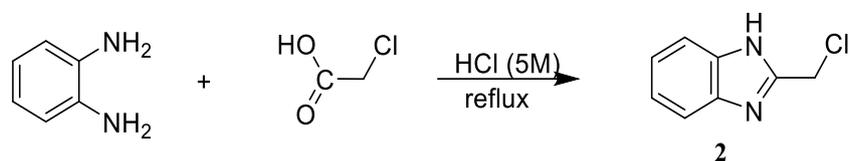


Schéma 2

La structure du composé **2** a été confirmée par l'étude du spectre RMN  $^1\text{H}$ . En effet, les protons aromatiques résonnent entre 7.66 et 7.31 ppm sous forme de deux multiplets avec une intégration de deux protons pour chaque multiplet. Le signal du groupement méthylène sort à 4.90 ppm sous forme d'un singulet.

Sur le spectre RMN  $^{13}\text{C}$ , on observe à 149.7 ppm un signal qui correspond au carbone quaternaire situé entre les deux atomes d'azote. Les carbones aromatiques résonnent entre 136.2 et 115.5 ppm, tandis que le méthylène sort à 38.6 ppm.

### II.1.3 Synthèse du 1*H*-benzo[*d*]imidazole-2-thiole :

Le 1*H*-benzo[*d*]imidazole-2-thiol **3** est obtenu par la réaction d'*o*-phénylène diamine avec le disulfide de carbone en présence de KOH. Le produit attendu est récupéré sous forme d'un solide blanc avec un rendement de 45% après une décoloration par le charbon suivi d'une neutralisation par l'AcOH du mélange réactionnel (schéma 3) [76]. La réaction est représentée dans le schéma suivant :

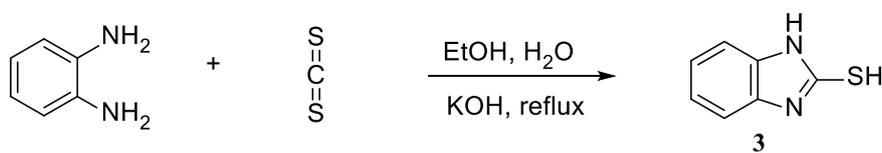


Schéma 3

Les résultats spectroscopiques du composé **3** sont en bon accord avec la structure proposée. L'étude spectrale en RMN $^1\text{H}$  de ce composé montre l'apparition de nouveaux signaux caractéristiques du noyau benzimidazole.

[75] Bai, Y.-B.; Zhang, A.-L.; Tang, J.-J.; Gao, J.-M., *J. Agric. Food. Chem.*, **2013**, 61, 2789.

[76] Mavrova, A.; Denkova, P.; Tsenov, Y.; Anichina, K. K.; Vutchev, D. I., *Bioorg. Med. Chem.*, **2007**, 15, 6291.

Le proton de la fonction (-NH) résonne à 11.95 ppm sous forme d'un singulet large, tandis que les quatre protons du noyau benzimidazole sortent sous forme de deux multiplets entre 7.24 et 6.97 ppm.

#### II.1.4 Le benzo[d]thiazole-2-thiol:

Le benzo[d]thiazole-2-thiol **4** qui est un produit commercial, il a été utilisé sans purification préalable (Figure III.1).

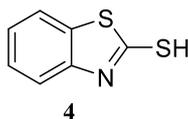


Figure II.1

## II.2. Synthèse des ligands de coordination:

### II.2.1 Synthèse du bis ((1H-benzo[d]imidazol-2-yl)méthyl)sulfane **5** : (bbms)

Le bis ((1H-benzo[d]imidazol-2-yl)méthyl) sulfane (bbms) **5** est obtenu par réaction entre un équivalent du (1H-benzo[d]imidazol-2-yl)méthanethiol **1** et 1.1 équivalent de 2-(chlorométhyl)-1H-benzo[d]imidazole **2** dans le méthanol anhydre et en présence de sodium [77]. Le bis((1H-benzo[d]imidazol-2-yl)méthyl)sulfane est obtenu avec un rendement de 67%. La réaction est représentée dans le schéma 4.

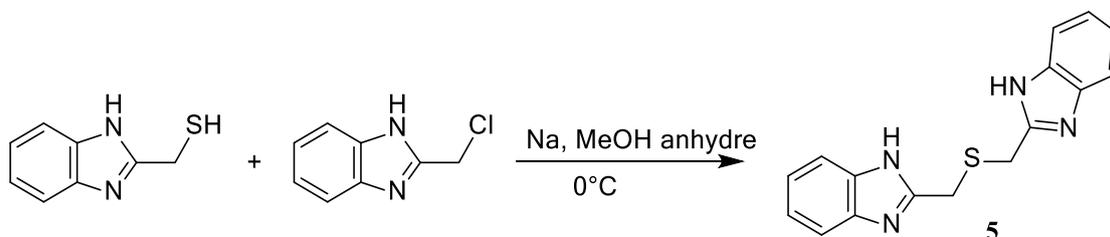


Schéma 4

Les résultats spectroscopiques du composé **bbms** sont en bon accord avec la structure proposée.

L'examen des spectres RMN  $^1\text{H}$  du composé **bbms** montre la présence d'un singulet à 4.08 ppm caractéristique des deux groupements  $\text{CH}_2$  liés aux noyaux benzimidazoles. Les protons aromatiques apparaissent entre 7.56 et 7.16 ppm.

Le spectre du RMN  $^{13}\text{C}$  montre, un signal à 28.8 ppm caractéristique des carbones des groupements méthylènes. Les carbones aromatiques résonnent entre 151.8 et 114.9 ppm.

[77] Klimešová, V.; Koci, J.; Pour, M.; Stachel, J.; Waisser, K.; Kaustová, J., *Eur. J. Med. Chem.*, **2002**, 3, 409.

### II.2.2 Synthèse du 2-(((1H-benzo[d]imidazol-2-yl)méthyl)thio)-1H-benzo[d]imidazole **6** : (btmb)

Le 2-(((1H-benzo[d]imidazol-2-yl)méthyl)thio)-1H-benzo[d]imidazole (btmb) **6** est obtenu avec un rendement de 77% par réaction entre 1 équivalent de 1 H-benzo[d]imidazol-2-thiol **3** et 1.1 équivalent de 2-(chlorométhyl)-1H-benzo[d]imidazole **2** dans le méthanol anhydre en présence de sodium [78]. La réaction est représentée dans le schéma 5.

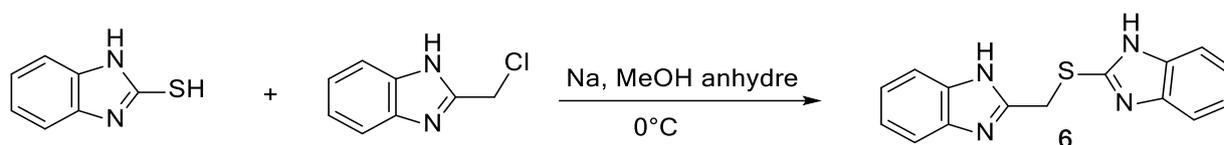


Schéma 5

Les résultats spectroscopiques du composé **btmb** sont en bon accord avec la structure proposée.

Le spectre RMN  $^1\text{H}$  du **btmb** montre l'apparition d'un signal sous forme de singulet à 4.78 ppm attribué aux groupements  $\text{CH}_2$  liés aux différents noyaux benzimidazoles. Les protons aromatiques résonnent entre 7.55 et 7.11 ppm.

### II.2.3 Synthèse du 1-benzyl-2-méthyl-1H-imidazole **7** : (bmi)

Le 1-benzyl-2-méthyl-1H-imidazole (bmi) **7** est obtenu par une réaction entre 1 équivalent de 2-méthyl-1H-imidazole et 1.1 équivalent du chlorure de benzyle dans l'acétonitrile en présence de 1.2 équivalent de carbonate de potassium. Le mélange est chauffé à 85 °C pendant 12 heures [79]. Le 1-benzyl-2-méthyl-1H-imidazole est obtenu avec un rendement de 38%. La réaction est représentée dans le schéma 6.

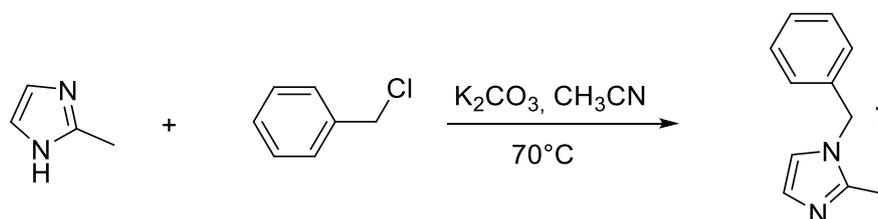


Schéma 6

Les résultats spectroscopiques du composé **bmi** sont en bon accord avec sa structure.

[78] Kopel, P.; Wawrzak, D.; Langer, V.; Cihalova, K.; Chudobova, D.; Vesely, R.; Adam, V.; Kizek, R., *Molecules*, **2013**, *18*, 11978.

[79] Wang, R.; Piekarski, M.M.; Shreeve, J.M., *Org. Biomol. Chem.*, **2006**, *4*, 1878.

L'examen de spectre RMN  $^1\text{H}$  du **bmi** montre l'apparition d'un signal sous forme d'un singulet à 5.11 ppm caractéristique au groupement  $\text{CH}_2$ . Le groupement méthyle lié au noyau imidazole résonne à 2.27 ppm. Les protons aromatiques apparaissent entre 7.43 et 6.84 ppm.

Sur le spectre RMN  $^{13}\text{C}$  on observe un signal à 13.4 ppm caractéristique du groupement méthyl et un signal à 49.2 ppm qui correspond au méthylène. Les carbones aromatiques résonnent entre 144.3 et 120.9 ppm.

#### II.2.4 Synthèse du 2-(((1H-benzo[d]imidazol-2-yl)thio)méthyl)benzo[d]thiazole **8** : (**btmbt**)

Le 2-(((1H-benzo[d]imidazol-2-yl)thio)méthyl)benzo[d]thiazole (**btmbt**) **8** est obtenu par une réaction entre un équivalent de benzo[d]thiazole-2-thiol et 1.1 équivalent de 2-(chlorométhyl)-1H-benzo[d]imidazole dans le méthanol anhydre en présence de 1.2 équivalent de sodium à  $0^\circ\text{C}$  [80]. Le ligand 2-(((1H-benzo[d]imidazol-2-yl)thio)méthyl)benzo[d]thiazole est obtenu avec un rendement de 70%. La réaction est représentée dans le schéma 7.

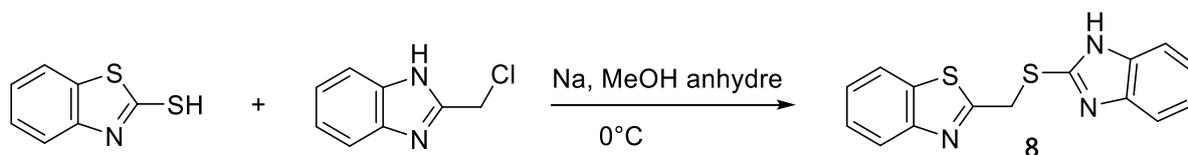


Schéma 7

Les résultats spectroscopiques du composé **btmbt** sont en bon accord avec la structure proposée.

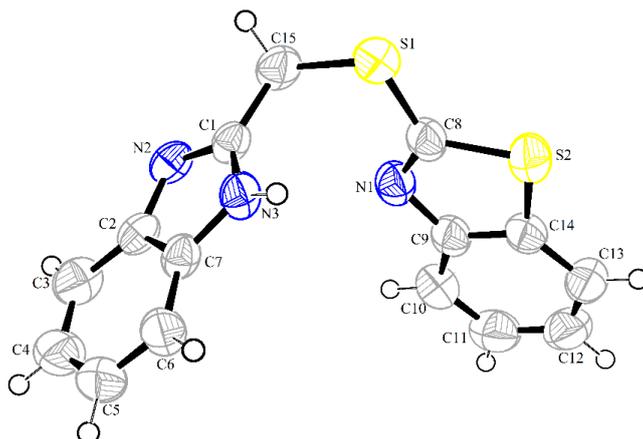
Sur le spectre RMN  $^1\text{H}$  du composé **btmbt**, on observe un signal sous forme de singulet à 4.91 ppm caractéristique du groupement  $\text{CH}_2$  liés aux différents noyaux aromatiques. Les protons aromatiques résonnent entre 8.01 et 7.18 ppm.

La structure du ligand (**btmbt**) a été confirmée aussi par diffraction des rayons X (tableau 1). La représentation ORTEP du ligand est illustrée dans la figure II.2.1.

[80] Mishra, L.; Pandey, K.A.; Agarwala, U.C., *Indian J. Chem., Sect A*, **1993**, 32, 442.

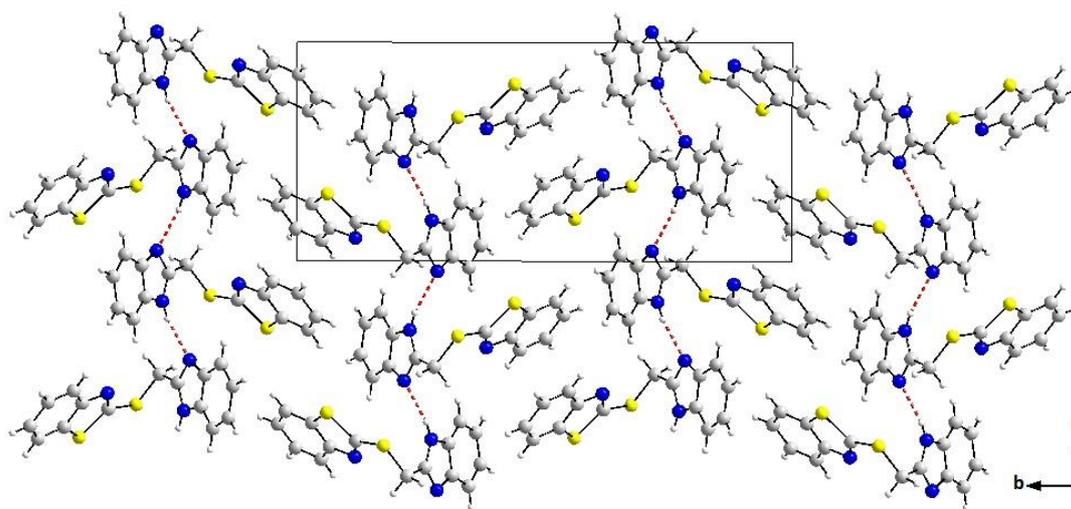
**Tableau 1** : Données cristallographiques, conditions d'enregistrement et résultats d'affinement du composé **btmbt**.

<b>Données cristallographiques</b>	
<i>Formule chimique</i>	C <sub>15</sub> H <sub>11</sub> N <sub>3</sub> S <sub>2</sub>
<i>Masse moléculaire</i>	297.39
<i>Couleur</i>	Jaune
<i>Système cristallin</i>	Monoclinique
<i>Groupe d'espace</i>	P2 <sub>1</sub> /c
<i>a (Å)</i>	7.0716 (8)
<i>b (Å)</i>	21.118 (2)
<i>c (Å)</i>	9.4347 (9)
<i>α (°)</i>	90
<i>β (°)</i>	94.494 (5)
<i>γ (°)</i>	90
<i>V (Å<sup>3</sup>)</i>	1404.7 (3)
<i>Z</i>	4
<i>Densité calculée</i>	1.406
<i>Coefficient d'absorption (mm<sup>-1</sup>)</i>	0.371
<i>F(000)</i>	616
<i>Dimensions du cristal ; mm</i>	0.04×0.05×0.13
<b>Condition d'enregistrement</b>	
<i>Diffractomètre</i>	Bruker APEXII CCD
<i>Radiation</i>	Kα du Mo
<i>Domaine angulaire θ(°)</i>	3.6 ; 29.87
<i>Limite des hkl</i>	-9/9 ; -29/26 ; -13/13
<b>Affinement</b>	
<i>R<sub>int</sub></i>	0.0287
<i>S (GooF)</i>	1.011
<i>Réflexions mesurées</i>	15619
<i>Réflexions indépendantes</i>	4031
<i>Réflexions enregistrées avec I ≥ 2σ(I)</i>	2408
<i>R1 ( I ≥ 2σ(I) ) ; wR2 ( I ≥ 2σ(I) )</i>	0.0437 ; 0.0556
<i>R1 (all data) ; wR2 (all data)</i>	0.0881 ; 0.1112
<i>Paramètres</i>	181
<i>Min, max. resd. dens. [e/Å<sup>-3</sup>]</i>	1.411, -0.241



**Figure II.2.1** : ORTEP du ligand btmbt.

Les molécules s'empilent dans le réseau cristallin sous forme d'une chaîne en zigzag le long de l'axe *c*, parallèlement au plan (001). Ces couches sont liées entre elles par des liaisons hydrogène de type N-H... N (figure II.2.2).



**Figure II.2.2** : Projection du ligand btmbt sur le plan (001); montrant des couches en zigzag, connectées par des interactions de type N-H ...N.

### II.3 Réaction de complexation :

Dans ce qui suit nous allons présenter les résultats aux quelles nous avons parvenus lors des différentes réactions de complexation réalisées sur les ligands hétérocycliques polyazotés précédemment préparés en présence de quelques d'ions métalliques, tel que le  $\text{CoCl}_2$ ,  $\text{HgCl}_2$  et  $\text{ZnCl}_2$ . Les complexes ont été obtenus par l'action des ligands sur les sels métalliques dans un rapport sel métallique/ligand (1/1) pour les ligands **bbms** et **btmb** et (1/2) pour les ligands **bmi**, **btmbt** [81].

#### II.3.1 Obtention des complexes métalliques à partir de ligand **bbms** :

##### II.3.1.1.1 Obtention du complexe $\{\text{Co}(\text{bbms})\text{Cl}_2\}$ **A1**:

1 équivalent de ligand (**bbms**) est mis en présence d'un équivalent de chlorure de cobalt (II) hexahydraté ( $\text{CoCl}_2, 6\text{H}_2\text{O}$ ) dans le méthanol à température ambiante pendant dix-huit heures. Le  $\{\text{Co}(\text{bbms})\text{Cl}_2\}$  **A1** précipite. Ce dernier est récupéré par filtration, lavé plusieurs fois par l'éthanol puis laissé sécher à la température ambiante. Le  $\{\text{Co}(\text{bbms})\text{Cl}_2\}$  **A1** est obtenu avec un rendement de 84% (schéma 8).

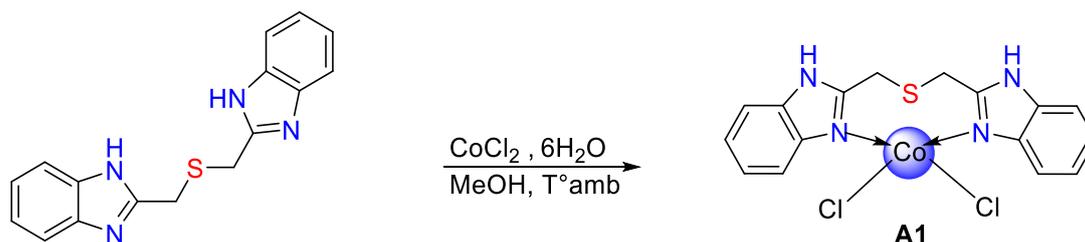


Schéma 8

Des monocristaux d'une qualité exploitable, pour la diffraction des rayons X, du complexe **A1** ont été obtenus par diffusion de l'éther d'éthyle dans une solution du produit brute dans le DMF.

##### II.3.1.1.2 Etude structurale du complexe **A1** :

La diffraction des rayons X nous a révélé que le complexe **A1** est de formule  $\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{Cl}_2\text{CoN}_2\text{S}$  et qui cristallise dans le groupe d'espace  $Pbca$  du système orthorhombique avec les paramètres de maille suivants :

$a = 14.0899 (7) \text{ \AA}$ ,  $b = 15.1625 (6) \text{ \AA}$ ,  $c = 15.8182 (7) \text{ \AA}$  avec  $Z=8$ .

[81] Clegg, W.; Lockhart, J. C.; Musa, F. H., *J. Chem. Soc. Dalton Trans*, **1986**, 47.

Les données cristallographiques, les conditions d'enregistrement et les résultats d'affinement du complexe **A1** sont regroupés dans le tableau II.1.

**Tableau II.1:** Données cristallographiques, conditions d'enregistrement et conditions d'affinement du complexe A1:

<i>Données cristallographiques</i>	
<i>Formule chimique</i>	C <sub>16</sub> H <sub>14</sub> Cl <sub>2</sub> CoN <sub>2</sub> S
<i>Masse moléculaire</i>	424.2
<i>Couleur</i>	Bleu
<i>Système cristallin</i>	Orthorhombique
<i>Groupe d'espace</i>	<i>Pbca</i>
<i>a (Å)</i>	14.0899 (7)
<i>b (Å)</i>	15.1625 (6)
<i>c (Å)</i>	15.8182 (7)
<i>α, β et γ (°)</i>	90
<i>V (Å<sup>3</sup>)</i>	3379.4 (3)
<i>Z</i>	8
<i>Densité calculée</i>	1.668
<i>Coefficient d'absorption (mm<sup>-1</sup>)</i>	1.46
<i>F(000)</i>	1720
<i>Dimensions du cristal ; mm</i>	0.09 x 0.14 x 0.15
<i>Condition d'enregistrement</i>	
<i>Diffractomètre</i>	Bruker APEXII CCD
<i>Radiation</i>	Kα du Mo
<i>Domaine angulaire θ(°)</i>	2.36 ; 25.04
<i>Limite des hkl</i>	-16/14; -17/18; -18/18
<i>Affinement</i>	
<i>R<sub>int</sub></i>	0.0512
<i>S (GooF)</i>	1.141
<i>Réflexions mesurées</i>	20250
<i>Réflexions indépendantes</i>	4031
<i>Réflexions enregistrées avec I ≥ 2σ(I)</i>	2873
<i>R1 ( I ≥ 2σ(I) ) ; wR2 ( I ≥ 2σ(I) )</i>	0.0514 ; 0.0907
<i>R1 (all data) ; wR2 (all data)</i>	0.0907 ; 0.1027
<i>Paramètres</i>	217
<i>Min, max. resd. dens. [e/Å<sup>-3</sup>]</i>	0.658, -0.849

### II.3.1.1.2.1 Description de la structure cristalline du complexe A1 :

L'unité asymétrique contient une seule molécule du complexe {Co(bbms)Cl<sub>2</sub>} **A1** qui apparaît dans la figure II.3.1. Il s'agit d'un complexe mononucléaire tétraédrique déformé. L'atome du Cobalt est entouré par deux atomes de chlore en position cis et par deux atomes d'azotes (N1 et N2) de ligand (**bbms**). Les distances interatomiques ainsi que les angles de valences sont rassemblés dans le tableau II.1.2.

Dans le ligand bis ((1*H*-benzo[d]imidazol-2-yl) methyl)sulfane, les deux noyaux benzimidazole sont regroupés par la partie thiométhyle. Ils sont quasi planaire et forment entre eux un angle dièdre de 44.74 (11) °.

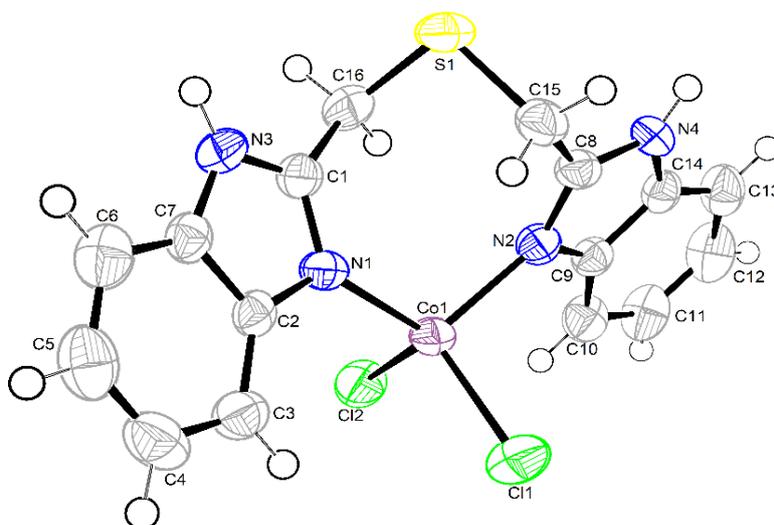


Figure II.3.1 : ORTEP de l'unité asymétrique du complexe {Co(bbms)(Cl)<sub>2</sub>}.

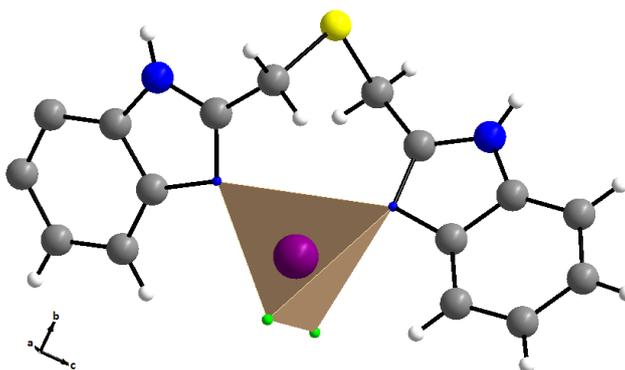
Tableau II.1.2: Distances interatomiques (Å) et angles de valence (°) sélectionnés du complexe A1 :

Distances(Å)	Co1-N1	2.046 (4)	Co1-Cl1	2.2525 (16)
	Co1-N2	2.036 (4)	Co1-Cl2	2.2507 (15)
Angles (°)	N1-Co1-N2	109.46 (16)	N1-Co1-Cl1	103.94 (12)
	N1-Co1-Cl2	110.13 (12)	N2-Co1-Cl1	115.66 (12)
	N2-Co1-Cl2	107.91 (12)	Cl2-Co1-Cl1	109.65 (6)

Le complexe présente une géométrie tétraédrique avec un cobalt au centre du tétraèdre qui est légèrement déformé et qui est en accord avec ceux relevée dans la littérature [82-83]. Il est formé par deux atomes d'azote de ligand (**bbms**), et de deux atomes de chlores. L'atome de cobalt présente la coordinence quatre (figure II.3.2).

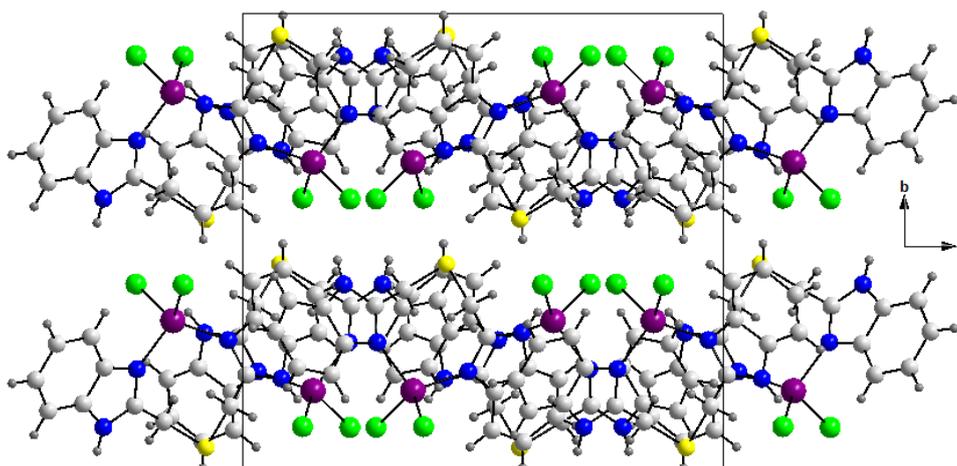
[82] Gregorzik, R.; Vahrenkamp, H., *Chem. Ber.*, **1994**, 127, 1857.

[83] Ogawa, K.; Nakata, K.; Ichikawa, K., *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **1997**, 70, 2925.



**Figure II.3.2 :** Géométrie autour du cobalt dans le complexe A1.

L'empilement cristallin pour ce complexe se développe sous forme des couches, disposées de manière parallèle au plan cristallographique (010), à  $b = 1/4$  et  $3/4$ . Un fragment de la structure cristalline est illustré sur la figure II.3.3.



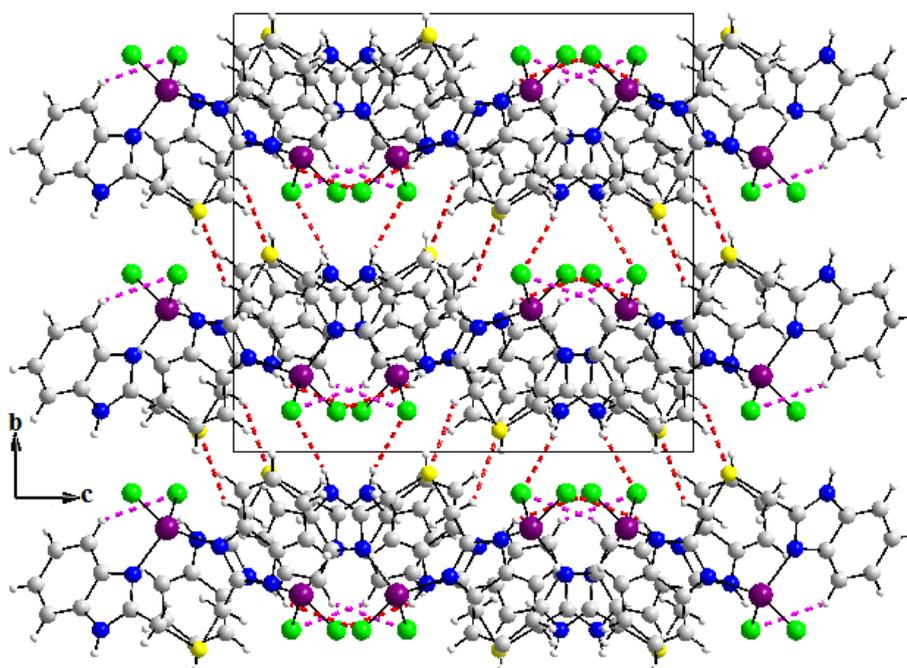
**Figure II.3.3 :** Projection de la structure sur le plan (b, c) du complexe A1.

#### ***II.3.1.1.2.2 Les interactions moléculaires dans le complexes A1 :***

L'empilement et la cohésion du cristal sont assurés par la présence de liaisons hydrogène inter et intramoléculaires dont les caractéristiques sont donnés dans le tableau II.1.3 et qui sont représentées sur la figure II.3.4

**Tableau II.1.3 :** Distances et angles caractérisant les liaisons hydrogène au sein du complexe A1.

	D-H (Å)	H...A (Å)	D-A (Å)	D-H...A (°)	Code de symétrie
N3-H3A...C11	0.86	2.37	3.204(5)	163	-x, 1/2+y, 1/2-z
N4-H4A...C12	0.86	2.78	3.527(5)	146	x, 1/2-y, 1/2+z
C3-H3...C11	0.97	2.86	3.654(5)	138	x, y, z
C15-H15A...S1	0.93	2.76	3.504(5)	139	-x, 1-y, 1-z



**Figure II.3.4 :** Liaison hydrogène intermoléculaire et intramoléculaire dans le complexe A1.

Les liaisons hydrogènes présentées dans la structure cristalline assurant la cohésion de l'empilement sont des liaisons hydrogène faibles (tableau II.1.3).

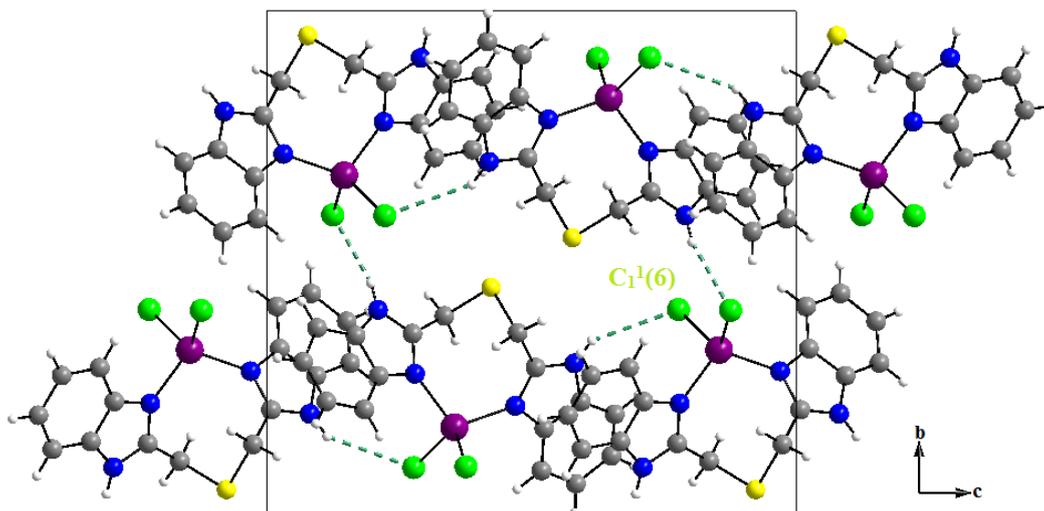
Ils forment un réseau tridimensionnel d'où on distingue deux types de liaisons hydrogène :

- Une liaison de type C-H...Cl intramoléculaire.
- Deux liaisons de type N-H...Cl et une liaison de type C-H...S intermoléculaire :

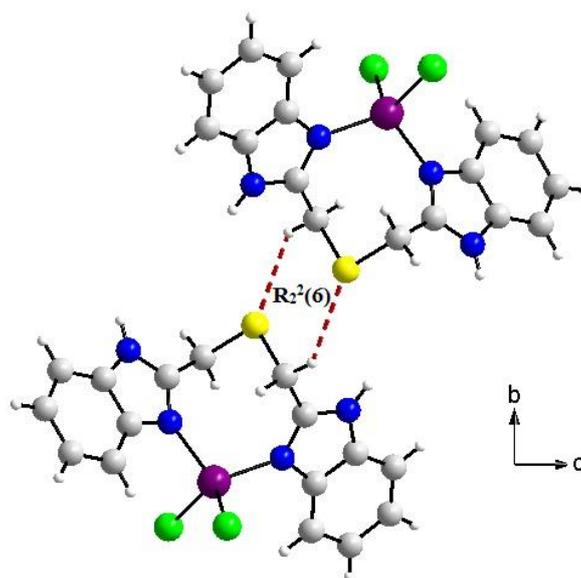
Les liaisons hydrogènes intermoléculaire de type N-H...Cl établies entre l'amine secondaire et l'atome du chlore, elles forment des chaînes infinie  $C_1^1(6)$  (figure II.3.5)

[84,85]. La deuxième liaison de type C-H...S établies entre l'atome de soufre et le méthane forme des cycles  $R_2^2(6)$  (figure II.3.6).

La liaison hydrogène moyenne de type C-H...Cl (intramoléculaire) établies entre l'atome de chlore et l'atome de l'hydrogène aromatique  $S_1^1(3)$  figure (II.3.7).



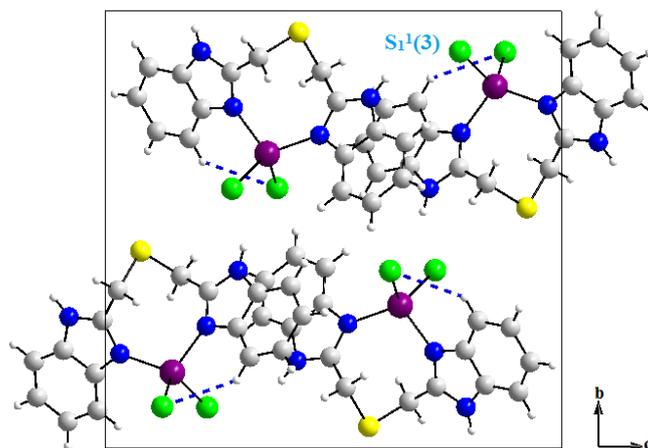
**Figure II.3.5** : Représentation des liaisons hydrogène de type N-H...Cl.



**Figure II.3.6** : Représentation des liaisons hydrogène de type C-H...S.

[84] Etter, M. C.; MacDonald, J. C.; Bernstein, J., *Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Sci.*, **1990**, B46, 256.

[85] Bernstein, J.; Davis, R.E.; Shimoni, L.; Chang, N.-L., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1995**, 34, 1555.

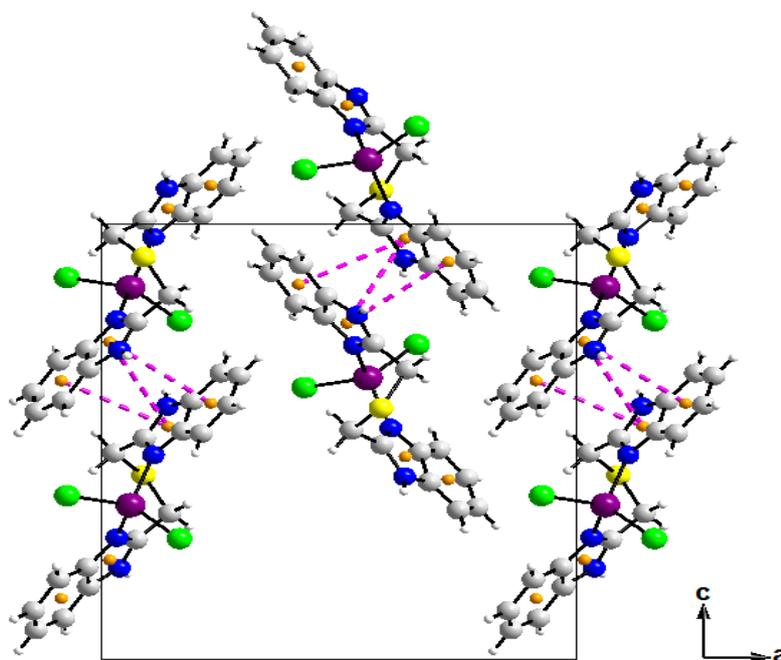


**Figure II.3.7** : Représentation des liaisons hydrogène de type C-H...Cl.

Dans ce complexe, la cohésion cristalline est assurée aussi par des interactions de type  $\pi$ - $\pi$  (3.601 (3) Å et 3.753 (3) Å) et C-H...  $\pi$  (tableau II.5 et figure II.3.8-9).

**Tableau II.1.5** : Interactions de type C-H...  $\pi$  dans le complexe A1.

C-H...Cg	$d(\text{C-H})$	$d(\text{H...Cg})$	$d(\text{C-Cg})$	C-H-Cg	Symétrie
C(5)-H(5)..... Cg2	0.93	2.96	3.660(6)	133	-1/2+X, Y, 1/2-Z
Cg2: (N2-C8-N4-C14-C9)					



**Figure II.3.8** : Interactions de type  $\pi$ - $\pi$  dans le complexe A1.

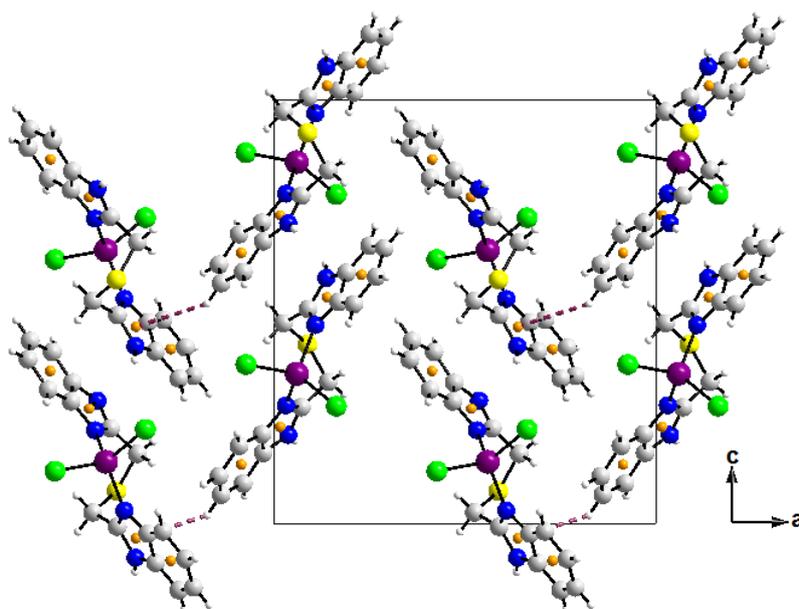


Figure II.3.9 : Interactions de type C-H...  $\pi$  dans le complexe A1.

### II.3.1.2.1 Obtention du complexe $\{Zn(bbms)Cl_2\}$ A2:

1 équivalent de ligand (**bbms**) est mis en présence d'un équivalent de chlorure de zinc(II) anhydre ( $ZnCl_2$ ), dans le méthanol à température ambiante pendant dix-huit heures. Après filtration, le  $\{Zn(bbms)Cl_2\}$  **A2** est lavé plusieurs fois à l'éthanol puis laissé sécher (schéma 9). Le complexe **A2** est obtenu avec un rendement de 79%.

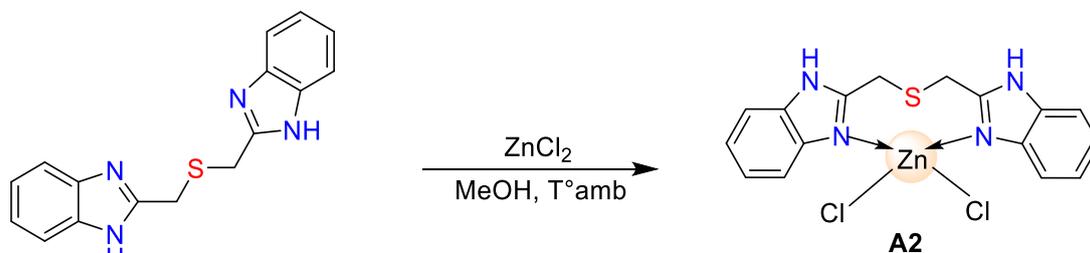


Schéma 9

Des monocristaux d'une qualité exploitable pour des études de diffraction des rayons X du Complexe **A2** ont été obtenus par recristallisation dans une solution du complexe **A2** dans le DMF.

### II.3.1.2.2 Etude structurale du complexe A2 :

Le complexe **A2**, de formule  $C_{16}H_{14}Cl_2N_4SZn$  cristallise dans le groupe d'espace  $Pbca$  du système Orthorhombique avec les paramètres de maille suivants :

$a = 14.1241 (3) \text{ \AA}$ ,  $b = 15.1797 (3) \text{ \AA}$ ,  $c = 15.8011 (3) \text{ \AA}$  avec 8 motifs par maille. Le tableau II.2.1 résume les résultats des analyses radio cristallographiques pour le complexe A2.

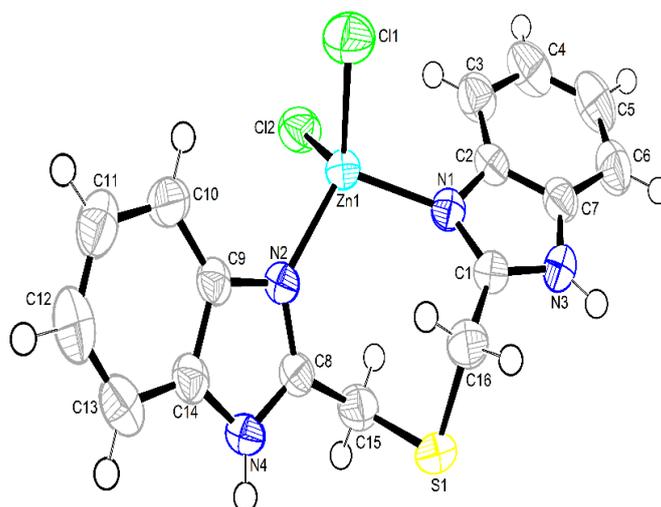
**Tableau II.2.1.** Données cristallographiques, conditions d'enregistrement et résultats d'affinement du complexe A2 :

<b>Données cristallographiques</b>	
<i>Formule chimique</i>	$C_{16}H_{14}Cl_2N_4SZn$
<i>Masse moléculaire</i>	430.64
<i>Couleur</i>	Incolore
<i>Système cristallin</i>	Orthorhombique
<i>Groupe d'espace</i>	<i>Pbca</i>
<i>a (Å)</i>	14.1241(3)
<i>b (Å)</i>	15.1797(3)
<i>c (Å)</i>	15.8011(3)
<i><math>\alpha, \beta</math> et <math>\gamma</math> (°)</i>	90
<i>V (Å<sup>3</sup>)</i>	3387.75(12)
<i>Z</i>	8
<i>Densité calculée</i>	1.689
<i>Coefficient d'absorption (mm<sup>-1</sup>)</i>	1.894
<i>F(000)</i>	1744
<i>Dimensions du cristal ; mm</i>	0.03 x 0.04 x 0.13
<b>Condition d'enregistrement</b>	
<i>Diffractomètre</i>	Bruker APEXII CCD
<i>Radiation</i>	K $\alpha$ du Mo
<i>Domaine angulaire <math>\theta</math>(°)</i>	2.58 ; 27.71
<i>Limite des hkl</i>	-18/18 ; -19/18 ; -14/20
<b>Affinement</b>	
<i>R<sub>int</sub></i>	0.0302
<i>S (GooF)</i>	1.141
<i>Réflexions mesurées</i>	16920
<i>Réflexions indépendantes</i>	3956
<i>Réflexions enregistrées avec <math>I \geq 2\sigma(I)</math></i>	3060
<i>R1 ( <math>I \geq 2\sigma(I)</math> ) ; wR2 ( <math>I \geq 2\sigma(I)</math> )</i>	0.0318; 0.0717
<i>R1 (all data) ; wR2 (all data)</i>	0.0471; 0.0777
<i>Paramètres</i>	217
<i>Min, max. resd. dens. [e/Å<sup>-3</sup>]</i>	0.402, -0.327

#### II.3.1.2.2.1 Description de la structure cristalline du complexe A2 :

L'unité asymétrique obtenue par diffraction des rayons X du complexe A2 est représenté dans la figure II.4.1. Les longueurs de liaisons et les angles dans ces complexes sont reportés dans le Tableau II.2.2. L'ion de zinc est entouré de quatre atomes donneurs, il est coordonné à deux atomes d'azote du ligand (**bbms**), et à deux atomes de chlore en position cis. L'environnement du cation métallique est présenté sous forme d'un tétraèdre de type

{ZnN<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>} dans lesquels l'ion Zn (II) Est coordonné à 4 atomes : deux atomes de chlore (Cl1, Cl2) [Zn-Cl1= 2.2582 (7) Å et Zn-Cl2= 2.2525 (7) Å] et par deux atomes d'Azotes chélatants (N1 et N2) du groupement Benz imidazole [Zn-N1= 2.0447 (18) Å et Zn-N2= 2.0482 (17) Å]. Les angles de chélation observés autour du centre métallique s'éloignent de 90°, leurs valeurs s'échelonnent de 104.02 (5) ° à 115.58 (5) ° (tableau II.2.2).

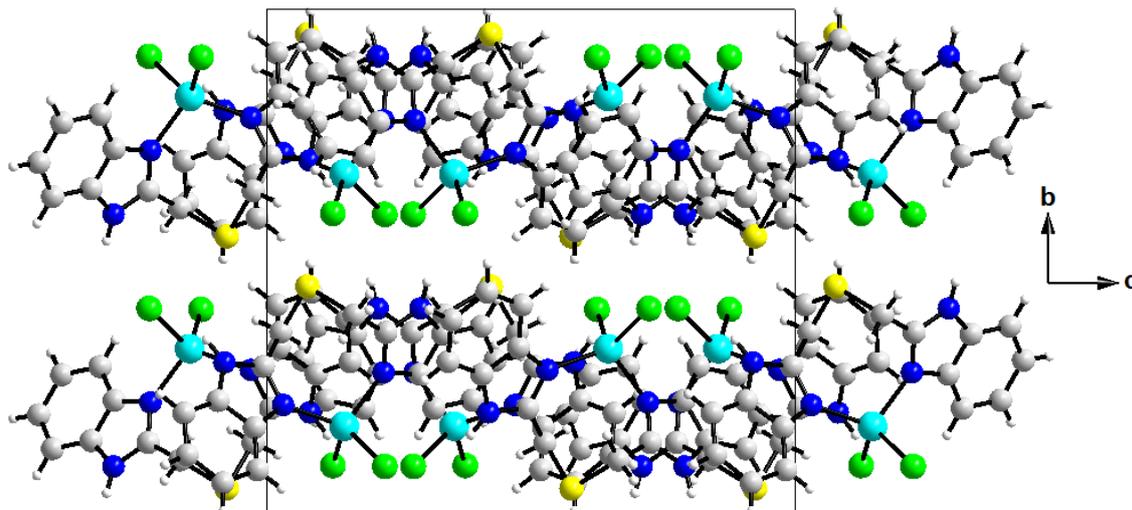


**Figure II.4.1** : ORTEP de l'unité asymétrique du complexe {Zn(bbms)(Cl)<sub>2</sub>}.

**Tableau II.2.2** : Distances interatomiques (Å) et angles de valence (°) sélectionnés du complexe **A2**.

<b>Distances (Å)</b>	Zn1-N1	2.0447 (18)	Zn1-Cl1	2.2582 (7)
	Zn1-N2	2.0482 (17)	Zn1-Cl2	2.2525 (7)
<b>Angles (°)</b>	N1-Zn1-N2	109.35 (7)	N1-Zn1-Cl1	104.02 (5)
	N1-Zn1-Cl2	109.70 (5)	N2-Zn1-Cl1	115.58 (5)
	N2-Zn1-Cl2	107.91 (5)	Cl2-Zn1-Cl1	110.17 (3)

Dans le réseau cristallin, les molécules s'assemblent en double couches parallèle au plan cristallographique (100) à b= 1/4 et 3/4 le long de cet axe (figure II.4.2). On constate que ce mode d'empilement est comparable à celui trouvé dans le complexe A1.



**Figure II.4.2 :** Empilement des molécules dans la structure cristalline du complexe A2.

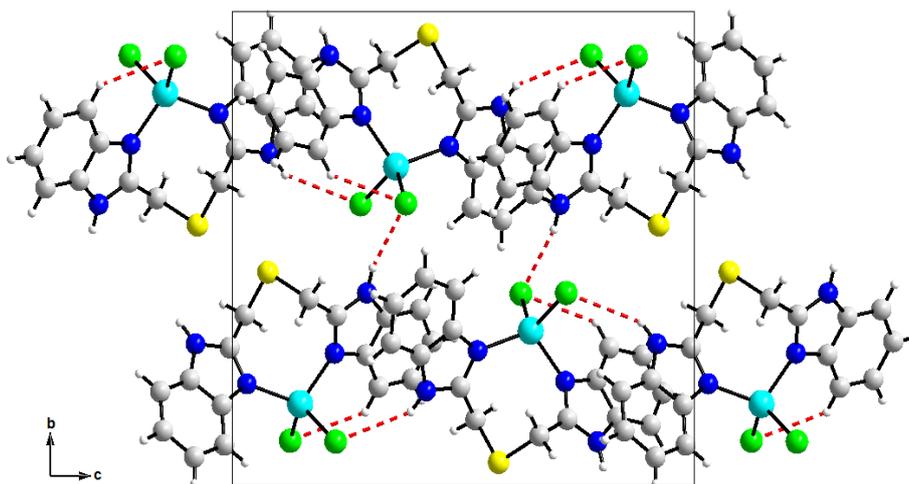
#### II.3.1.2.2 Les interactions moléculaires dans le complexes A2 :

L'empilement et la cohésion du cristal est assuré par la présence de liaisons hydrogène intermoléculaires dont les caractéristiques sont données dans le tableau II.2.3, et qui sont représentées sur la figure II.4.3. Ces liaisons interviennent entre l'atome d'azote (N4) du fragment benzimidazole et l'atome de chlore (Cl1), l'atome d'azote (N3) et celui de chlore (Cl2), l'atome (C3) et celui de chlore (Cl1).

**Tableau II.2.3.** Distances et angles caractérisant les liaisons hydrogène dans le complexe A2.

	H...A (Å)	D-A (Å)	D-H...A (°)	Code de symétrie
N3-H3N...Cl2	2.37	3.204(2)	163	x, 1/2-y, 1/2+z
N4-H4N...Cl1	2.77	3.5231(19)	147	1-x, 1/2+y, 1/2-z
C3-H2...Cl2	2.74	3.492(3)	138	x, y, z

L'interaction de type N-H...Cl jouent un rôle important dans la cohésion du cristal et le maintien des couches grâce aux liaisons hydrogène qu'ils forment entre ces couches comme le montre la figure II.4.3.

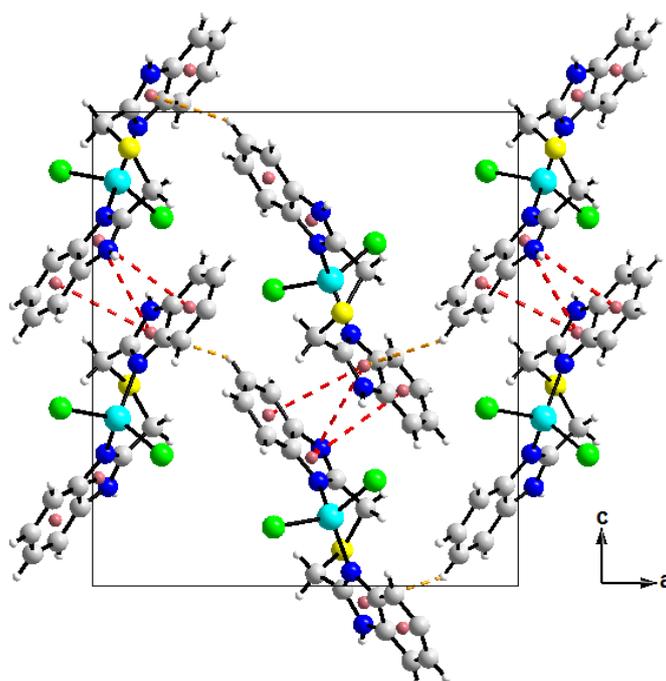


**Figure II.4.3 :** Liaison hydrogène intra et intermoléculaire de complexe A2.

La jonction entre les couches est assurée aussi par les interactions  $\pi$ - $\pi$  (3.603 (13) Å et 3.757 (13) Å) et C-H... $\pi$  (tableau II.2.4, figure II.4.4).

**Tableau II.2.4 :** Interaction de type C-H... $\pi$  dans le complexe A2.

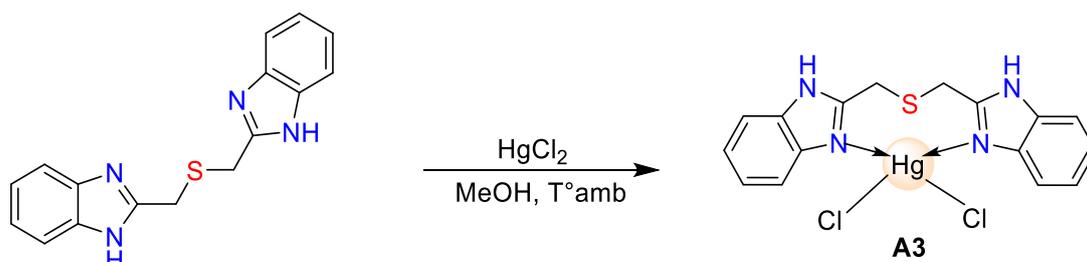
C-H...Cg	$d(\text{C-H})$	$d(\text{H...Cg})$	$d(\text{C-Cg})$	C-H-Cg	Symétrie
C(5)-H(5)..... Cg2	0.93	2.97	3.671(3)	133	1/2+X, Y, 1/2-Z
Cg2: (N2-C8-N4-C14-C9)					



**Figure II.4.4 :** Interactions  $\pi$ - $\pi$  et C-H... $\pi$  dans le complexe A2.

### II.3.1.3.1 Obtention du complexe {Hg(bbms)Cl<sub>2</sub>} A3:

1 équivalent de (**bbms**) réagit avec 1 équivalent du chlorure de mercure(II) anhydre (HgCl<sub>2</sub>) dans le méthanol à la température ambiante. Après dix-huit heures d'agitation, le {Hg(bbms)Cl<sub>2</sub>} **A3** précipite. Il est récupéré par filtration, lavé à l'éthanol puis laissé sécher à la température ambiante. Le Complexe **A3** est obtenu avec un rendement de 88% (schéma 10).



**Schéma 10**

Les cristaux utilisés pour cette étude de la diffraction des rayons X ont été obtenus par cristallisation dans DMF.

### II.3.1.3.2 Etude structurale du complexe A3 :

Le complexe **A3**, cristallise dans un système Orthorhombique avec un groupe d'espace *Pbca*, les paramètres de maille suivants :

$a = 13.8530 (5) \text{ \AA}$ ,  $b = 15.4991 (6) \text{ \AA}$ ,  $c = 16.0989 (7) \text{ \AA}$  avec 8 motifs par maille. Le tableau III.3.1 résume les résultats des analyses radio cristallographiques pour le complexe.

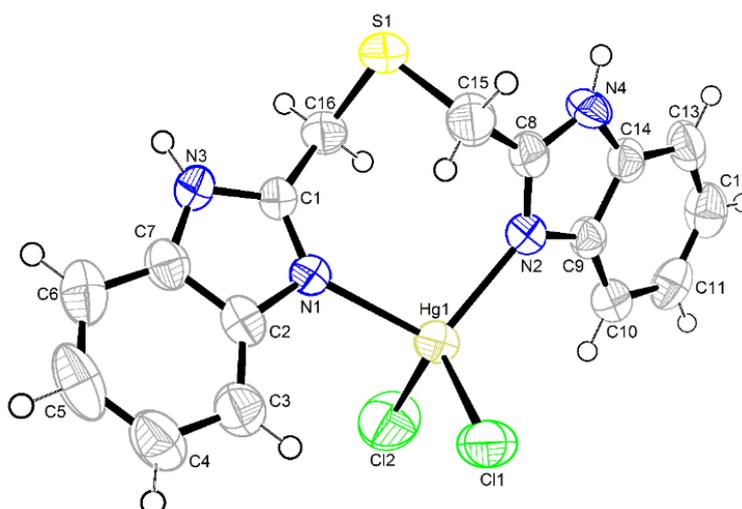
**Tableau II.3.1.** Données cristallographiques et conditions d'enregistrement du complexe et condition d'affinement du complexe A3 :

<i>Données cristallographiques</i>	
<i>Formule chimique</i>	C <sub>16</sub> H <sub>14</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>4</sub> SHg
<i>Masse moléculaire</i>	565.86
<i>Couleur</i>	Incolore
<i>Système cristallin</i>	Orthorhombique
<i>Groupe d'espace</i>	<i>Pbca</i>
<i>a (Å)</i>	13.8558 (3)
<i>b (Å)</i>	15.4983 (4)
<i>c (Å)</i>	16.1108 (4)
<i>α, β et γ (°)</i>	90
<i>V (Å<sup>3</sup>)</i>	3459.66 (14)
<i>Z</i>	8
<i>Densité calculée</i>	2.173
<i>Coefficient d'absorption (mm<sup>-1</sup>)</i>	9.33

$F(000)$	2144
Dimensions du cristal ; mm	0.16 × 0.11 × 0.09
<b>Condition d'enregistrement</b>	
Diffractomètre	Bruker APEXII CCD
Radiation	K $\alpha$ du Mo
Domaine angulaire $\theta$ (°)	2.5 ; 31.2
Limite des hkl	-20/20 ; -22/22 ; -22/23
<b>Affinement</b>	
$R_{int}$	0.035
$S$ (GooF)	1.01
Réflexions mesurées	78309
Réflexions indépendantes	5594
Réflexions enregistrées avec $I \geq 2\sigma(I)$	4351
$R1$ ( $I \geq 2\sigma(I)$ ) ; $wR2$ ( $I \geq 2\sigma(I)$ )	0.020 ; 0.046
$R1$ (all data) ; $wR2$ (all data)	0.0382 ; 0.0883
Paramètres	217
Min, max. resd. dens. [ $e/\text{\AA}^{-3}$ ]	0.86, -0.93

### II.3.1.3.2.1 Description de la structure cristalline du complexe A3 :

La technique de la diffraction des rayons X sur monocristal a révélé la structure moléculaire du complexe **A3**. La représentation ORTEP de l'unité asymétrique {Hg (bbms) Cl<sub>2</sub>} est présentée dans la figure II.5.1. L'ion de mercure est entouré par quatre atomes, deux atomes d'azote de benzimidazole, et deux chlores qui sont liées au métal en position cis, formant un environnement tétraédrique. Dont les valeurs des distances variant entre 2.238(4) et 2.4539(14) Å (tableau II.4.2).



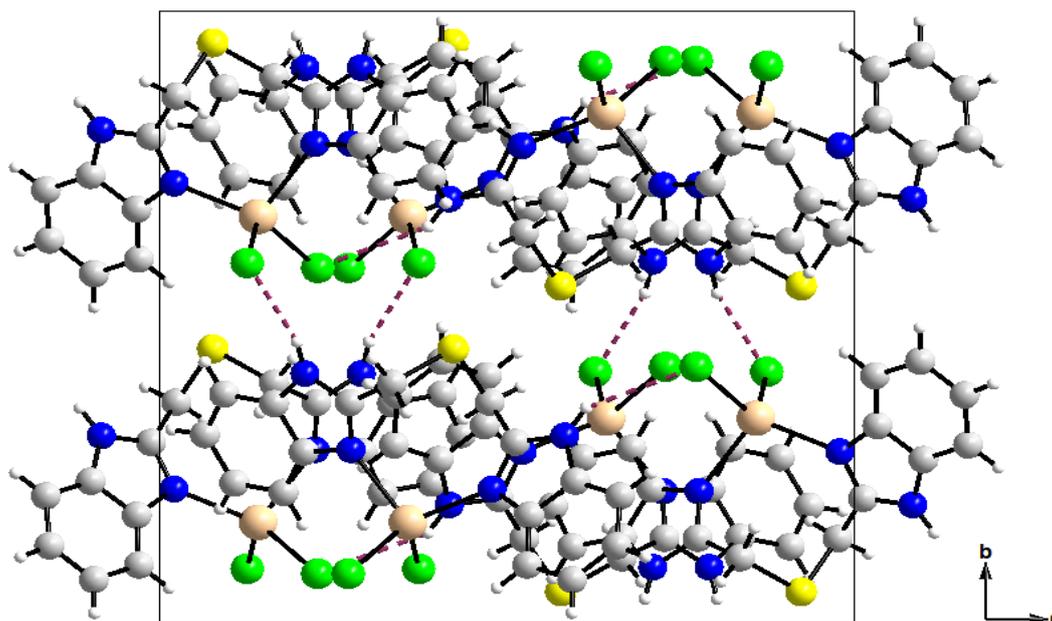
**Figure II.5.1** : ORTEP de l'unité asymétrique du complexe {Hg(bbms)(Cl)<sub>2</sub>}.

**Tableau II.4.2 :** Distances interatomiques (Å) et angles de valence (°) sélectionnés du complexe **A3**.

<b>Distances</b> (Å)	Hg1-N1	2.297 (4)	Hg1-C11	2.4449 (16)
	Hg1-N2	2.238 (4)	Hg1-C12	2.4539 (14)
<b>Angles</b> (°)	N1-Hg1-N2	104.23 (14)	N1-Hg1-C11	101.80 (11)
	N1-Hg1-C12	107.67 (10)	N2-Hg1-C11	119.04 (11)
	N2-Hg1-C12	112.08 (10)	C11-Hg1-C12	110.68 (6)

**II.3.1.3.2.2 L'empilement et les interactions moléculaires dans le complexes A3 :**

Le complexe **A3** s'empile d'une façon similaire à celle observée précédemment avec les complexes **A1** et **A2** qui sont iso-structuraux. Dans sa structure cristalline les molécules s'empilent sous forme de couches parallèlement au plan (a,c) (figure II.5.2). La cohésion du cristal est assurée par la présence de deux liaisons hydrogène du type N-H...Cl et également par l'interaction  $\pi$ - $\pi$  (3.553(3) Å, 3.676(3) Å et 3.700 (3) Å) et C-H... $\pi$  (Figure II.5.4).

**Figure II.5.2 :** Empilement moléculaire et les liaisons hydrogène dans le réseau cristallin du complexe **A3**.

Les distances entre donneur D et accepteur A (D-A), l'atome d'hydrogène et l'accepteur A (H...A) ainsi que les angles D-H...A sont rassemblés dans le tableau II.3.3.

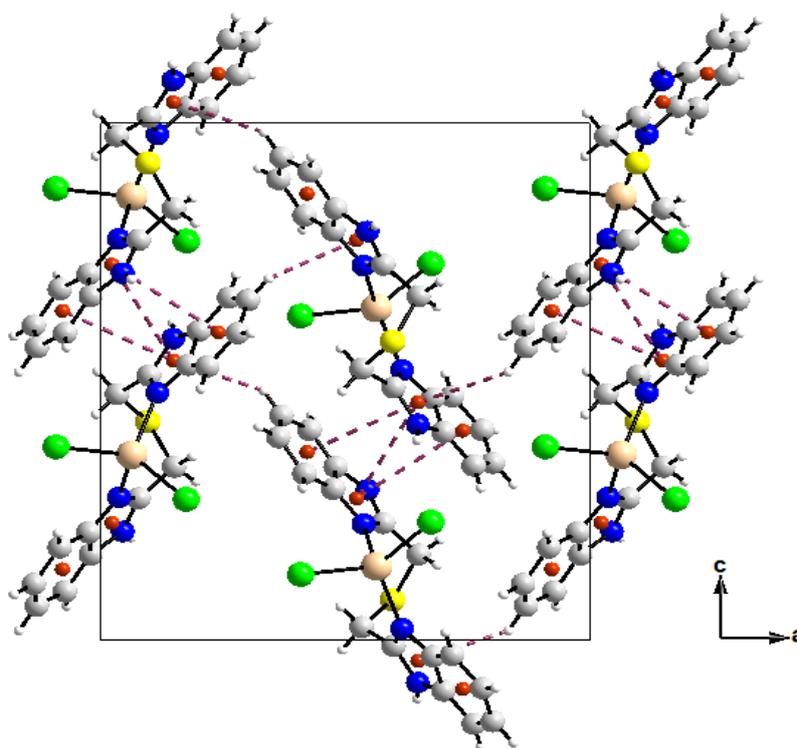
**Tableau II.3.3** : Distances et angles caractérisant les liaisons hydrogène au sein du complexe A3.

	D-H (Å)	H...A (Å)	D-A (Å)	D-H...A (°)	Code de symétrie
N4-H3...Cl2	0.86	2.78	3.528(5)	146	x, 1/2-y, 1/2+z
N3-H4...Cl1	0.86	2.34	3.173(5)	162	1-x, 1/2+y, 1/2-z

**Tableau II.3.4** : Interaction de type C-H... $\pi$  dans le complexe A3.

C-H...Cg	d(C-H)	d(H...Cg)	d(C-Cg)	C-H-Cg	Symétrie
<b>C(12)-H(14)..... Cg(1)</b>	0.93	2.88	3.635(6)	139	-1/2+X, 1/2-Y, 1-Z
<b>C(5)-H(6)..... Cg(2)</b>	0.93	2.94	3.643(6)	134	1/2+X, Y, 1/2-Z

Cg1: (N1-C1-N3-C7-C2) ; Cg2: (N2-C8-N4-C14-C9)

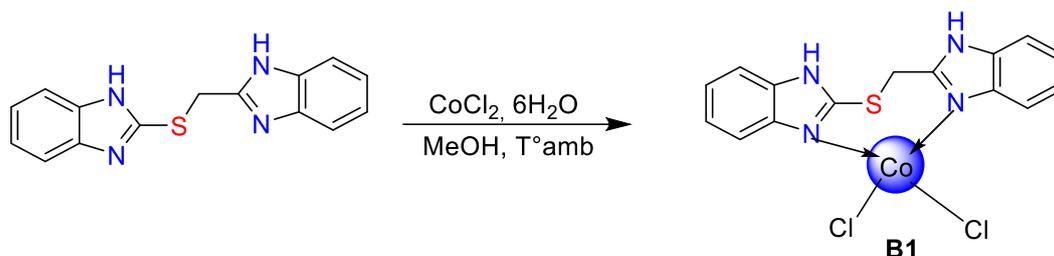


**Figure II.5.3** : Les interactions de type  $\pi$ - $\pi$  et de type C-H... $\pi$  dans le complexe A3.

### II.3.2 Obtention des complexes métalliques (II) avec le ligand btmb :

#### II.3.2.1.1 Obtention du complexe $\{Co(btmb)Cl_2\}$ **B1**:

Le ligand (**btmb**) réagit avec un équivalent de sel métallique ( $CoCl_2, 6H_2O$ ) dans le méthanol à température ambiante pendant dix-huit heures. Le  $\{Co(btmb)Cl_2\}$  **B1** précipité. Ce dernier est récupéré par filtration puis lavé avec l'éthanol. Après séchage, le  $\{Co(btmb)Cl_2\}$  **B1** est obtenu avec un rendement de 81% (schéma 11).



**Schéma11**

Des monocristaux du complexe **B1** ont été obtenus par diffusion lente de l'éther d'éthylque dans la solution de DMF.

#### II.3.2.1.2 Etude structurale du complexe **B1**:

Le complexe **B1** cristallise dans un système monoclinique avec un groupe d'espace non-centrosymétrique  $P2_1$  et deux motifs par maille ( $Z = 2$ ). Les paramètres de maille sont suivants :

$a = 8.1661(16) \text{ \AA}$ ,  $b = 13.762(3) \text{ \AA}$ ,  $c = 14.614(3) \text{ \AA}$  avec deux motifs par maille. Le tableau II.4.1 résume les résultats des analyses radiocristallographiques pour ce complexe.

**Tableau II.4.1** : Données cristallographiques et conditions d'enregistrement et condition d'affinement du complexe **B1** :

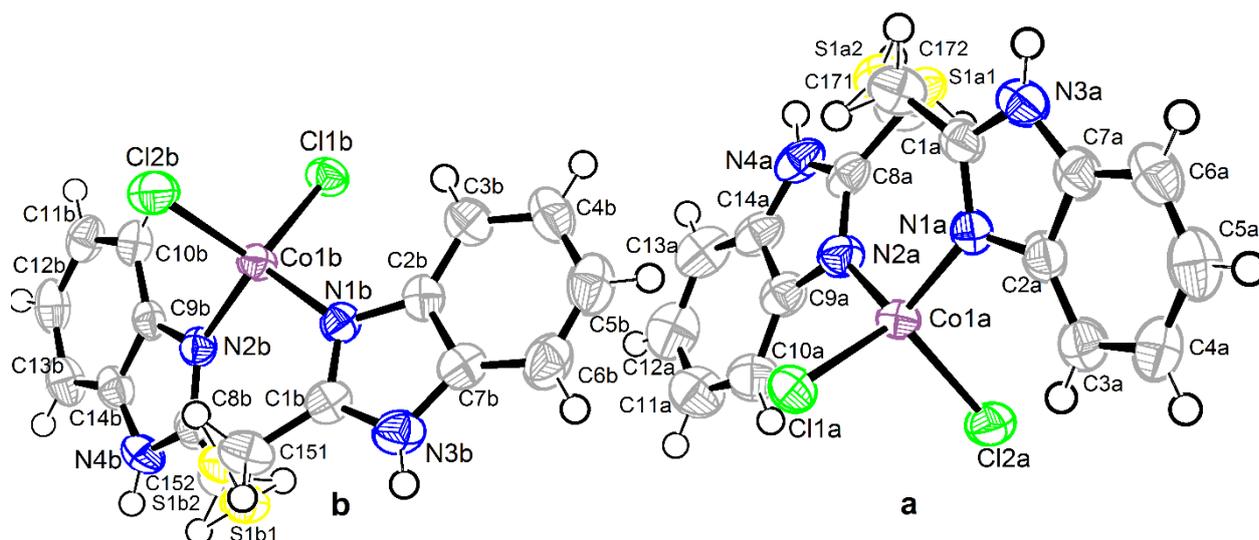
<i>Données cristallographiques</i>	
<i>Formule chimique</i>	$C_{15}H_{12}N_4SCl_2Co$
<i>Masse moléculaire</i>	410.18
<i>Couleur</i>	Bleu
<i>Système cristallin</i>	Monoclinique
<i>Groupe d'espace</i>	$P2_1$
$a$ (Å)	8.1661(16)
$b$ (Å)	13.762(3)
$c$ (Å)	14.614(3)
$\alpha$ , et $\gamma$ (°)	90
$\beta$ (°)	92.468(12)
$V$ (Å <sup>3</sup> )	1640.9(6)

<i>Z</i>	2
<i>Densité calculée</i>	1.661
<i>Coefficient d'absorption (mm<sup>-1</sup>)</i>	1.501
<i>F(000)</i>	828
<i>Dimensions du cristal ; mm</i>	0.11 x 0.15 x 0.19
<b>Condition d'enregistrement</b>	
<i>Diffractomètre</i>	Bruker APEXII CCD
<i>Radiation</i>	K $\alpha$ du Mo
<i>Domaine angulaire <math>\theta</math>(°)</i>	2.79 ; 31.06
<i>Limite des hkl</i>	-11/10 ; -15/19 ; -20/21
<b>Affinement</b>	
<i>R<sub>int</sub></i>	0.0382
<i>S (GooF)</i>	0.981
<i>Réflexions mesurées</i>	17080
<i>Réflexions indépendantes</i>	8836
<i>Réflexions enregistrées avec <math>I \geq 2\sigma(I)</math></i>	7210
<i>R1 ( <math>I \geq 2\sigma(I)</math> ) ; wR2 ( <math>I \geq 2\sigma(I)</math> )</i>	0.0382 ; 0.0782
<i>R1 (all data) ; wR2 (all data)</i>	0.0539 ; 0.0835
<i>Paramètres</i>	423
<i>Min, max. resd. dens. [e/Å<sup>-3</sup>]</i>	0.606, -0.337

#### II.3.2.1.2.1 Description de la structure cristalline du complexe **B1** :

La représentation ORTEP de l'unité asymétrique du complexe **B1** fait intervenir deux cations métalliques Co1**a** et Co1**b** cristallographiquement indépendants qui forment deux molécules différentes **a** et **b** présentées dans la figure II.6.1. Chaque ion métallique est entouré par quatre atomes, deux atomes d'azote de benzimidazole, et deux chlores en position cis. L'environnement des cations métalliques présente un tétraèdre de type {CoN<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>}. Les distances interatomiques ainsi que les angles de valences sont rassemblés dans le tableau II.4.2.

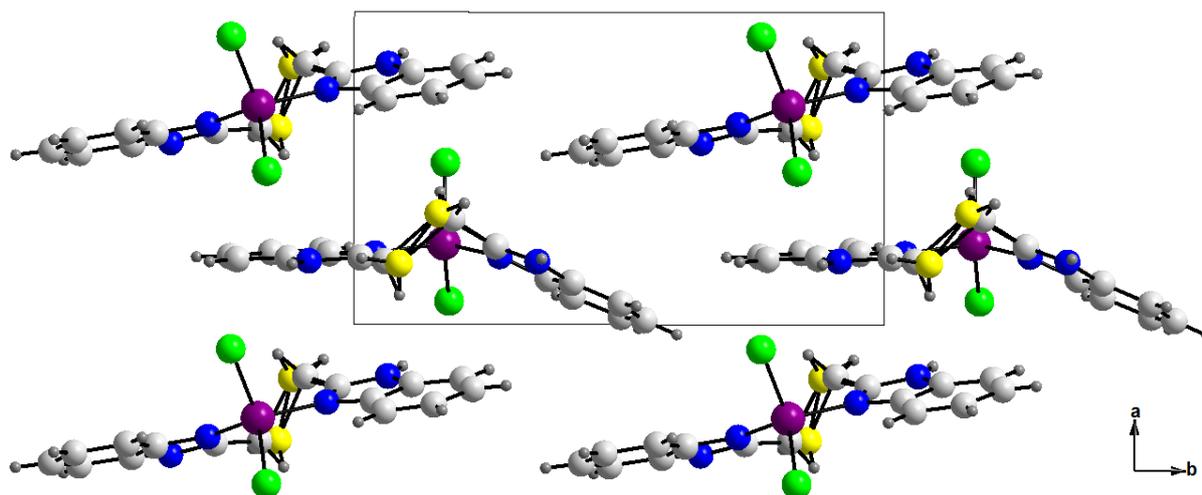
Le 2-((1*H*-benzo[d]imidazol-2-ylthio)méthyle)-1*H*-benzo[d]imidazole, situé en position équatoriale chélate au cobalt par les atomes d'azote N1a et N2a dans la première entité et N1b et N2b dans la deuxième. Il présente un désordre que nous avons résolu en considérant une répartition statistique des atomes de carbone et de soufre qui est de 37:63 pour la molécule **a** et de 11:89 pour la molécule **b**.


 Figure II.6.1 : ORTEP du complexe  $\{Co(btmb)(Cl)_2\}$ .

**Tableau II.4.2 :** Distances interatomiques (Å) et angles de valence (°) sélectionnés du complexe **B1**.

<b>Distances</b> (Å)	Co1A-N2A	1.998 (3)	Co1A-Cl2A	2.2430 (9)
	Co1A-N1A	2.019 (2)	Co1A-Cl1A	2.2622 (9)
	Co1B-N2B	2.019 (2)	Co1B-Cl2B	2.2501 (9)
	Co1B-N1B	2.000 (3)	Co1B-Cl1B	2.2607 (9)
<b>Angles</b> (°)	N2A-Co1A-N1A	108.56 (11)	N2B-Co1B-N1B	109.89 (12)
	N2A-Co1A-Cl2A	111.56 (8)	N2B-Co1B-Cl2B	109.29 (8)
	N1A-Co1A-Cl2A	106.85 (8)	N1B-Co1B-Cl2B	109.73 (9)
	N2A-Co1A-Cl1A	109.53 (8)	N2B-Co1B-Cl1B	108.59 (9)
	N1A-Co1A-Cl1A	108.14 (8)	N1B-Co1B-Cl1B	111.24 (8)
	Cl2A-Co1A-Cl1A	112.05 (3)	Cl2B-Co1B-Cl1B	108.05 (4)

L'empilement cristallin se présente sous forme des couches en zigzag décalées, disposées de manière parallèle au plan cristallographique (100), Un fragment de la structure cristalline est illustré sur la figure II.6.2.



**Figure II.6.2** : projection de l'empilement des molécules dans le complexe **B1**  
sur le plan (a, b).

#### II.3.2.1.2.2 Les interactions moléculaires dans le complexes **B1** :

La cohésion cristalline du complexe est assurée par des liaisons hydrogène entre les couches de molécules proches (figure II.6.3). L'édifice cristallin renforcé par des interactions  $\pi$ - $\pi$  stacking dont les distances entre les centroïde variant entre (3.599(3) Å et 4.172(4) Å) et des interactions de type C-H... $\pi$  (figure II.6.4). Les caractéristiques des liaisons hydrogénées et les interactions de type C-H... $\pi$  sont données dans le tableau II.4.3 et le tableau II.4.4 respectivement.

**Tableau II.4.3** : Distances et angles caractérisant les liaisons hydrogène dans le complexe **B1**.

	D - H (Å)	H...A (Å)	D-A (Å)	D-H...A (°)	Code de symétrie
N(3b)-H(3b)...Cl(1a)	0.86	2.63	3.280(3)	133	-x, -1/2+y, 1-z
N(4a)-H(4a)...Cl(2b)	0.86	2.37	3.211(3)	164	-x, 1/2+y, 2-z
N(4b)-H(4b)...Cl(1a)	0.86	2.81	3.372(3)	125	x, -1+y, z
N(4b)-H(4b)...Cl(2a)	0.86	2.82	3.281(3)	115	1+x, -1+y, z
N(4b)-H(4bN)...Cl(1a)	0.86	2.45	3.238(3)	152	-x, -1/2+y, 1-z

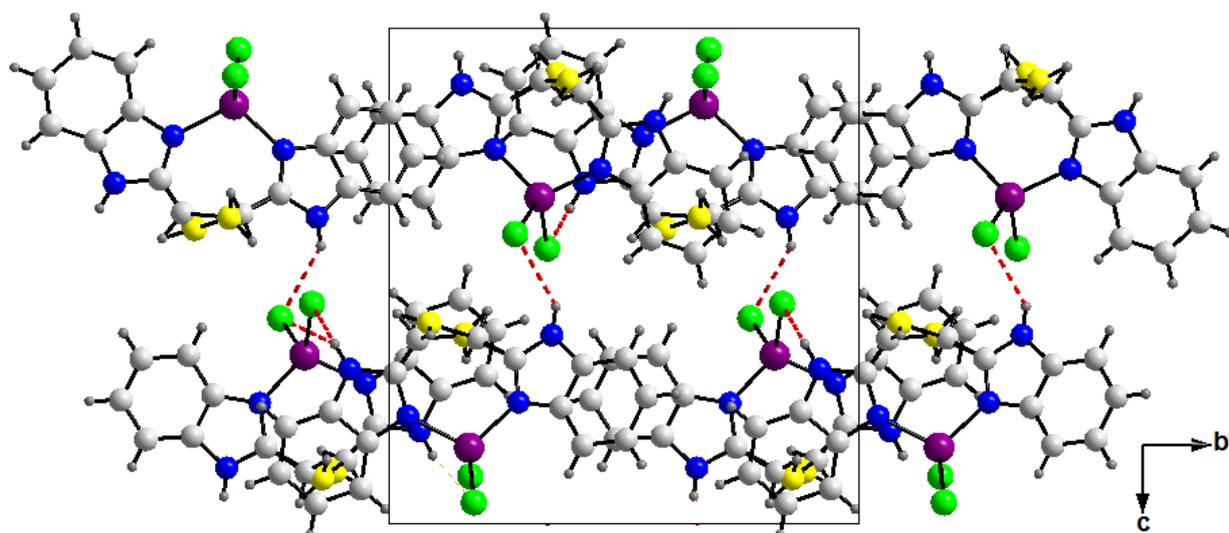


Figure II.6.3 : Les liaisons hydrogène dans le complexe B1.

Tableau II.4.4 : les interactions de type C-H... $\pi$  dans le complexe B1.

C-H...Cg	$d(\text{C-H})$	$d(\text{H...Cg})$	$d(\text{C-Cg})$	C-H-Cg	Symétrie
C(5b)-H(52)...Cg3	0.93	2.97	3.332(4)	105	-1+x, y, z
C(151)-H(91b)...Cg4	0.97	2.62	3.346(7)	132	-1+x, 1+y, z
C(171)-H(92a)...Cg5	0.97	2.94	3.644(7)	130	1+x, -1+y, z
C(152)-H(91d)...Cg4	0.97	2.60	3.253(13)	125	x, 1+y, z
C(172)-H(92b)...Cg5	0.97	2.69	3.640(7)	168	x, -1+y, z

Cg3: (C2a-C3a-C4a-C5a-C6a-C7a); Cg4: (C9a-C10a-C11a-C12a-C13a-C14a);  
Cg5: (N1b-C1b-N3b-C7b-C2b).

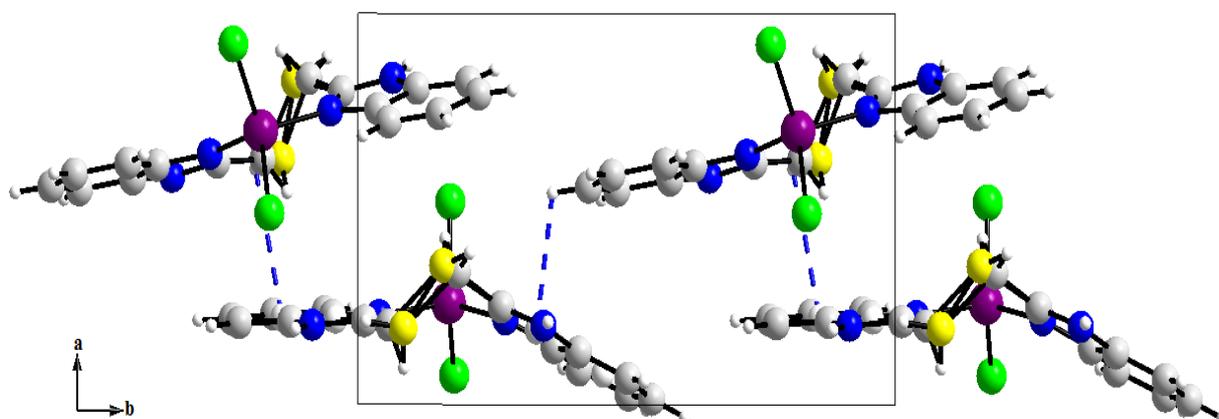


Figure II.6.4 : les interactions de type C-H... $\pi$ . dans le complexe B1.

### II.3.2.2.1 Obtention du complexe $\{Zn(btmb)Cl_2\}$ **B2**:

$\{Zn(btmb)Cl_2\}$  **B2** est obtenu avec un rendement de 80% par une réaction entre un équivalent de ligand **btmb** et un équivalent de sel métallique ( $ZnCl_2$ ) dans le méthanol à la température ambiante pendant dix-huit heures. (Schéma 12).

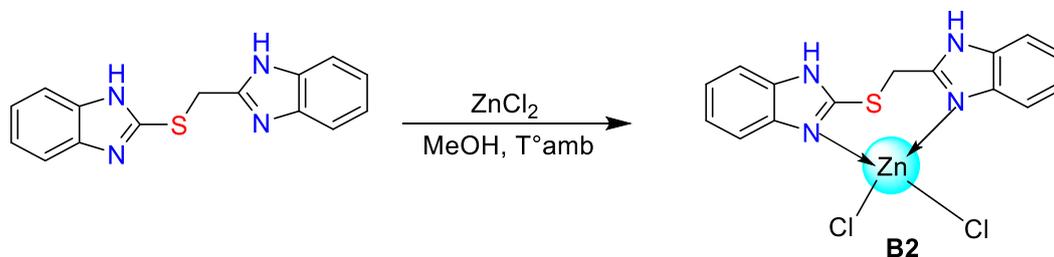


Schéma 12

Des monocristaux de qualité pour des études de diffraction des rayons X du complexe **B2** ont été obtenus par diffusion de l'éther d'éthyle dans une solution du produit brute dans le DMF.

### II.3.2.2.2 Etude structurale du complexe **B2**:

Le complexe **B2** cristallise dans un système monoclinique avec le groupe d'espace  $P2_1$ , les paramètres de maille sont suivants :

$a = 8.2890$  (5) Å,  $b = 13.8148$  (8) Å,  $c = 14.6318$  (9) Å avec 2 motifs par maille. Le tableau II.5.1 résume les résultats des analyses radiocristallographiques pour le complexe **B2**.

**Tableau II.5.1** : Données cristallographiques et conditions d'enregistrement et condition d'affinement du complexe **B2** :

<i>Données cristallographiques</i>	
<i>Formule chimique</i>	$C_{15}H_{12}Cl_2N_4SZn$
<i>Masse moléculaire</i>	416.64
<i>Couleur</i>	Incolore
<i>Système cristallin</i>	Monoclinique
<i>Groupe d'espace</i>	$P2_1$
<i>a (Å)</i>	8.2890 (5)
<i>b (Å)</i>	13.8148 (8)
<i>c (Å)</i>	14.6318 (9)
<i><math>\alpha</math>, et <math>\gamma</math> (°)</i>	90
<i><math>\beta</math> (°)</i>	92.058° (4)
<i>V (Å<sup>3</sup>)</i>	1674.42 (17)
<i>Z</i>	2
<i>Densité calculée</i>	1.653
<i>Coefficient d'absorption (mm<sup>-1</sup>)</i>	1.913

$F(000)$	840
Dimensions du cristal ; mm	0.09 x 0.11 x 0.14
<b>Condition d'enregistrement</b>	
Diffractomètre	Bruker APEXII CCD
Radiation	K $\alpha$ du Mo
Domaine angulaire $\theta$ (°)	2.46 ; 26.37
Limite des hkl	-11/11 ; -19/19 ; -20/20
<b>Affinement</b>	
$R_{int}$	0.0403
$S$ (GooF)	1.077
Réflexions mesurées	13897
Réflexions indépendantes	6479
Réflexions enregistrées avec $I \geq 2\sigma(I)$	5128
$R1$ ( $I \geq 2\sigma(I)$ ) ; $wR2$ ( $I \geq 2\sigma(I)$ )	0.0772 ; 0.1966
$R1$ (all data) ; $wR2$ (all data)	0.0911 ; 0.1913
Paramètres	423
Min, max. resd. dens. [ $e/\text{\AA}^{-3}$ ]	0.606, -0.337

### II.3.2.2.1 Description de la structure cristalline du complexe B2 :

L'unité asymétrique du complexe est constituée de deux molécules qui apparaissent dans la figure II.7.1. La représentation ORTEP de l'unité asymétrique de l'entité di nucléaire du complexe fait intervenir deux cations métalliques Zn1 et Zn2 cristallographiquement indépendants qui forme deux molécules différentes **a** et **b**. La coordination est effectuée à travers les atomes d'azote de ligand et les atomes de chlore. La géométrie tétraédrique déformée résulte de la différence de longueur des liaisons de coordination. Les distances interatomiques ainsi que les angles de valences sont rassemblés dans le tableau II.5.2.

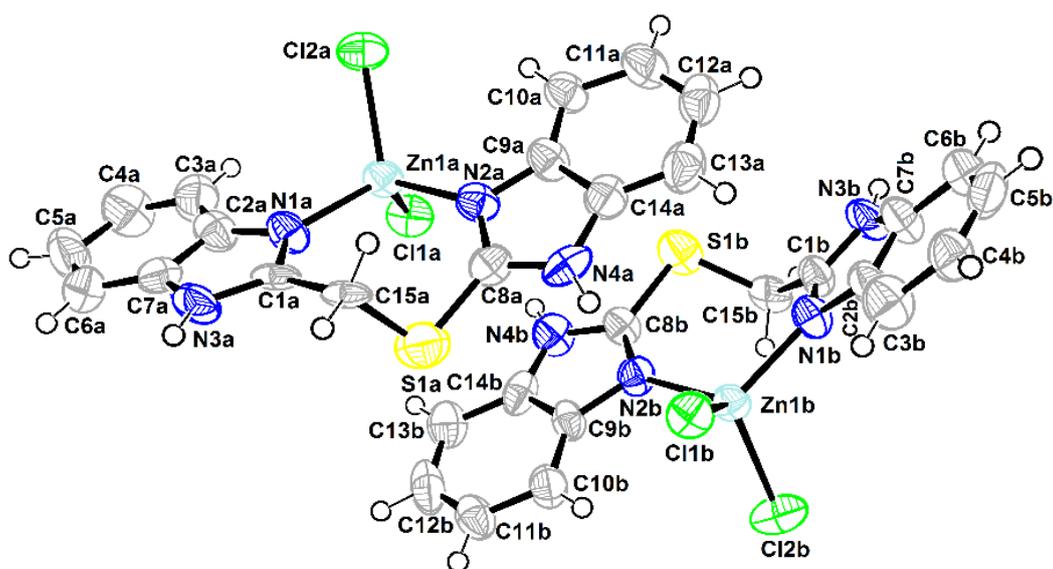


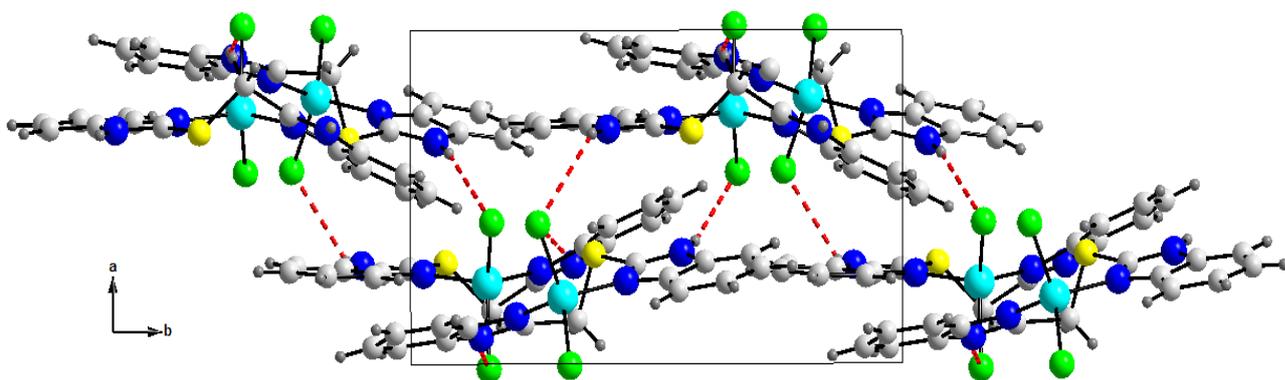
Figure II.7.1 : ORTEP de l'unité asymétrique de  $\{Zn(btmb)(Cl)_2\}$ .

**Tableau II.5.2** : Distances interatomiques (Å) et angles de valence (°) dans le complexe **B2**.

<b>Distances</b> (Å)	Zn1A-N1A	1.977 (7)	Zn1A-Cl1A	2.259 (2)
	Zn1A-N2A	1.997 (7)	Zn1A-Cl2A	2.249 (2)
	Zn1B-N1B	2.018 (7)	Zn1B-Cl1B	2.2538 (19)
	Zn1B-N2B	2.040 (7)	Zn1B-Cl2B	2.250 (2)
<b>Angles</b> (°)	N1B-Zn1B-N2B	108.8 (3)	N1A-Zn1A-N2A	110.5 (3)
	N1B-Zn1B-Cl2B	110.4 (2)	N1A-Zn1A-Cl2A	109.8 (2)
	N2B-Zn1B-Cl2B	106.2 (2)	N2A-Zn1A-Cl2A	109.7 (2)
	N1B-Zn1B-Cl1B	110.43 (19)	N1A-Zn1A-Cl1A	110.7 (2)
	N2B-Zn1B-Cl1B	108.4 (2)	N2A-Zn1A-Cl1A	108.6 (2)
	Cl2B-Zn1B-Cl1B	112.39 (9)	Cl2A-Zn1A-Cl1A	107.52 (9)

**II.3.2.2.2 L'empilement et les interactions moléculaires dans le complexes B2 :**

L'empilement cristallin de ce complexe, et ses liaisons hydrogène sont comparables à ceux du complexe **B1** qui sont iso-structurale, l'empilement dans ce réseau cristallin le cristal est assuré par les interactions inter et intramoléculaires de type N-H...Cl (Tableau II.5.3). Ces dernières conduisent à la formation d'un réseau tridimensionnel comme le montre la Figure II.7.2.

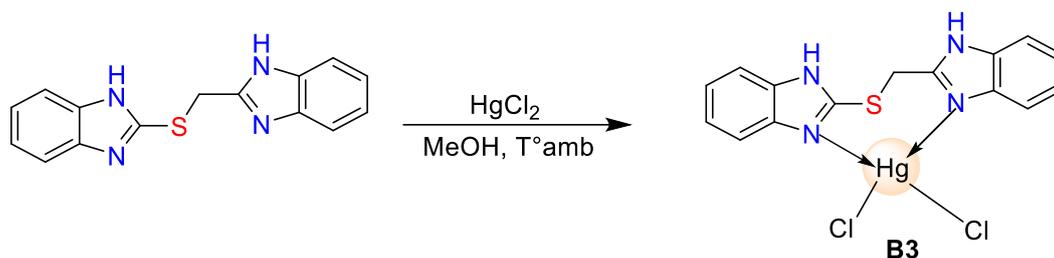
**Figure II.7.2** : Projection sur le plan (a, b) de l'empilement tridimensionnel du complexe **B1** montrant les interactions N-H ...Cl.

**Tableau II.5.3** : Distances et angles caractérisant les liaisons hydrogène dans le complexe **B2**.

	D - H (Å)	H...A (Å)	D-A (Å)	D-H...A (°)	Code de symétrie
N(4a)-H(4aN)...Cl(1b)	0.86	2.48	3.266(8)	152	x, y, z
N(4b)-H(4bN)...Cl(1a)	0.86	2.81	3.388(9)	126	x, y, z
N(3b)-H(3bN)...Cl(1a)	0.86	2.62	3.283(8)	135	1-x, 1/2+y, 2-z
N(3a)-H(3aN)...Cl(2b)	0.86	2.39	3.220(8)	163	1-x, -1/2+y, 1-z

### II.3.2.3.1 Obtention du complexe {Hg(btmb)Cl<sub>2</sub>} **B3**:

Ce complexe est obtenu par une réaction de HgCl<sub>2</sub> avec le ligand **btmb** dans les proportions 1 : 1 à la température ambiante. Après dix-huit heures d'agitation. Le complexe de **B3** est alors obtenu sous forme d'un solide blanc avec un rendement de 70% (schéma 13).



**Schéma 13**

Des monocristaux ont été obtenus par cristallisation dans le DMF du complexe **B3** pour l'étude structurale.

### II.3.2.3.2 Etude structurale du complexe **B3**:

Le complexe **B3** de formule C<sub>27</sub>H<sub>38</sub>Cl<sub>2</sub>HgN<sub>8</sub>O<sub>4</sub>S cristallise dans le groupe d'espace *P*-1 du système triclinique. Les données radiocristallographiques du complexe sont présentées dans le tableau II.6.1.

**Tableau II.6.1** : Données cristallographiques et conditions d'enregistrement du complexe et condition d'affinement du complexe **B3** :

<i>Données cristallographiques</i>	
<i>Formule chimique</i>	C <sub>27</sub> H <sub>38</sub> Cl <sub>2</sub> HgN <sub>8</sub> O <sub>4</sub> S
<i>Masse moléculaire</i>	698.03
<i>Couleur</i>	Incolore
<i>Système cristallin</i>	Triclinique
<i>Groupe d'espace</i>	P-1
<i>a (Å)</i>	8.2187 (10)
<i>b (Å)</i>	12.1256 (15)
<i>c (Å)</i>	13.2047 (15)
<i>α (°)</i>	80.491 (5)
<i>β (°)</i>	86.712 (4)
<i>γ (°)</i>	77.048 (5)
<i>V (Å<sup>3</sup>)</i>	1264.6 (3)
<i>Z</i>	2
<i>Densité calculée</i>	1.833
<i>Coefficient d'absorption (mm<sup>-1</sup>)</i>	6.41
<i>F(000)</i>	680
<i>Dimensions du cristal ; mm</i>	0.16 x 0.15 x 0.13
<i>Condition d'enregistrement</i>	
<i>Diffractomètre</i>	Bruker APEXII CCD
<i>Radiation</i>	Kα du Mo
<i>Domaine angulaire θ(°)</i>	2.8 ; 27.3
<i>Limite des hkl</i>	-10/10 ; -11/15 ; -16/17
<i>Affinement</i>	
<i>R<sub>int</sub></i>	0.026
<i>S (GooF)</i>	1.04
<i>Réflexions mesurées</i>	19204
<i>Réflexions indépendantes</i>	5636
<i>Réflexions enregistrées avec I ≥ 2σ(I)</i>	5265
<i>R1 ( I ≥ 2σ(I) ) ; wR2 ( I ≥ 2σ(I) )</i>	0.0178; 0.0376
<i>R1 (all data) ; wR2 (all data)</i>	0.018; 0.038
<i>Paramètres</i>	302
<i>Min, max. resd. dens. [e/Å<sup>-3</sup>]</i>	0.46, -0.39

#### II.3.2.3.2.1 Description de la structure cristalline du complexe **B3** :

Une analyse par diffraction des rayons X sur monocristal a permis de déterminer la structure du complexe **B3** à l'état solide. L'unité asymétrique contient une seule molécule du complexe {Hg(**bmbt**)Cl<sub>2</sub>} **B3** et deux molécules de DMF co-cristallisés qui apparaît dans la figure II.8.1. Il s'agit d'un complexe mononucléaire pour un environnement tétraédrique, d'ou l'ion de mercure qui est environné par deux atomes de chlore en position cis et par deux atomes d'azotes (N1 et N2) de ligand (**btmb**). Les distances interatomiques ainsi que les angles de valences sont rassemblés dans le tableau II.6.2.

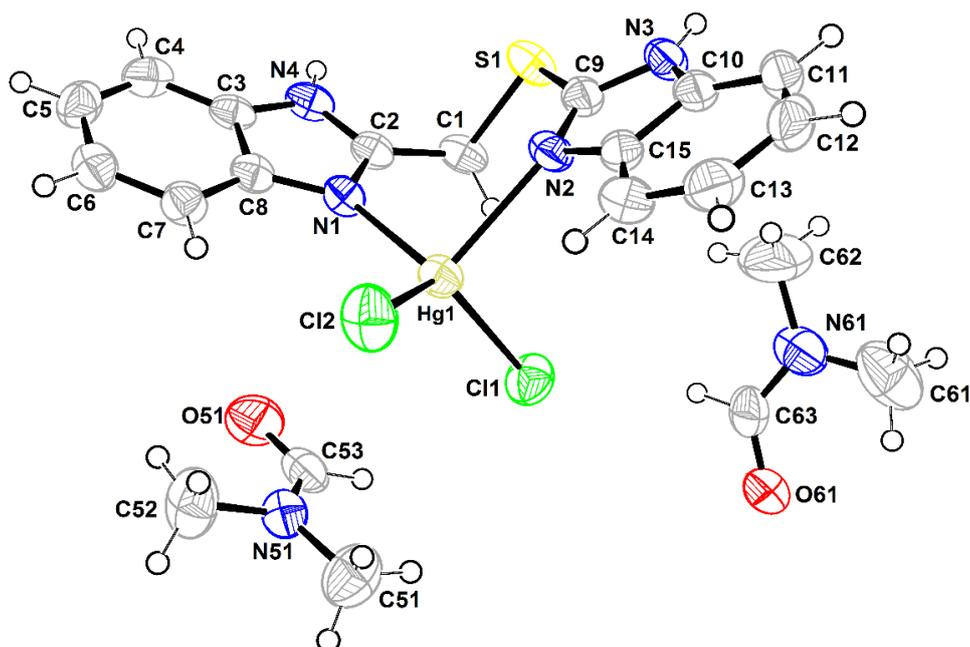


Figure II.8.1 : ORTEP de l'unité asymétrique de  $\{\text{Hg}(\text{btmb})(\text{Cl})_2\} \cdot (\text{DMF})_2$

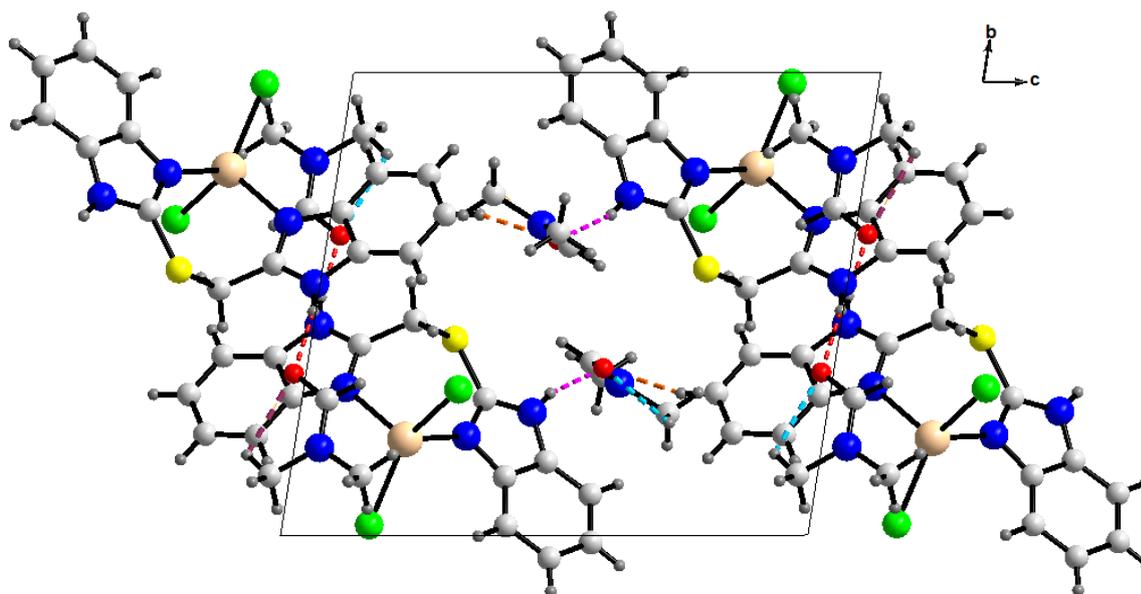
Tableau II.6.2 : Distances interatomiques (Å) et angles de valence (°) dans le complexe **B3**.

Angles (°)		Distances (Å)	
N1-Hg1-Cl2	111.54 (5)	Hg1-N1	2.2569 (18)
N1-Hg1-N2	91.84 (6)	Hg1-Cl2	2.3834 (6)
Cl2-Hg1-N2	114.68 (5)	Hg1-N2	2.3996 (17)
N1-Hg1-Cl1	112.28 (5)	Hg1-Cl1	2.4261 (6)
Cl2-Hg1-Cl1	123.46 (2)		
N2-Hg1-Cl1	97.76 (5)		

### II.3.2.3.2.2 L'empilement et les interactions moléculaires dans le complexes **B3** :

L'empilement des molécules dans le réseau cristallin est sous forme des couches parallèles au plan cristallographique (011).

Les valeurs des liaisons hydrogène intra et intermoléculaires responsables de la cohésion cristalline sont rassemblées dans le tableau II.6.3, l'empilement cristallin est représenté sur la figure II.8.2. Ces liaisons interviennent entre les atomes d'azote N3, N4, C5, C52 et C61 et deux oxygènes (O51 et O61) de la molécule de DMF.



**Figure II.8.2** : Projection sur le plan (b, c) de l'empilement tridimensionnel montrant les interactions hydrogène dans le complexe **B3**.

**Tableau II.6.3** : Distances et angles caractérisant les liaisons hydrogène dans le complexe **B3**.

	D - H (Å)	H...A (Å)	D-A (Å)	D-H...A (°)	Code de symétrie
N(3)-H(3N)...O(51)	0.86	1.84	2.677(3)	165	1-x, 1-y,-z
N(4)-H(4N)...O(61)	0.86	1.89	2.725(3)	164	1+x,y,z
C(5) - H(5) ...O(61)	0.93	2.57	3.436(3)	156	1+x, y,-1+z
C(52)-H(52A) ... O(51)	0.96	2.38	2.791(3)	105	x, y, z
C(61)-H(61A) ...O(61)	0.96	2.37	2.761(4)	104	x, y, z

La jonction entre les couches est assurée aussi dans ce complexe par les interactions  $\pi$ - $\pi$  (3.6179(14) Å et 3.724 (115) Å) et C-H... $\pi$  (tableau II.6.4 et figure II.8.3).

**Tableau II.6.4** : Interaction C-H... $\pi$  dans le complexe B3.

C-H...Cg	d(C-H)	d(H...Cg)	d(C-Cg)	C-H-Cg	Symétrie
C(62)-H(62c)...Cg(2)	0.93	2.94	3.593(4)	127	x, y, z
C(15)-H(15a)...Cg(3)	0.93	2.77	3.483(3)	131	1-X, 1-Y,-Z
Cg2: (N2-C8-N4-C14-C9); Cg3: (C1-C2-C3-C4-C5-C6-C7)					

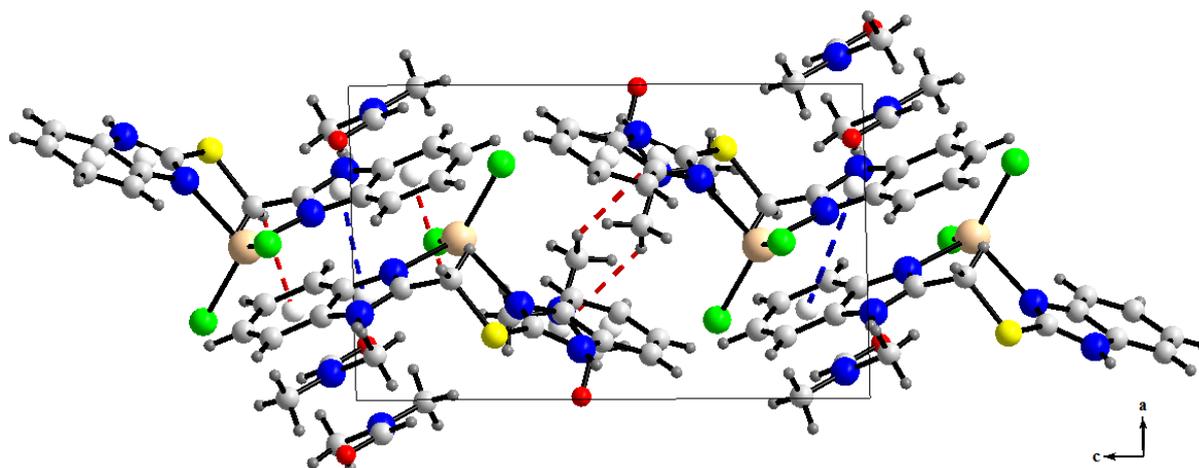


Figure II.8.3 : Les interactions  $\pi$ - $\pi$  et C-H... $\pi$  dans le complexe B3.

### II.3.3 Etude théorique des complexes A1, A2, B1 et B2 :

Afin de mieux comprendre les structures des complexes de coordination, une étude théorique a été menée sur ces complexes. Ces calculs ont été effectués par le professeur B. Zouchoune dans le cadre d'une collaboration avec son équipe de l'Université des Frères Mentouri Constantine 1. La méthode de calcul de la théorie fonctionnelle de la densité (DFT), a été effectuée en utilisant le programme Density Functional d'Amsterdam [86] (ADF), développé par le groupe de EJ Baerends [87-88]. La corrélation d'électrons a été traitée dans l'approximation locale de densité (LDA) dans le cadre de la paramétrisation de Vosko-Wilk-Nusair [89]. Les corrections non-locales de Becke et de Perdew ont été respectivement ajoutées aux énergies d'échange et de corrélation [90-91].

La méthode des gradients développée par Velde et ses collaborateurs [86], a été appliquée pour les calculs. Les configurations électroniques des atomes sont décrites par des bases standard STO TZP, (triple- $\zeta$  polarized Slater type orbital). Une approximation de cœur gelé a été employée pour traiter les couches internes jusqu'à 1s pour C, N et O et jusqu'à 3p pour la première série des métaux de transition [87-88]. L'optimisation des géométries a été réalisée en utilisant la méthode du gradient analytique mise en œuvre par Versluis et Ziegler [92]. Des calculs de spin sans restriction ont été effectués pour tous les systèmes à couches

[86] ADF2013.01, Theoretical Chemistry, Vrije Universiteit: Amsterdam, The Netherlands, SCM.

[87] Baerends, E. J.; Ellis, D. E.; Ros, P., *Chem. Phys.*, **1973**, 2, 41.

[88] te Velde, G.; Bickelhaupt, F. M.; Fonseca Guerra, C.; van Gisbergen, S. J. A.; Baerends, E. J.; Snijders, J.G.; Ziegler, T., *Comput. J. Chem.*, **2001**, 22, 931.

[89] Vosko, S. D.; Wilk, L.; Nusair, M., *Can. J. Chem.*, **1990**, 58, 1200.

[90] Becke, A. D., *J. Chem. Phys.*, **1986**, 84, 4524.

[91] Perdew, J. P., *Phys. Rev. B.*, **1986**, 34, 7406.

[92] Versluis, L.; Ziegler, T., *J. Chem. Phys.*, **1988**, 88, 322.

ouvertes. Des calculs de fréquence [93-94] ont été effectués sur tous les composés étudiés, afin de vérifier que les structures optimisées se trouvent aux minimums locaux. La représentation des structures moléculaires et les orbitales moléculaires ont été effectuées en utilisant le programme ADF-GUI [95].

Des calculs ont également été effectués pour comprendre les structures électroniques, l'assemblage moléculaire et les propriétés redox des complexes  $\{\text{Co}(\text{bbms})\text{Cl}_2\}$  (**A1**),  $\{\text{Zn}(\text{bbms})\text{Cl}_2\}$  (**A2**),  $\{\text{Co}(\text{btmb})\text{Cl}_2\}$  (**B1**) et  $\{\text{Zn}(\text{btmb})\text{Cl}_2\}$  (**B2**), en utilisant la théorie de la densité fonctionnelle (DFT). Ainsi, la nature de la liaison métal-ligand a été analysée dans des molécules neutres des complexes **A1** et **B1** des formes mono-réduites. Les géométries optimisées des composés **A1**, **A2**, **B1** et **B2** sont présentées dans les figures II.9 et II.10, et leurs caractéristiques structurales sont regroupées dans le tableau II.7.

L'optimisation de la géométrie moléculaire des composés **A1** et **B1** qui sont des complexes ML4 ayant une configuration à 15-MVE (électrons de valence métallique), correspondant à une structure tétraédrique. En effet, les longueurs moyennes des liaisons Co-N calculées entre le cobalt et les atomes d'azote des ligands varient de 2.042 Å (**A1**) à 2.028 Å (**B1**); et les longueurs moyennes des liaisons Co-Cl sont de l'ordre de 2,242 Å (**A1**) et 2,250 Å (**B1**). Les différentes distances interatomiques calculées sont comparables à celles observées expérimentalement, comme montré dans le tableau 1. L'angle calculé pour N-Co-N est de 110° pour **A1** et de 112° pour **B1**, ce qui est en bon accord avec les données expérimentales (109°). L'angle Cl-Co-Cl calculé pour le composé **A1** (132°) et pour le composé **B1** (128°) est plus ouvert par comparaison aux données expérimentales (109°) obtenu pour ces deux composés.

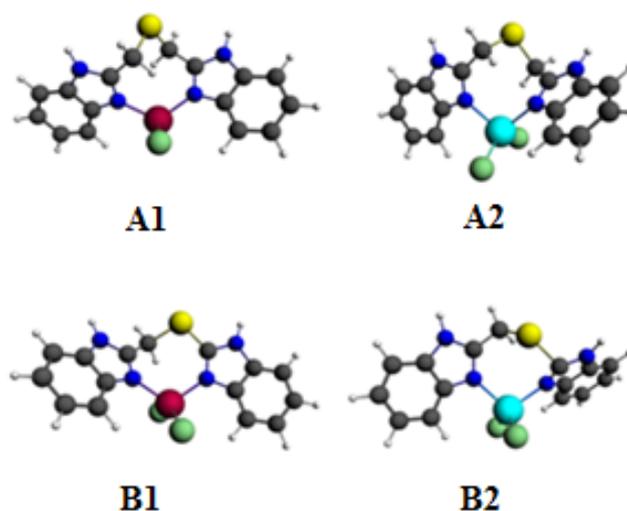
La même valeur de densité de spin (0.95) est obtenue pour les composés **A1** et **B1** ce qui montre la localisation des électrons non-appariés sur le centre métallique Co (II), qui présente une configuration  $d^7$  dans les deux complexes. L'orbitale moléculaire 68a (SOMO du composé **A1**) qui est composée de 75 % d'OA  $d_{xy}$  et  $d_{xz}$  du Co, ainsi que l'orbitale moléculaire 65a (SOMO du composé **B1**) qui est composée de 57 % d'OA  $d_{x^2-y^2}$  du Co, sont majoritairement métalliques comme illustré sur la figure II.9.

L'optimisation de la géométrie moléculaire des composés **A1** et **B1** à l'état singulet (**A1**<sup>-</sup> (**S**) et **B1**<sup>-</sup> (**S**)) et à l'état triplet (**A1**<sup>-</sup> (**t**) et **B1**<sup>-</sup> (**t**)) du centre métallique Co (I). En effet, la réduction des espèces **A1** et **B1** dans leur état triplet est plus difficile que dans l'état singulet

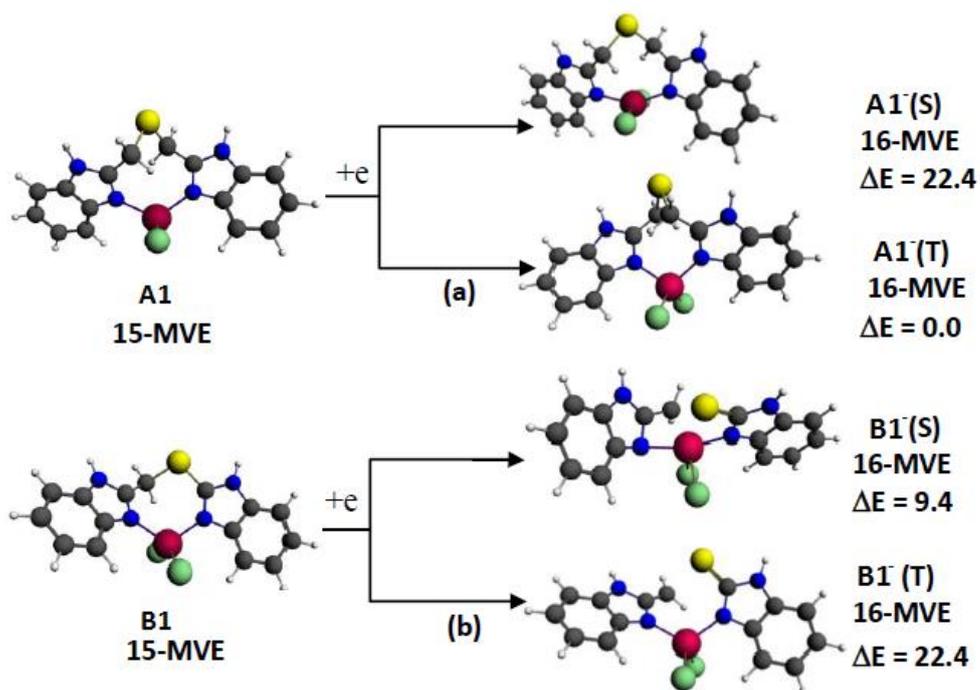
[93] Fan, L.; Ziegler, T., *J. Chem. Phys.*, **1992**, 96, 9005.

[94] Fan, L.; Ziegler, T., *J. Chem. Phys.*, **1992**, 96, 6937.

avec des énergies de 22.4 et 9.4 kcal mol<sup>-1</sup>, respectivement car l'état triplet est plus stable. En effet, la réduction d'une espèce diminue l'état d'oxydation du centre métallique qui passe de Co (II) d<sup>7</sup> au Co (II) d<sup>8</sup>. Les structures des formes réduites **A1<sup>-</sup>(S)** et **B1<sup>-</sup>(S)** présentent des écarts énergétique HOMO-LUMO modérés mais significatifs de 0.61 eV et 1.06 eV respectivement (figure 9). Le complexe **A1<sup>-</sup>(S)** adopte de façon inattendue une structure différente de celle du complexe neutre, qui subit une modification remarquable, associée à l'ouverture des angles Cl-Co-Cl et N-Co-N qui mesurent respectivement 163° et 148 °, tendant vers la linéarité et donnant ainsi naissance à une géométrie plane de type ML4 quasiment-carrée, avec une configuration à 16 électrons de valence métalliques. De plus, l'angle du dièdre N-Cl-N-Cl (19°) ne s'écarte que très légèrement de la planéité. Alors que pour les structures **B1<sup>-</sup>(S)** et **B3<sup>-</sup>(T)**, on peut observer une modification dans la structure à cause d'une rupture de la liaison C-S du pont (CH)<sub>2</sub>-S, conduisant à des interactions positives entre l'atomes de cobalt et l'atome de soufre, accentuées par une courte distance Co-S de 2.556 Å pour l'espèces **A1<sup>-</sup>(S)**.



**Figure II.9** : Les géométries optimisées des complexes **A1**, **A2**, **B1**, **B2**



**Figure II.10** : Mécanismes de réduction pour des complexes neutres **A1** (a) et **B1** (b) de 15<sup>-</sup> EVM, donnant naissance à des espèces à l'état singulet et à l'état triplet de 16<sup>-</sup>EVM.

**Tableau II.7** : caractéristiques de différents composés.

	{Co(bbms)Cl <sub>2</sub> }		{Co(bbms)Cl <sub>2</sub> } <sup>-</sup>		{Co(btmb)Cl <sub>2</sub> }		{Co(btmb)Cl <sub>2</sub> } <sup>-</sup>		{Zn(bbms)Cl <sub>2</sub> } S	{Zn(btmb)Cl <sub>2</sub> }
	S = 1/2	S = 0	S = 0	S = 1	S = 1/2	S = 0	S = 1	S = 0	S = 0	S = 0
	<b>A1</b>	<b>A1<sup>-</sup>(S)</b>	<b>A1<sup>-</sup>(T)</b>	<b>B1</b>	<b>B1<sup>-</sup>(S)</b>	<b>B1<sup>-</sup>(T)</b>	<b>A2</b>	<b>B2</b>		
MVE	15	16	16	15	16	16	18	18		
$\Delta E$ (kcal mol <sup>-1</sup> )	-	22.4	0.0	-	9.4	0.0	-	-		
HOMO-LUMO gap (eV)	-	0.61	-	-	1.06	-	3.18	3.13		
Moyen M-N (Å)	2.042 (2.041)	1.907	2.025	2.028 (2.009)	1.972	2.038	2.146	2.143		
Moyen M-Cl (Å)	2.242 (2.253)	2.273	2.303	2.250 (2.251)	2.294	2.263	2.241	2.171		
N-M-N (°)	110 (112)	148	106	112 (112)	164	115	104 (109)	97 (109)		
Cl-M-Cl (°)	110 (109)	163	126	110 (109)	94	114	127 (110)	125 (113)		
Densité de spin	0.95	-	2.19	0.95	-	2.08	-	-		

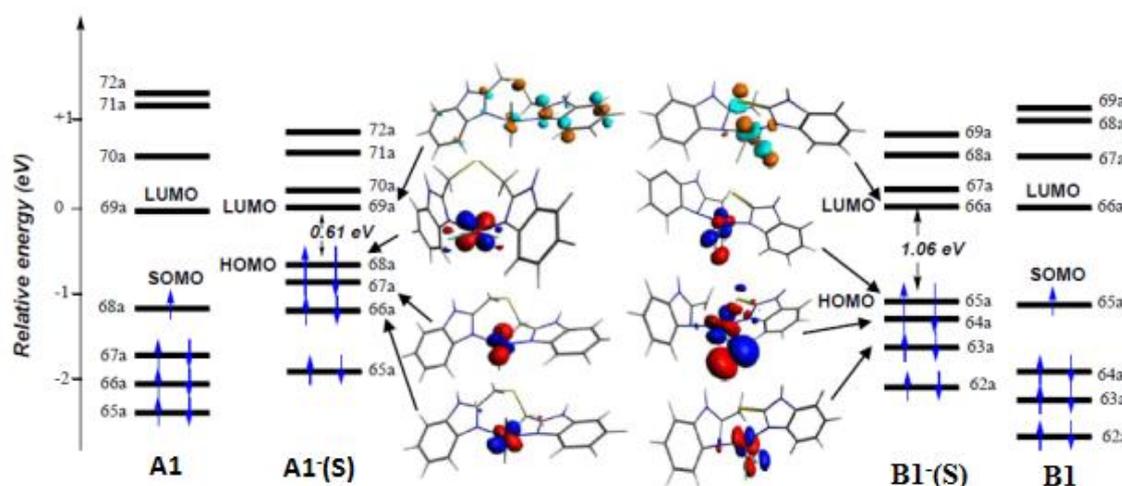
\*Les valeurs expérimentales sont données entre parenthèse.

Les structures des complexes {Zn(bbms)Cl<sub>2</sub>} (**A2**) et {Zn(btmb)Cl<sub>2</sub>} (**B2**) présentent un écart énergétique HOMO-LUMO significatif de 3.18 eV et 3.13 eV, respectivement. Avec une configuration à 18 électrons, ces anions ont une bonne stabilité thermodynamique. La liaison moyenne optimisée Zn-Cl mesure environ 2.241 Å (**A2**) et 2.146 Å (**B2**), et la

longueur de liaison Zn-N est de l'ordre de 2.171 Å (**A2**) et 2.143 Å (**B2**). Les valeurs sont comparables aux données expérimentales (tableau II.7).

Les angles des liaisons Cl-Zn-Cl et N-Zn-N sont légèrement plus ouverts pour le composé **A2** (127° et 104° respectivement) que le composé **B2** (125° et 97° respectivement). Cette observation est en bon accord avec la longueur du pont (CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>S ( n=1 pour **B2** et n=2 pour **A2**) reliant les noyaux benzimidazole dans ces composé. Les composés **A2** et **B2** sont considérés comme des complexes tétraédriques de type ML<sub>4</sub> avec des angles de liaisons dont les valeurs calculées par DFT sont comparable à celles obtenues expérimentalement.

pour le composés **A1** et **B2**, il est intéressant de noter que les trois OMs les plus hautes occupées (HOMO, HOMO<sup>-1</sup> et HOMO<sup>-2</sup>) sont essentiellement constituées d'OA du Cl (la contribution des OAs du métal ne dépasse pas 2%). De ce fait l'oxydation et la réduction de ces complexes n'affectent pas le centre métallique. Notant enfin que les OMs purement métalliques sont situées à basses énergies, allant de -10.86 eV jusqu'à -10.52 eV, alors que les HOMO, HOMO<sup>-1</sup> et HOMO<sup>-2</sup>, qui sont des orbitales dont la contribution majoritaire provient de OA du Cl, sont plus énergétiques, allant de -5.73 eV jusqu'à -5.62 eV (figures II.11).

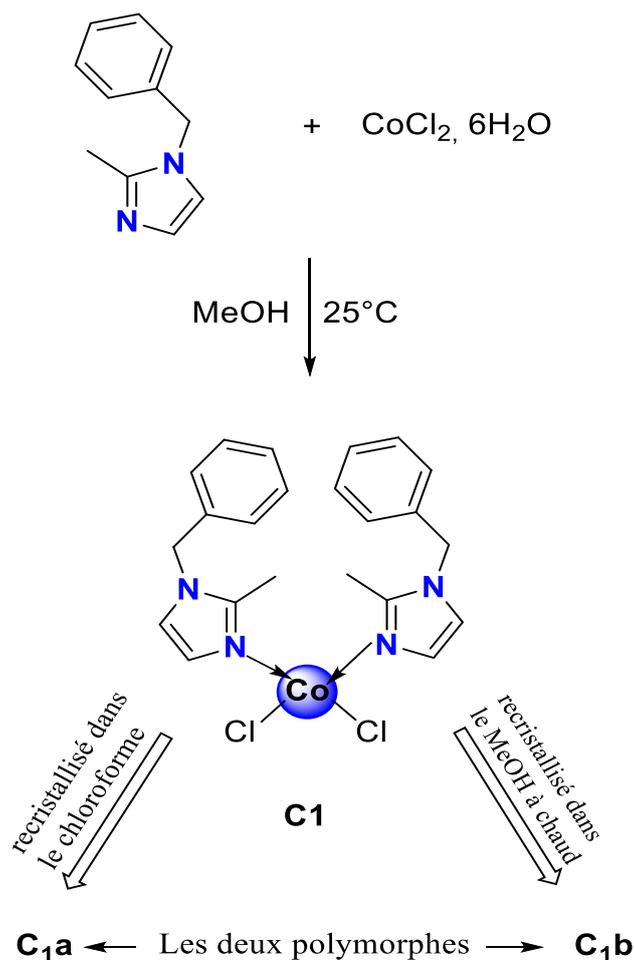


**Figure II.11** : Diagrammes d'énergie des orbitales moléculaires des composés **A1**, **B1**, **A1<sup>-1</sup>(s)** et **B1<sup>-1</sup>(s)**.

### II.3.4 Obtention des complexes métalliques (II) avec le ligand bmi :

#### II.3.4.1.1 Obtention du complexe $\{Co(bmi)_2Cl_2\}$ C1:

Deux équivalents de **bmi** réagissent avec un équivalent de sel métallique ( $CoCl_2, 6H_2O$ ) dans le méthanol à la température ambiante pendant dix-huit heures. Le  $\{Co(bmi)_2Cl_2\}$  **C1** est obtenu avec un rendement de 85% (schéma 14). Ce dernier est isolé par filtration, lavé à l'éthanol puis laissé sécher à la température ambiante.



**Schéma 14**

#### II.3.4.1.2 Etude structurale du complexe C1:

Le polymorphe **C1a** a été obtenu par évaporation lente d'une solution de chloroforme du composé **C1** à température ambiante. L'étude par diffraction des rayons X sur monocristal du composé **C1a** révèle que le groupe spatial est triclinique (P-1). Le deuxième polymorphe a été obtenu par cristallisation du composé **C1** dans le méthanol. Le polymorphe **C1b** cristallise dans le groupe d'espaces  $P 2_1/c$  du système monoclinique.

Le tableau II.8.1 résume les résultats des analyses radiocristallographiques pour le complexe.

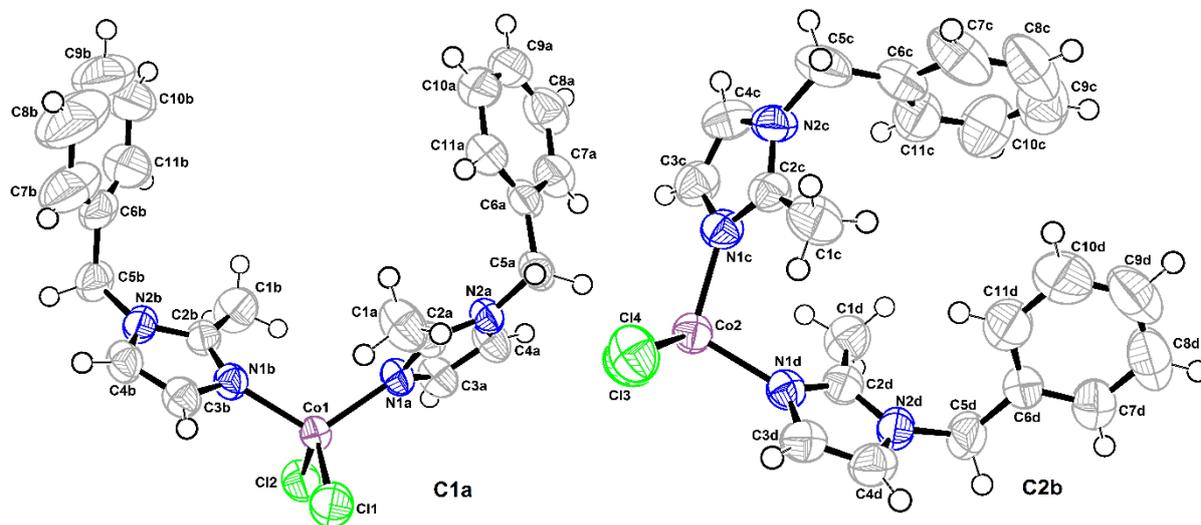
**Tableau II.8.1** : Données cristallographiques, conditions d'enregistrement et résultats d'affinement des complexes **C1a** et **C1b**:

<i>Données cristallographiques</i>		
	<i>polymorphe C1a</i>	<i>polymorphe C1b</i>
<i>Formule chimique</i>	C <sub>22</sub> H <sub>24</sub> Cl <sub>2</sub> CoN <sub>4</sub>	C <sub>22</sub> H <sub>24</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>4</sub> Co
<i>Masse moléculaire</i>	474.28	474.28
<i>Système cristallin</i>	Triclinique	Monoclinique
<i>Couleur</i>	Bleu	Bleu
<i>Groupe d'espace</i>	P-1	P 2 <sub>1</sub> /c
<i>a (Å)</i>	7.0882 (8)	7.5554 (2)
<i>b (Å)</i>	11.9322 (12)	13.0466 (5)
<i>c (Å)</i>	14.1882 (15)	24.0270(9)
<i>α (°)</i>	71.417 (5)	90
<i>β (°)</i>	86.927 (5)	103.867(2)
<i>γ (°)</i>	83.489 (5)	90
<i>V (Å<sup>3</sup>)</i>	1129.9 (2)	2299.37(14)
<i>Z</i>	2	4
<i>Densité calculée</i>	1.394	1.37
<i>Coefficient d'absorption (mm<sup>-1</sup>)</i>	1.011	0.997
<i>F(000)</i>	490	980
<i>Dimensions du cristal ; mm</i>	0.03×0.04×0.12	0.05×0.08×0.13
<i>Condition d'enregistrement</i>		
<i>Diffractomètre</i>	Bruker APEXII CCD	Bruker APEXII CCD
<i>Radiation</i>	Kα du Mo	Kα du Mo
<i>Domaine angulaire θ(°)</i>	2.89 ; 30.11	1.79 ; 26.06
<i>Limite des hkl</i>	-10/9 ; -16/16 ; -19/19	-9/9 ; -14/16 ; -28/28
<i>Affinement</i>		
<i>R<sub>int</sub></i>	0.0382	0.0518
<i>S (GooF)</i>	1.026	1.01
<i>Réflexions mesurées</i>	23311	16233
<i>Réflexions indépendantes</i>	6502	4505
<i>Réflexions enregistrées avec I ≥ 2σ(I)</i>	4508	2700
<i>R1 ( I ≥ 2σ(I) ) ; wR2 ( I ≥ 2σ(I) )</i>	0.0411 ; 0.0888	0.0472 ; 0.0786
<i>R1 (all data) ; wR2 (all data)</i>	0.0734 ; 0.0998	0.1027 ; 0.0935
<i>Paramètres</i>	264	264
<i>Min, max. resd. dens. [e/Å<sup>-3</sup>]</i>	0.506, -0.312	0.255, -0.240

**II.3.4.1.2.1 Description de la structure cristalline des polymorphes C1a et C1b :**

L'étude par diffraction des rayons X sur monocristal détermine les structures moléculaires des polymorphes **C1a** et **C1b**. Les représentations ORTEP des unités asymétrique {Co(bmi)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>} sont présentes sur les figures II.12.1. L'ion Cobalt entouré par quatre atomes donneurs est coordonné à deux atomes d'azote donneur de ligand et deux atomes de chlores liés au métal en position cis. L'environnement de cation métallique présente un tétraèdre de type {CoN<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>} pour les deux polymorphes, les distances interatomiques ainsi que les angles de valences sont regroupés dans le tableau II.8.2.

Dans le ligand **bmi**, le noyau imidazole est lié avec le noyau phényle par le groupement méthylène. Les deux imidazoles sont quasiment planaires et forment un angle dièdre avec le phényle attaché correspondant. Les valeurs d'angles dièdres entre les différents cycles constitutionnels de ligands sont résumées dans le tableau II.8.3.



**Figure II.12.1** : ORTEP des unités asymétriques des deux polymorphes du complexe  $\{\text{Co}(\text{bmi})_2(\text{Cl})_2\}$ .

**Tableau II.8.2** : Distances interatomiques (Å) et angles de valence (°) sélectionnés des polymorphe **C1a** et **C1b** du complexe  $\{\text{Co}(\text{bmi})_2 \text{Cl}_2\}$  **C1**.

	polymorphe <b>C1a</b>		polymorphe <b>C1b</b>	
<b>Distances (Å)</b>	Co1-N1A	2.0110 (17)	N1C-Co2	2.016 (3)
	Co1-N1B	2.0118 (17)	N1D-Co2	2.012 (3)
	Co1-Cl2	2.2549 (7)	Cl3-Co2	2.2378 (10)
	Co1-Cl1	2.2582 (7)	Cl4-Co2	2.2505 (10)
<b>Angles (°)</b>	N1A-Co1-N1B	114.29 (7)	N1D-Co2-N1C	105.95 (10)
	N1A-Co1-Cl2	106.34 (5)	N1D-Co2-Cl3	112.49 (8)
	N1B-Co1-Cl2	106.44 (5)	N1C-Co2-Cl3	107.91 (8)
	N1A-Co1-Cl1	107.48 (6)	N1D-Co2-Cl4	103.88 (8)
	N1B-Co1-Cl1	105.97 (5)	N1C-Co2-Cl4	110.94 (8)
	Cl2-Co1-Cl1	116.62 (3)	Cl3-Co2-Cl4	115.30 (4)

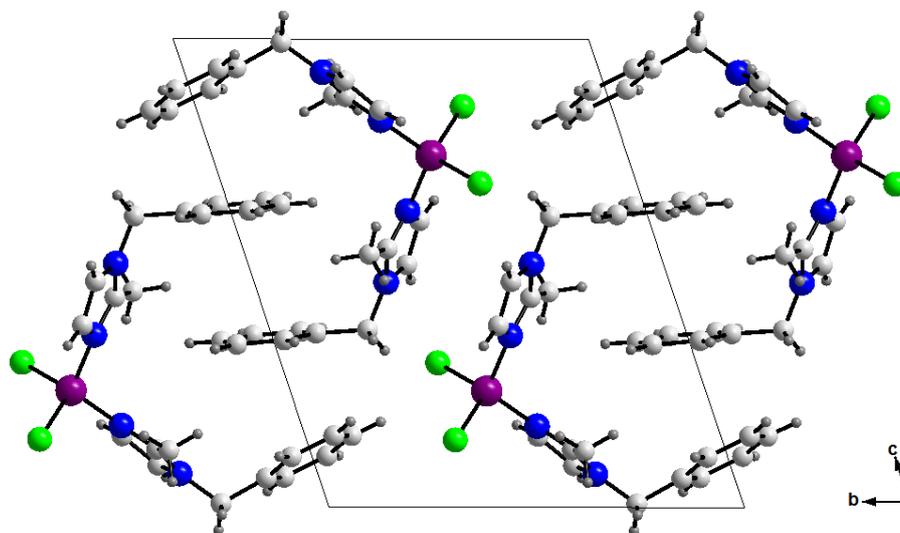
**Tableau II.8.3** : Les valeurs des angles dièdres dans le complexe **C1b**.

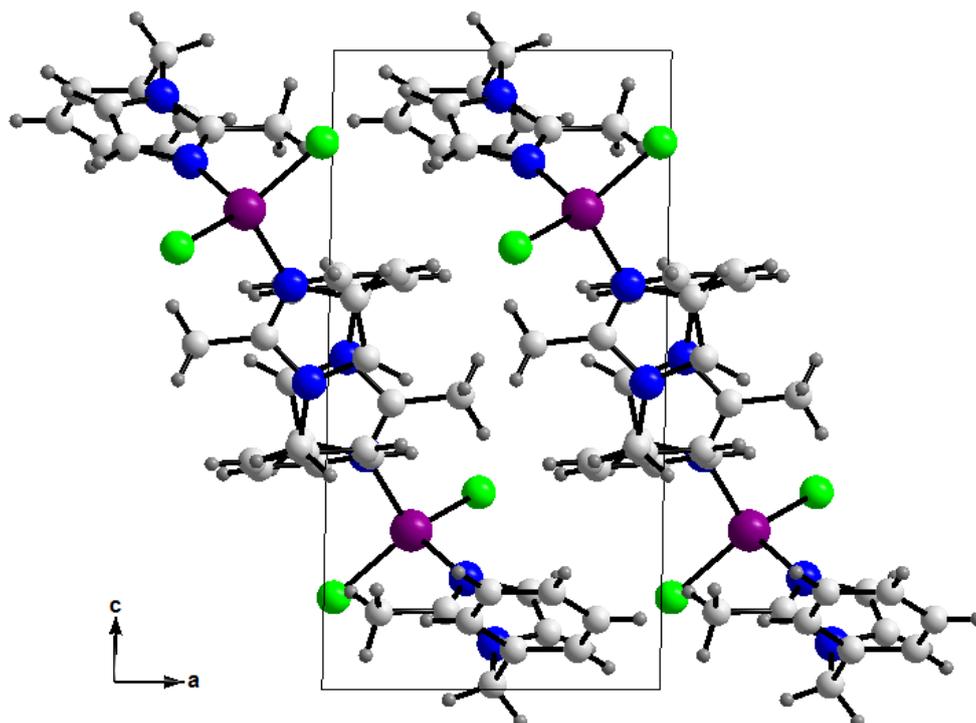
Cycle-Cycle	{Co(bmi) <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> }(C1a)	{Co(bmi) <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> }(C1b)
1-2	65.52(7)	87.97(4)
3-4	66.63(1)	82.38(4)
2-4	27.14(1)	39.09(5)

cycle 1: {N(1a), C(2a), N(2a), C(3a), C(4a)}, cycle 2: {C(6a), C(7a), C(8a), C(9a), C(10a), C(11a)}, cycle 3: {N(1b), C(2b), N(2b), C(3b), C(4b)} et cycle 4: {C(6b), C(7b), C(8b), C(9b), C(10b), C(11b)}.

#### II.3.4.1.2.2 L'empilement et les interactions moléculaires dans les polymorphes **C1a** et **C1b** :

Les unités asymétriques dans le polymorphe **C1a** se regroupent deux à deux par un centre d'inversion et par des molécules impliquées l'une dans l'autre formant des couches le long de l'axe b. Un fragment de la structure cristalline est illustré sur les figures II.12.2 et II.12.3.

**Figure II.12.2** : Empilement de la structure du polymorphe **C1a** sur le plan (b,c).

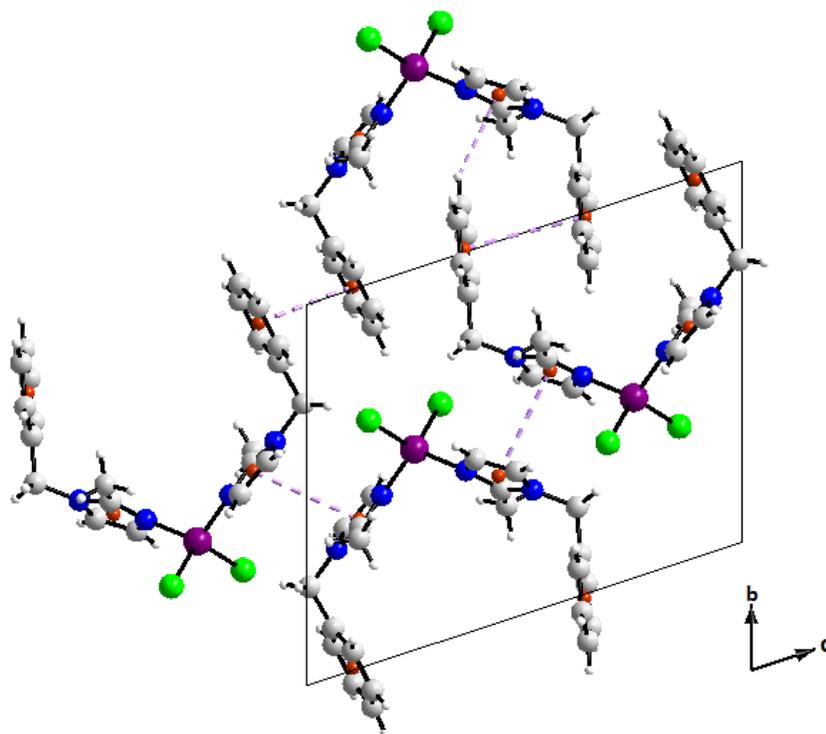


**Figure II.12.3 :** Empilement de la structure du polymorphe **C1a** sur le plan (a,c).

On faisant l'analyse par Platon on a observé l'absence des liaisons hydrogènes dans le polymorphe **C1a**, par contre la cohésion cristalline dans ce polymorphe est assurée par des interactions de type  $\pi$ - $\pi$  stacking (3.600(14) Å et 3.6478(16) Å) et C-H...  $\pi$  (figure II.12.4; tableau II.8.2).

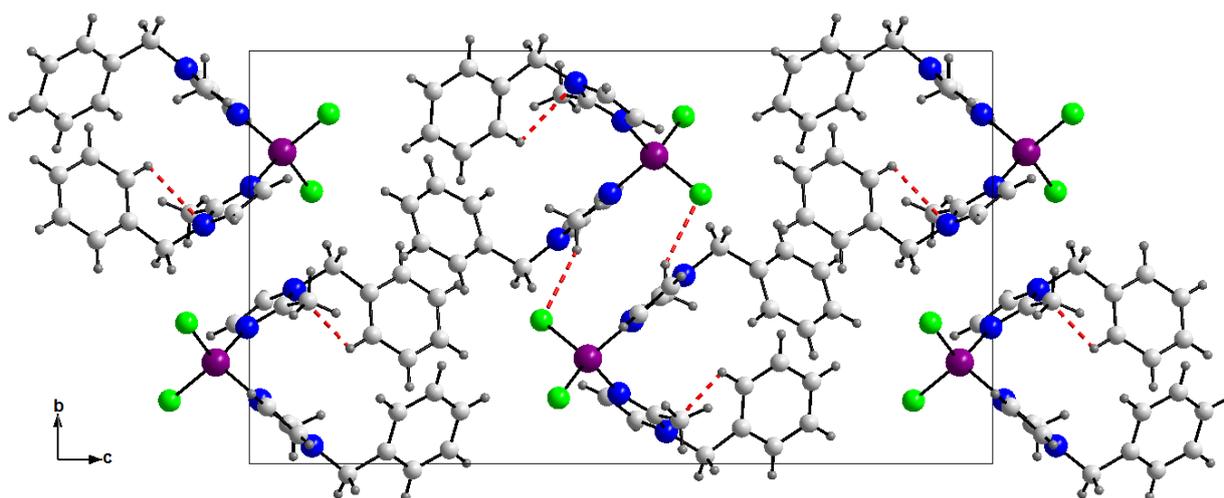
**Tableau II.8.2:** Les interactions C-H...  $\pi$  dans le polymorphe **C1a** :

C-H...Cg	$d(\text{C-H})$	$d(\text{H...Cg})$	$d(\text{C-Cg})$	C-H-Cg	Symétrie
C(9b)-H(20)...Cg(2)	0.93	2.90	3.739(5)	151	-X,-Y,1-Z
Cg(2): (N(1b)-C(2b)-N(2b)-C(4b)-C(3b))					



**Figure II.12.4** : Les interactions de type  $\pi$ - $\pi$  stacking et C-H...  $\pi$  dans le polymorphe **C1a**.

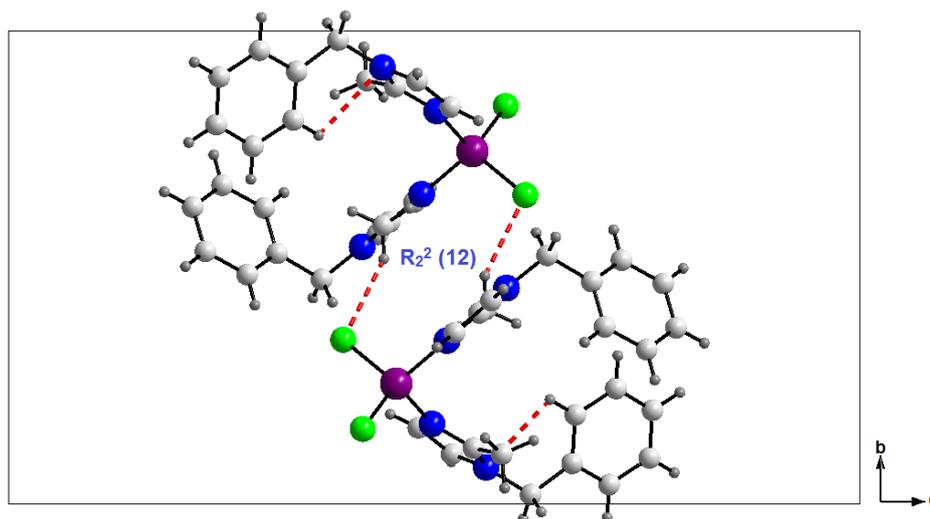
Les couches dans le polymorphe **C1b** se lient entre elles parallèlement au plan (010), à  $b = 1/4$  et  $3/4$ , grâce à une liaison hydrogène intermoléculaire de type C-H...Cl qui engage un carbone d'un cycle phényle et l'atome de chlore; en plus on constate la présence d'une liaison hydrogène intramoléculaire de type C-H...N (tableau II.8.3 ; figure II.12.5).



**Figure II.12.5** : Empilement moléculaires dans le cristal du polymorphe C1b sur le plan (b,c).

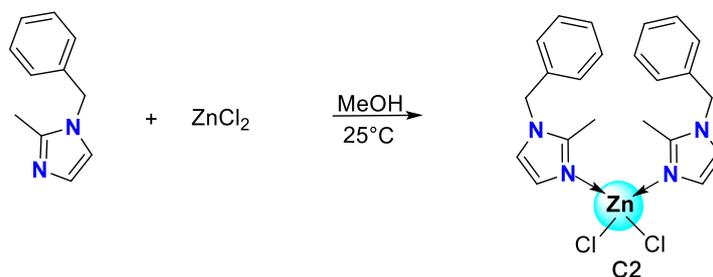
**Tableau II.8.3** : les caractéristiques des liaisons hydrogène au sein du composés **C1b**.

Les liaisons hydrogènes intermoléculaire de type C-H...Cl sont établies entre l'atome du carbone benzénique et l'atome du chlore. Ces liaisons forment des chaînes de type  $R_2^2(12)$  (figure II.12.5).

**Figure II.13.5** : Le type de liaison hydrogène dans le polymorphe **C1b**.

#### II.3.4.2.1 Obtention du complexe $\{Zn(bmi)_2Cl_2\}$ **C2**:

Deux équivalents de ligand **bmi** sont mis en présence d'un équivalent de sel métallique ( $ZnCl_2$ ) dans le méthanol à la température ambiante pendant dix-huit heures. Le complexe  $\{Zn(bmi)_2Cl_2\}$  **C2** est isolé par filtration, puis laissé sécher à la température ambiante (Rdt = 65%). La réaction est représentée dans le schéma 15.

**Schéma 15**

### II.3.4.2.2 Etude structurale du complexe C2:

Des cristaux incolores du complexe **C2** ont été obtenus par cristallisation dans le méthanol. Les données cristallographiques et les résultats de l'affinement sont donnés dans le tableau II.9.1.

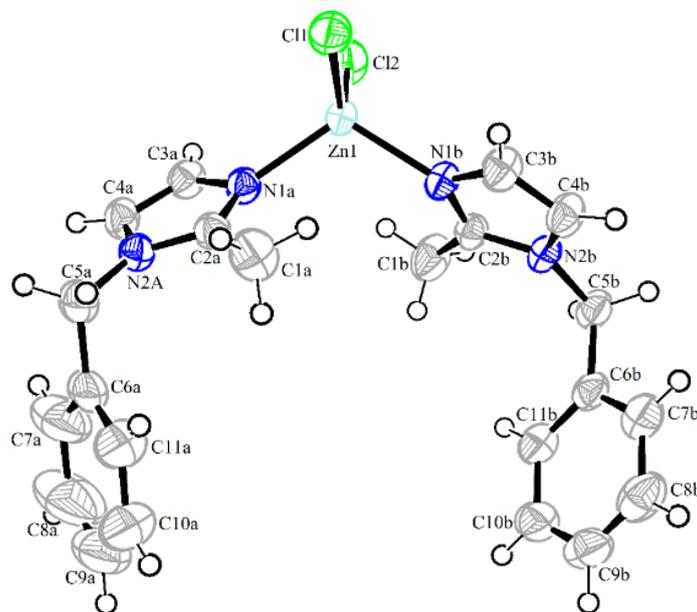
**Tableau II.9.1 :** Données cristallographiques, conditions d'enregistrement et résultats d'affinement du complexe **C2**:

<i>Données cristallographiques</i>	
<i>Formule chimique</i>	C <sub>22</sub> H <sub>24</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>4</sub> Zn
<i>Masse moléculaire</i>	480.72
<i>Couleur</i>	Incolore
<i>Système cristallin</i>	Triclinique
<i>Groupe d'espace</i>	P-1
<i>a (Å)</i>	7.0986(1)
<i>b (Å)</i>	11.9495(2)
<i>c (Å)</i>	14.1520(3)
<i>α (°)</i>	71.665(1)
<i>β (°)</i>	86.758(1)
<i>γ (°)</i>	83.420(1)
<i>V (Å<sup>3</sup>)</i>	1131.72(3)
<i>Z</i>	2
<i>Densité calculée</i>	1.411
<i>Coefficient d'absorption (mm<sup>-1</sup>)</i>	1.336
<i>F(000)</i>	496
<i>Dimensions du cristal ; mm</i>	0.04×0.06×0.15
<i>Condition d'enregistrement</i>	
<i>Diffractomètre</i>	Bruker APEXII CCD
<i>Radiation</i>	Kα du Mo
<i>Domaine angulaire θ(°)</i>	2.89 ; 26.57
<i>Limite des hkl</i>	-8/8 ; 15/13-17/17
<i>Affinement</i>	
<i>R<sub>int</sub></i>	0.0287
<i>S (GooF)</i>	1.026
<i>Réflexions mesurées</i>	17134
<i>Réflexions indépendantes</i>	4665
<i>Réflexions enregistrées avec I ≥ 2σ(I)</i>	3893
<i>R1 ( I ≥ 2σ(I) ) ; wR2 ( I ≥ 2σ(I) )</i>	0.0287 ; 0.0646
<i>R1 (all data) ; wR2 (all data)</i>	0.0389 ; 0.0681
<i>Paramètres</i>	264
<i>Min, max. resd. dens. [e/Å<sup>-3</sup>]</i>	0.285, -0.225

#### II.3.4.2.2.1 Description de la structure cristalline du complexe C2 :

L'analyse de diffraction des rayons X montre que le complexe cristallise dans le système triclinique avec le groupe d'espace P-1. Ce complexe présente une structure comparable à

celle de complexe **C1a** et sont iso-structurale, La représentation ORTEP de l'unité asymétrique  $\{\text{Zn}(\text{bmi})_2\text{Cl}_2\}$  est présenté sur la figures II.14.1. Le complexe **C2** présente une géométrie tétraédrique autour de l'atome de zinc. Les distances interatomiques ainsi que les angles de valences sont répertoriés dans le tableau II.9.2.



**Figure II.14.1** : ORTEP de l'unité asymétrique de  $\{\text{Zn}(\text{bmi})_2(\text{Cl})_2\}$ .

**Tableau II.9.2** : Distances interatomiques (Å) et angles de valence (°) sélectionnés du complexe **C2**.

<b>Distances(Å)</b>	Zn1-N1B	2.0134 (14)	Zn1-Cl1	2.2513 (5)
	Zn1-N1A	2.0163 (15)	Zn1-Cl2	2.2516 (6)
<b>Angles (°)</b>	N1B-Zn1-N1A	112.81 (6)	N1B-Zn1-Cl2	108.06 (5)
	N1B-Zn1-Cl1	106.48 (5)	N1A-Zn1-Cl2	106.10 (5)
	N1A-Zn1-Cl1	107.01 (4)	Cl1-Zn1-Cl2	116.56 (2)

Dans la structure cristalline les molécules s'empilent sous forme des couches monodimensionnelles parallèle au plan (202), comme le montre la figure II.14.2.

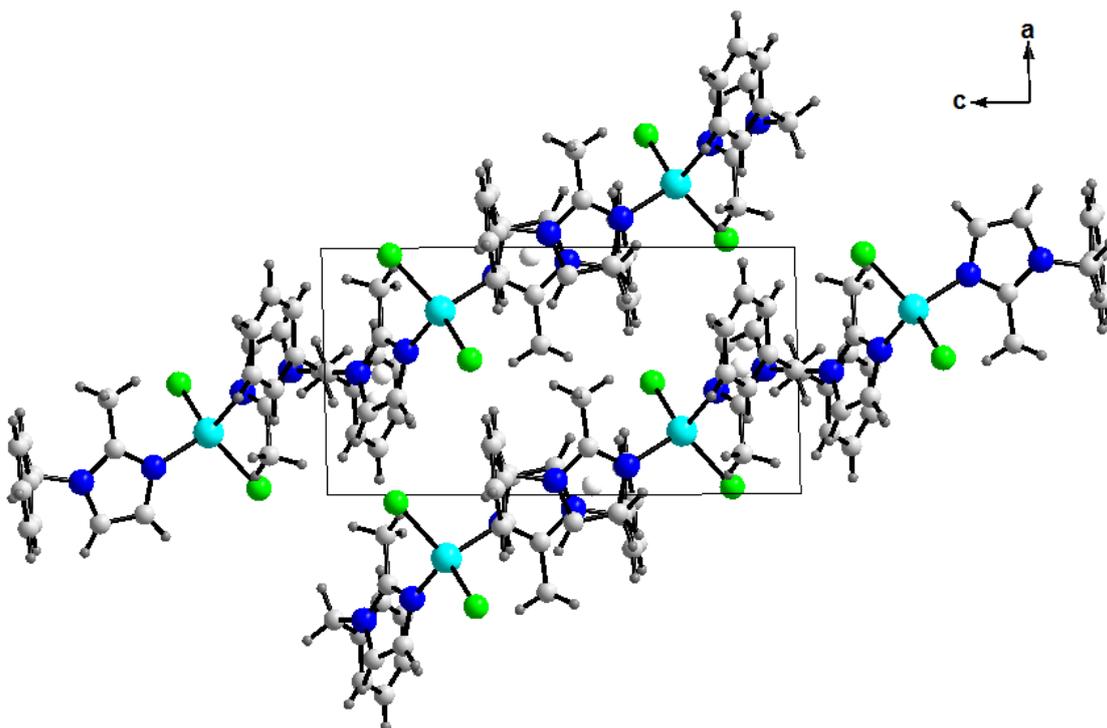


Figure II.14.2 : Empilement de la structure C2 dans le plan (a,c).

#### II.3.4.2.2 Les interactions moléculaires dans le complexe C2 :

L'empilement est contrôlé par des interactions faibles de type C-H... $\pi$  (3.750(4) Å) (tableau II.9.3) et des interactions  $\pi$ - $\pi$  stacking avec des distances entre les centroïdes de l'ordre de : 3.603 (12) Å et 3.652 (12) Å, une vue de ces interactions est donnée par la figure II.14.3.

Tableau II.9.3: Les interactions C-H...  $\pi$  dans le complexe C2.

C-H...Cg	$d(\text{C-H})$	$d(\text{H...Cg})$	$d(\text{C-Cg})$	C-H-Cg	Symétrie
C(9b)-H(20)...Cg(1)	0.93	2.91	3.746(4)	151	-X,-Y, 1-Z
Cg(1): (N(1a)-C(2a)-N(2a)-C(4a)-C(3a))					

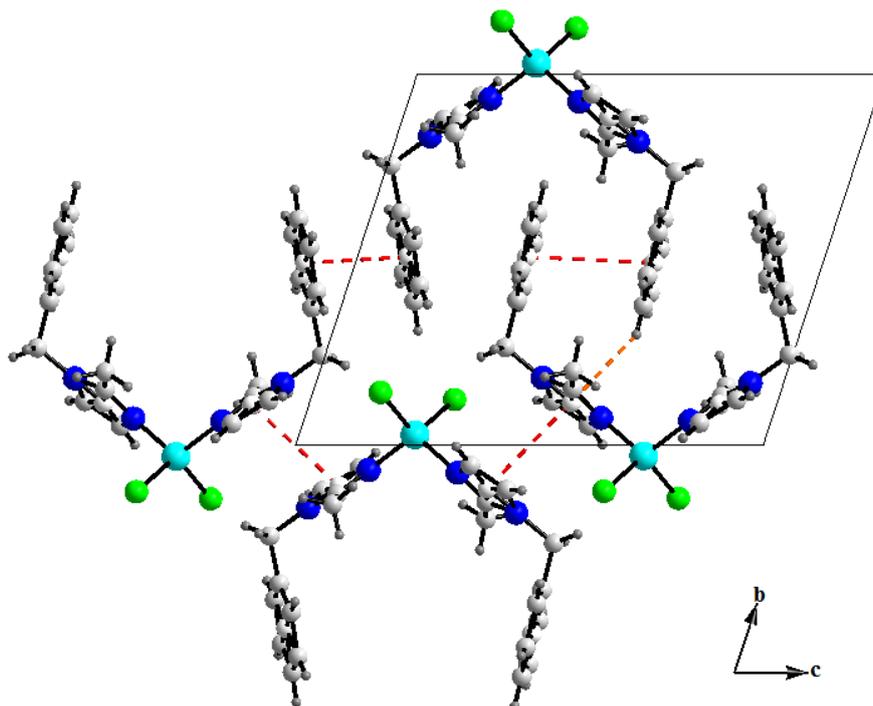


Figure II.14.3 : Interactions  $\pi$ - $\pi$  et C-H... $\pi$  dans le complexe **C2**.

#### II.3.4.3.1 Obtention du complexe $\{\text{Hg}(\text{bmi})_2\text{Cl}_2\}$ **C3**:

Le complexe  $\{\text{Hg}(\text{bmi})_2\text{Cl}_2\}$  **C3** a été obtenu par l'action de deux équivalent de ligand (**bmi**) sur un équivalent de sel métallique ( $\text{HgCl}_2$ ) dans le méthanol. Le  $\{\text{Hg}(\text{bmi})_2\text{Cl}_2\}$  précipite après dix-huit heures d'agitation à la température ambiante (Rdt=81%) (schéma 16).

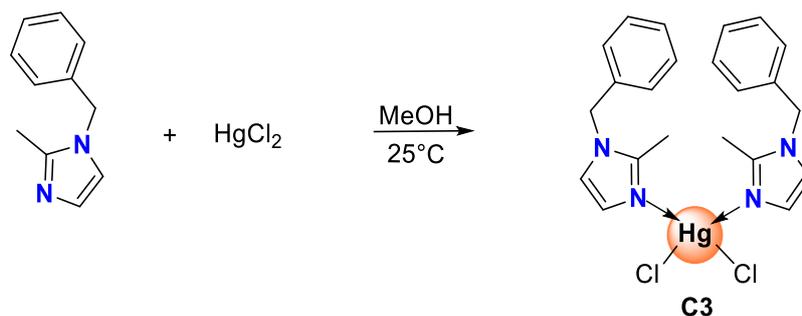


Schéma 16

Des monocristaux du complexe **C3** ont été obtenus par cristallisation du complexe **C3** dans le chloroforme.

### II.3.4.3.2 Etude structurale du complexe C3:

Les données cristallographiques, les conditions d'enregistrement et les résultats de l'affinement pour le complexe **C3** sont donnés dans le tableau II.10.1.

**Tableau II.10.1** : Données cristallographiques et conditions d'enregistrement du complexe **C3**:

<b>Données cristallographiques</b>	
<i>Formule chimique</i>	C <sub>22</sub> H <sub>24</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>4</sub> Hg
<i>Masse moléculaire</i>	615.94
<i>Couleur</i>	Incolore
<i>Système cristallin</i>	M2Monoclinique
<i>Groupe d'espace</i>	P 2/c
<i>a (Å)</i>	11.7400(2)
<i>b (Å)</i>	6.8937(2)
<i>c (Å)</i>	14.9524(3)
<i>α (°)</i>	90
<i>β (°)</i>	110.449(1)
<i>γ (°)</i>	90
<i>V (Å<sup>3</sup>)</i>	1133.87(4)
<i>Z</i>	4
<i>Densité calculée</i>	1.804
<i>Coefficient d'absorption (mm<sup>-1</sup>)</i>	7.038
<i>F(000)</i>	596
<i>Dimensions du cristal ; mm</i>	0.09×0.11×0.13
<b>Condition d'enregistrement</b>	
<i>Diffractomètre</i>	Bruker APEXII CCD
<i>Radiation</i>	Kα du Mo
<i>Domaine angulaire θ(°)</i>	2.85 ; 31.61
<i>Limite des hkl</i>	-17/15 ; -10/7 ; -22/20
<b>Affinement</b>	
<i>R<sub>int</sub></i>	0.0270
<i>S (GooF)</i>	1.024
<i>Réflexions mesurées</i>	14176
<i>Réflexions indépendantes</i>	3783
<i>Réflexions enregistrées avec I ≥ 2σ(I)</i>	3206
<i>R1 ( I ≥ 2σ(I) ) ; wR2 ( I ≥ 2σ(I) )</i>	0.027; 0.0455
<i>R1 (all data) ; wR2 (all data)</i>	0.0393, 0.0483
<i>Paramètres</i>	133
<i>Min, max. resd. dens. [e/Å<sup>-3</sup>]</i>	0.966, -1.026

#### II.3.4.3.2.1 Description de la structure cristalline du complexe C3 :

L'ORTEP du complexe **C3** et la numérotation des atomes sont données à la figure II.15.1. Le complexe {Hg(bmi)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>} cristallise dans un système monoclinique avec un groupe

d'espace P2/c avec quatre motifs par maille,  $Z=4$ . L'unité asymétrique est constituée de la moitié de la molécule, l'autre moitié est générée par l'axe de rotation d'ordre 2. Le cation Hg (II), est situé sur une position spéciale. La coordination autour de l'atome de mercure est effectuée à travers les atomes d'azote, et les atomes de chlores et présente une géométrie tétraédrique déformé. Les distances interatomiques ainsi que les angles de valences sont rassemblés dans le tableau II.10.2.

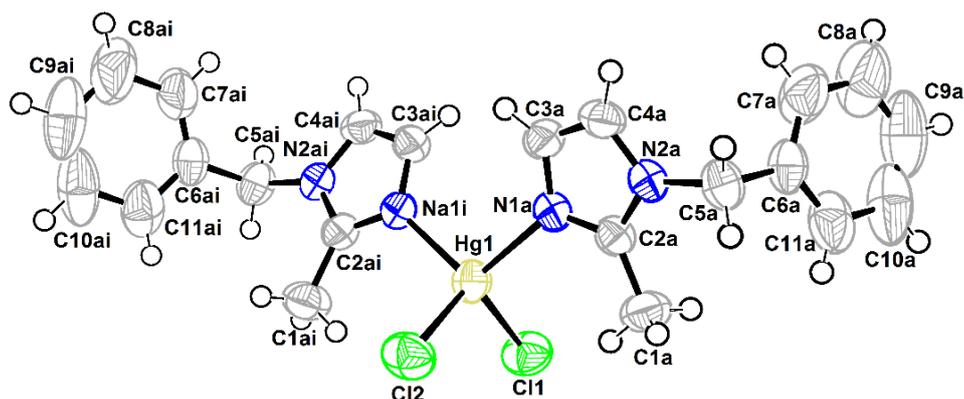


Figure II.15.1 : ORTEP de l'unité asymétrique de  $\{\text{Hg}(\text{bmi})_2(\text{Cl})_2\}$ .

Tableau II.10.2 : Distances interatomiques (Å) et angles de valence (°) sélectionnés du complexe C3.

Distance(Å)	Hg1-N1A	2.2473 (19)	Hg1-Cl1	2.4629 (7)
	Hg1-N1A <sup>i</sup>	2.2473 (19)	Hg1-Cl1i	2.4629 (7)
Angles (°)	N1A <sup>i</sup> -Hg1-N1A	108.44 (10)	N1Ai -Hg1-Cl1 <sup>i</sup>	113.47 (5)
	N1A <sup>i</sup> -Hg1-Cl1	104.55 (5)	N1A-Hg1-Cl1 <sup>i</sup>	104.55 (5)
	N1A-Hg1-Cl1	113.47 (5)	Cl1-Hg1-Cl1 <sup>i</sup>	112.52 (4)

Code de symétrie  $i$  :  $-x+1, y, -z+3/2$ .

D'après le tableau II.10.3 on constat que les angles dièdre entre les cycles imidazole et les cycles phényle dans le complexe A3 sans plus ouvert par apport aux autre complexes. Les valeurs des différents angles dièdres entre les cycles constitutionnels de ligands sont résumées dans ce tableau II.10.3.

Tableau II.10.3 : Les valeurs des angles dièdres :

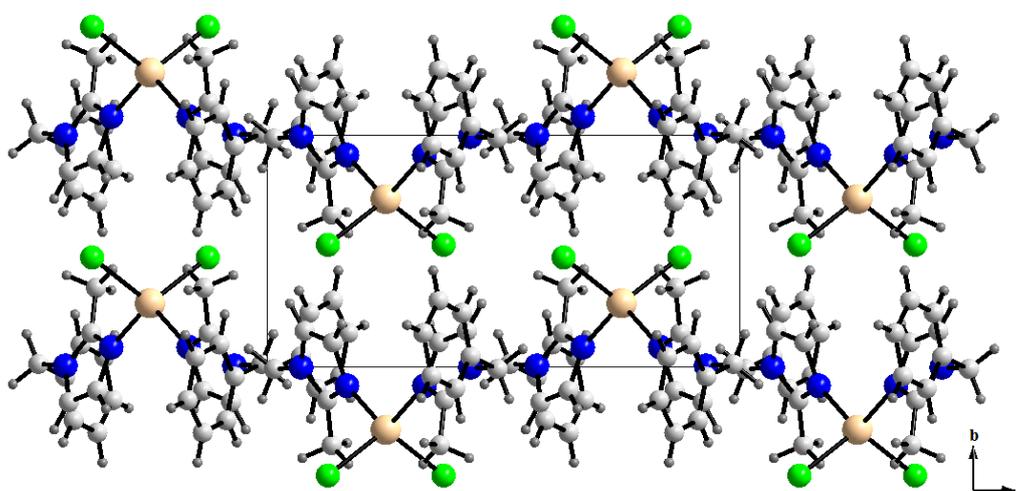
Cycle-Cycle	C1B	C1a	C2	C3
1-2	87.97(4)	65.52(7)	65.82(6)	68.36(8)

3-4	82.38(4)	66.63(1)	66.56(8)	68.36(8)
2-4	39.09(5)	27.14(1)	26.89(9)	5.74(3)

cycle 1: {N(1a), C(2a), N(2a), C(3a), C(4a)}, cycle 2: {C(6a), C(7a), C(8a), C(9a), C(10a), C(11a)}, cycle 3: {N(1b), C(2b), N(2b), C(3b), C(4b)} et cycle 4: {C(6b), C(7b), C(8b), C(9b), C(10b), C(11b)}.

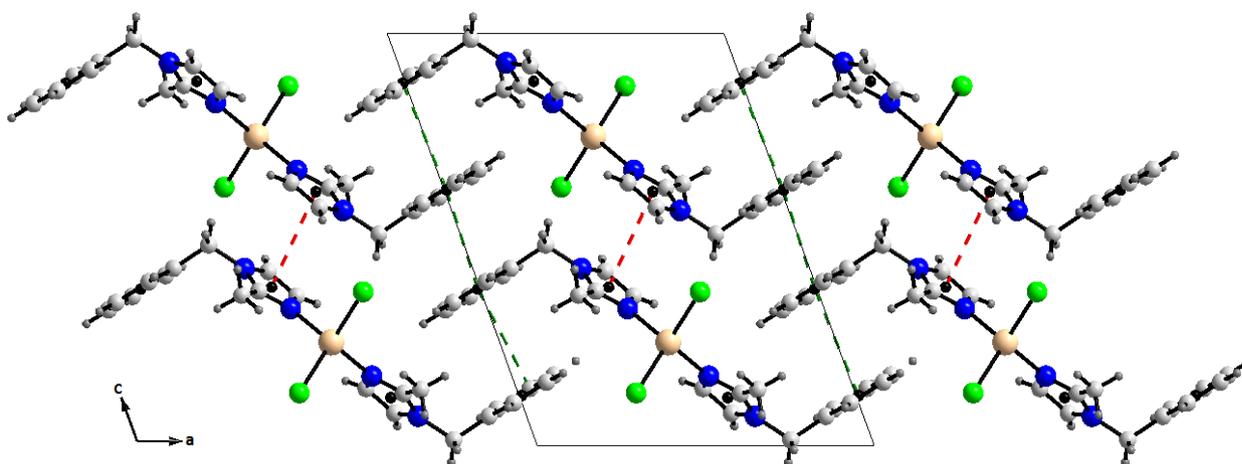
### II.3.4.3.2.2 L'empilement et les interactions moléculaires dans le complexe C3 :

Dans la structure cristalline les molécules s'empilent sous forme des couches monodimensionnelles, disposées de manière parallèle au plan cristallographique (100) (figure II.15.2).



**Figure II.15.2 :** Projection sur le plan (b, c) de l'empilement dans le complexe C3.

Cet empilement et la cohésion du cristal est déterminé par la présence des interactions  $\pi$ - $\pi$  stacking (3.594 (14) Å) comme le montre dans la figure II.15.3.

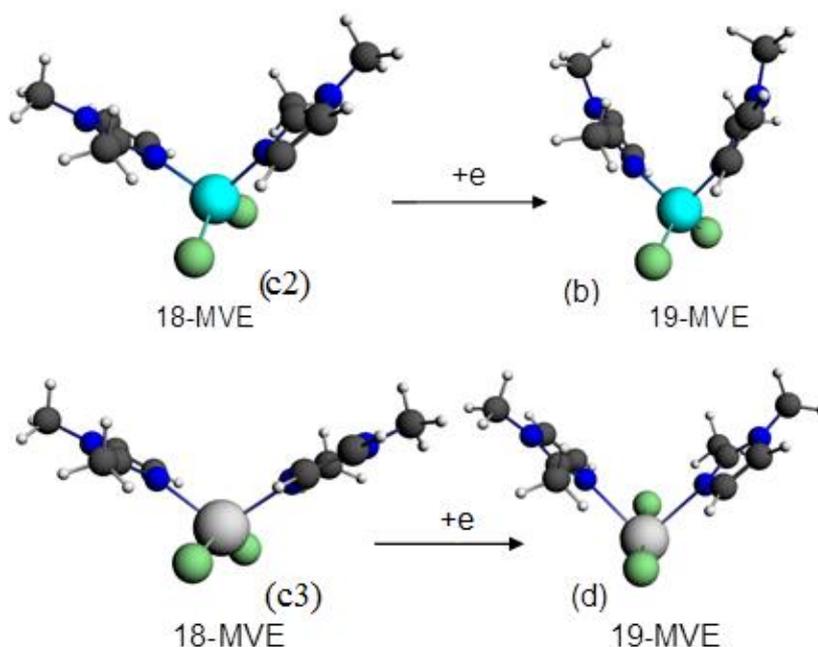


**Figure II.15.3 :** Les interactions de type  $\pi$ - $\pi$  dans le complexe C3.

### II.3.5 Etude théorique des complexes C1, C2 et C3 :

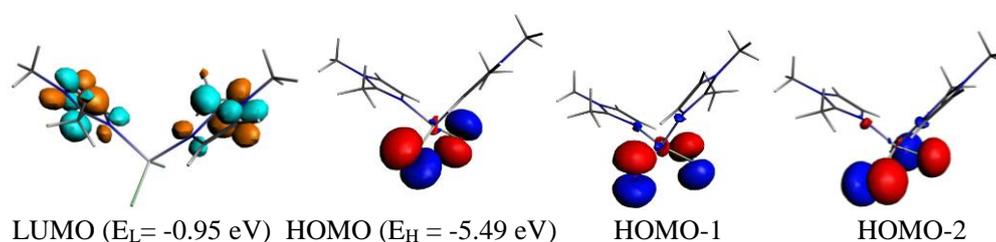
L'optimisation de la géométrie moléculaire d'une série de complexes de coordination tétra-coordonné hypothétiques de formule  $\{M(\text{bmi})_2\text{Cl}_2\}$  a été réalisée. Les cycles aromatiques sont remplacés par des atomes d'hydrogène pour simplifier de calcul. En effet, les complexes caractérisés se composent des métaux Co, Zn et Hg; Cependant, l'étude théorique a été étendue à des métaux hypothétiques Ni et Cu, afin d'obtenir une vue d'ensemble sur les liaisons et les structures électroniques des modèles étudiés selon la nature du métal et son état d'oxydation. Les géométries optimisées sont illustrées dans les figures II.16-II.17, et les paramètres géométriques sélectionnés sont rassemblés dans les tableaux II.11 et II.12.

Les géométries optimisées montrent que les modèles neutres isoélectroniques de Zn (figure II.16a) et de Hg (figure II.16c) à l'état singulet ( $S = 0$ ) adoptent une structure tétraédrique ML<sub>4</sub> autour du cation M (II) avec 18-MVE. Selon l'électronégativité et le rayon métallique, les structure provenant des modèles  $\{\text{Zn}(\text{bmi})_2\text{Cl}_2\}$  et  $\{\text{Hg}(\text{bmi})_2\text{Cl}_2\}$  différent, comme le montrent les géométries optimisées, où les longueurs de liaison M-L sont plus grandes pour le modèle Zn que pour le modèle Hg, et inversement les angles des liaisons L-M-L sont plus ouverts pour le complexe Hg que pour le complexe Zn.

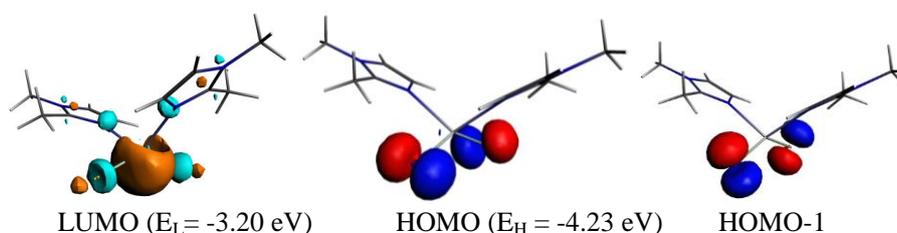


**Figure II.16** : Les géométries optimisées des complexes  $\{\text{Zn}(\text{bmi})_2\text{Cl}_2\}$  (C2) et  $\{\text{Hg}(\text{bmi})_2\text{Cl}_2\}$  (C3) et leurs espèces à un électron réduit (b) et (d), respectivement.

Les différents paramètres géométriques calculés sont comparable à ceux observés expérimentalement. Ces paramètres sont rassemblés dans le tableau II.11. Les angles calculés autour du métal Zn sont comparable à ceux calculés autour du métal Hg. Ces valeurs sont en bon accord avec les données expérimentales, sauf pour l'angle N-Zn-N qui est plus ouvert que celui prévu (mesure expérimentale :  $116^\circ$ / valeur calculée  $109^\circ$ ). Comme l'indique le tableau II.11, l'écart énergétique l'HOMO-LUMO est plus faible pour les complexes au mercure que pour les complexes au zinc. La réduction par un électron des complexes Zn et Hg pour donner des espèces à 18-MVE ne provoque pas des modifications similaires. En effet, les longueurs de liaisons Zn-N, Hg-N, Hg-Cl, diminuent en passant de 2.090 Å, 2.347 Å et 2.561 Å à 2.05 Å, 2.143 Å et 2.171 Å, respectivement. En revanche la liaison Zn-Cl subit un léger allongement passant de 2.258 Å à 2.285 Å, selon la localisation de la LUMO sur le ligand imidazole du complexe de Zn comme illustré sur le schéma 17. Par ailleurs les liaisons Hg-N et Hg-Cl subissent un allongement significatif, en raison du caractère antiliant, comme le montre l'écart HOMO/LUMO dans le schéma 18. L'angle Cl-Hg-Cl calculé ( $130^\circ$ ) est différent de l'angle Cl-Hg-Cl mesuré expérimentalement ( $112^\circ$ ) l'optimisation de géométrie proposée par DFT donne une structure avec un angle plus ouvert. En revanche, la valeur des angles Cl-Zn-Cl calculé ne varie pas de la mesure expérimentale de cet angle ( $122^\circ$ ). Dans ce cas, la valeur calculée par DFT est en bon accord avec l'expérience.



**Schéma 17:** Représentation des orbitales moléculaires LUMO ( $E_L$ ) et HOMO ( $E_H$ ) pour le complexe  $\{Zn(bim)_2Cl_2\}$ .

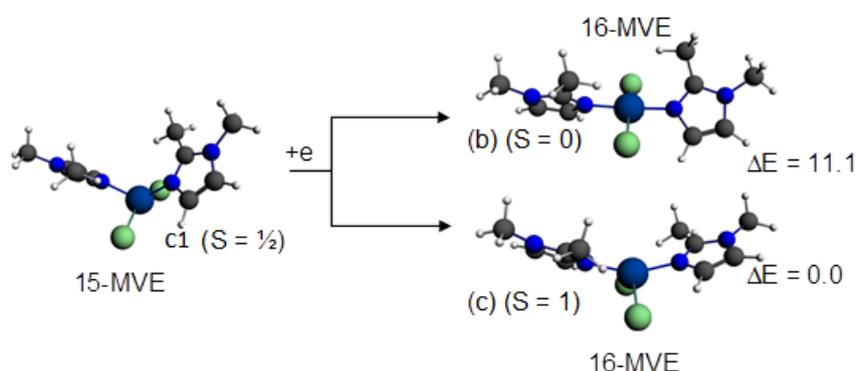


**Schéma 18:** Représentation des orbitales moléculaires LUMO ( $E_L$ ) et HOMO ( $E_H$ ) pour le complexe  $\{Hg(bim)_2Cl_2\}$ .

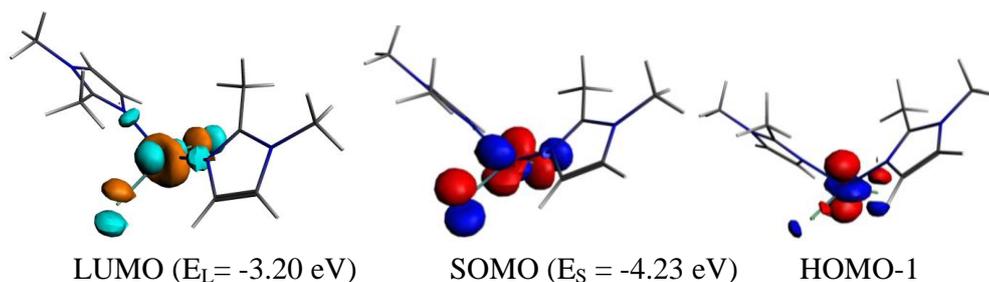
La géométrie moléculaire des composés neutre  $\{\text{Co}(\text{bmi})_2\text{Cl}_2\}$  avec 15-MVE a été optimisée, Les Paramètres calculés sont comparables à ceux observés expérimentalement (Figure II.17), en particulier les angles. Comme mentionné dans le tableau II.12. Les Longueurs moyennes des liaisons Co-N (1.989 Å) et Co-Cl (2.236 Å) sont légèrement plus petites que les valeurs expérimentales  $d_{\text{Co-N}}$  2.016 Å  $d_{\text{Co-Cl}}$  2.244 Å. Les différents angles calculés sont comparables à ceux observés expérimentalement. L'orbitale SOMO (Schème 19) possède un caractère antiliant pour les liaisons Co-N et Co-Cl. La valeur de densité de spin, de l'ordre de 0.99, montre la localisation des électrons antiliants sur l'atome de Cobalt.

La réduction de  $\{\text{Co}(\text{bmi})_2\text{Cl}_2\}^-$  de bas spin ( $S = 0$ ) montre une modification importante de la structure mise en évidence par le raccourcissement des liaisons Co-N(1.989 vs 1.898 Å) et Co-Cl (2.236 vs 2.302 Å), et par l'ouverture des angles N-Co-N (119 vs 176°) et Cl-Co-Cl(140 vs 170°).

Il est clair que la réduction par un électron de la structure  $\{\text{Co}(\text{bmi})_2\text{Cl}_2\}$  à 15-MVE adoptant la géométrie tétraédrique ML4 la transforme en une forme mono-anionique  $\{\text{Co}(\text{bmi})_2\text{Cl}_2\}^-$  à 16-MVE. Il est intéressant de noter que le composé de bas spin est moins stable que celui à haut spin ( $S = 1$ ) avec une différence d'énergie de l'ordre de 11.1 kcal/mol ce qui induit des modifications structurales importantes.



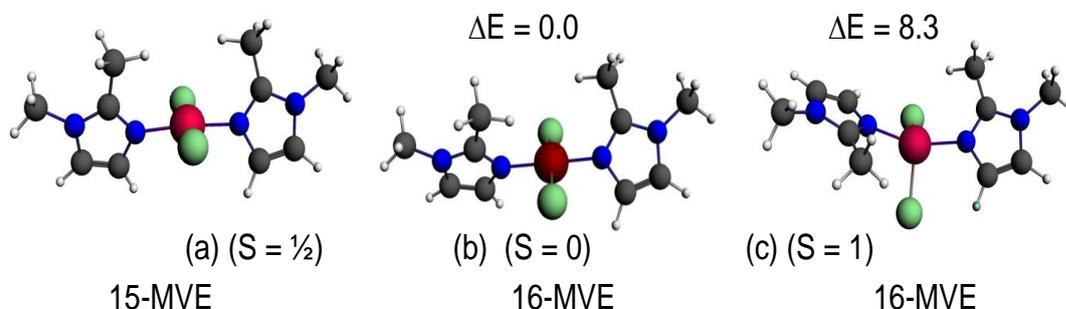
**Figure II.17** : Géométrie optimisée du complexe  $\{\text{Co}(\text{bmi})_2\text{Cl}_2\}$  (C1) et des espèces réduites à bas spin et à haut spin.



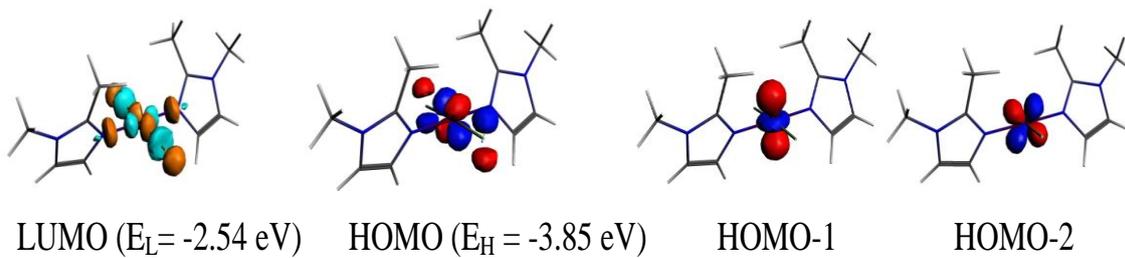
**Schéma 19** : Représentation des orbitales moléculaires LUMO ( $E_L$ ) et HOMO ( $E_H$ ) du complexe  $\{Co(bim)_2Cl_2\}$  (C1).

En effet, la structure diamagnétique adopte une géométrie plan-carré (figure II.17b), tandis que la structure paramagnétique (figure II.17c) adopte une géométrie tétraédrique. Contrairement au complexe neutre  $\{Co(bmi)_2Cl_2\}$  ayant une géométrie tétraédrique de 15<sup>-</sup>MVE, l'espèce iso électronique  $\{Ni(bmi)_2Cl_2\}^+$  adopte une géométrie plan-carré mise en évidence par les angle N-Ni-N et Cl-Ni-Cl de l'ordre 175° tendant à la linéarité.

L'espèce  $\{Ni(bmi)_2Cl_2\}^+$  est obtenue par oxydation retrait d'un électron du complexe neutre  $\{Ni(bmi)_2Cl_2\}$  qui présente une géométrie plan-carré (Figure II.18). Cette oxydation ne conduit pas à des modifications géométriques significatives, comme mentionné dans le tableau II.12. En effet, l'espèce neutre à l'état singulet ( $S=0$ ) est plus stable que celle de l'état triplet ( $S=1$ ), pour lequel les 2 électrons non-appariés occupent les orbitales de l'atome de Ni, dont la densité de spin est de l'ordre de 1.88. Le passage d'une structure de bas spin vers une structure à haut spin induit des modifications structurales remarquables concernant les longueurs de liaisons Ni-N et Ni-Cl, qui subissent un allongement de 1.902 et 2.215 vers 2.039 et 2.255 respectivement. Les angles N-Ni-N et Cl-Ni-Cl passant de 179 et 177 à 145 et 121 °, respectivement, selon l'occupation par l'électron de la LUMO (Ni-ligands) qui est anti-liante (schéma 20).



**Figure II.18** : Géométrie optimisée du complexe  $\{Ni(bmi)_2Cl_2\}$  et des espèces réduites à bas spin et à haut spin.



**Schéma 20** : Représentation des orbitales moléculaires LUMO ( $E_L$ ) et HOMO ( $E_H$ ) du complexe  $\{\text{Ni}(\text{bim})_2\text{Cl}_2\}$ .

**Tableau II.11** : caractéristiques de différents composés.

Complex	{Zn(bmi) <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> } {Zn(bmi) <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> } <sup>-</sup>		{Hg(bmi) <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> } {Hg(bmi) <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> } <sup>-</sup>	
	S = 0	S = 1/2	S = 0	S = 1/2
MVE	18	19	18	19
ΔE (kcal mol <sup>-1</sup> )	-	-	-	-
Δ(H-L) (eV)	4.54	-	4.62	-
moyen M-N (Å)	2.113 (2.015)	2.080	2.347 (2.247)	2.718
moyen M-Cl (Å)	2.258 (2.258)	2.285	2.561 (2.466)	2.945
N-M-N (°)	107 (116)	99	114 (109)	90
Cl-M-Cl (°)	126 (117)	122	132 (112)	172
Densité de spin de métal	-	2.08	-	-
La charge de métal	0.33	0.32	0.50	0.18
<S <sup>2</sup> >	-	0.75	-	0.75
EA (eV)	-	-0.13	-	0.36
IP (eV)	-	-	-	-

Tableau II.12 : caractéristiques de différents composés.

Complex État de spin	{Co(bmi)Cl <sub>2</sub> }	{Co(bmi)Cl <sub>2</sub> } <sup>-</sup>		{Ni(bmi)Cl <sub>2</sub> } <sup>+</sup>	{Ni(bmi)Cl <sub>2</sub> }	
	S = ½	S = 0	S = 1	S = ½	S = 0	S = 1
MVE	15	16	16	15	16	16
ΔE (kcal mol <sup>-1</sup> )	-	11.1	0.0	-	0.0	8.3
Δ(H-L) (eV)	-	2.46	-	-	1.31	-
moyen M-N (Å)	1.989 (2.016)	1.898	1.996	1.912	1.902	2.039
moyen M-Cl (Å)	2.236 (2.244)	2.302	2.484	2.144	2.215	2.255
N-M-N (°)	119 (106)	176	153	175	179	145
Cl-M-Cl (°)	140 (115)	170	126	175	177	121
Densité de spin de métal	0.99	-	2.01	0.53	-	1.55
La charge de métal	+0.09	-0.17	-0.02	+0.39	+0.24	+0.36
<S <sup>2</sup> >	0.76	-	2.05	0.76	-	2.01
AEA (eV)		0.81	1.91			
AIE (eV)				6.69		

### II.3.6 Obtention du complexe métallique (II) avec le ligand btmbt :

#### II.3.6.1.1 Obtention du complexe $\{Zn(btmbt)_2Cl_2\}$ D1:

Deux équivalents de ligand (**btmbt**) sont mis en présence d'un équivalent de sel métallique ( $ZnCl_2$ ) dans le méthanol à la température ambiante pendant 3 heures. Le complexe  $\{Zn(btmbt)_2Cl_2\}$  est obtenu avec un rendement de 70% (schéma 20).

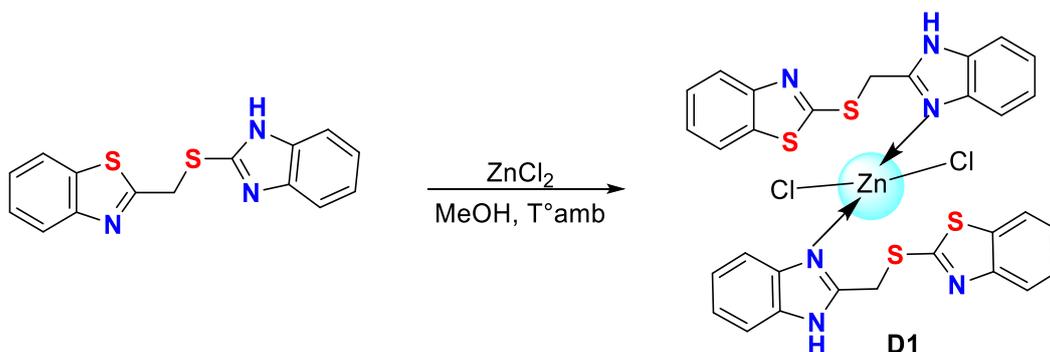


Schéma 20

Les résultats spectroscopiques du complexe **D1** sont en bon accord avec la structure proposée. Le spectre RMN  $^1H$  du composé **D1** montre la présence d'un signal sous forme d'un singulet à 5.04 ppm correspond au  $CH_2$  lié aux différents noyaux azoles. Les protons aromatiques apparaissent entre 8.02 et 7.21 ppm. Sur le spectre du carbone, on observe un signal à 30.4 ppm attribué au carbone de méthylène tandis que les carbones aromatiques résonnent entre 165.7 et 115.5 ppm.

Des monocristaux de qualité suffisante pour des études de diffraction des rayons X du complexe **D1** ont été obtenus par cristallisation dans le DMF.

#### II.3.6.1.2 Etude structurale du complexe D1:

Le complexe **D1**, de formule  $C_{30}H_{23}Cl_2N_6S_4Zn$  cristallise dans le groupe d'espace P-1 du système Triclinique. Le tableau II.13.1 rassemble les résultats des analyses radio cristallographiques pour le complexe **D1**.

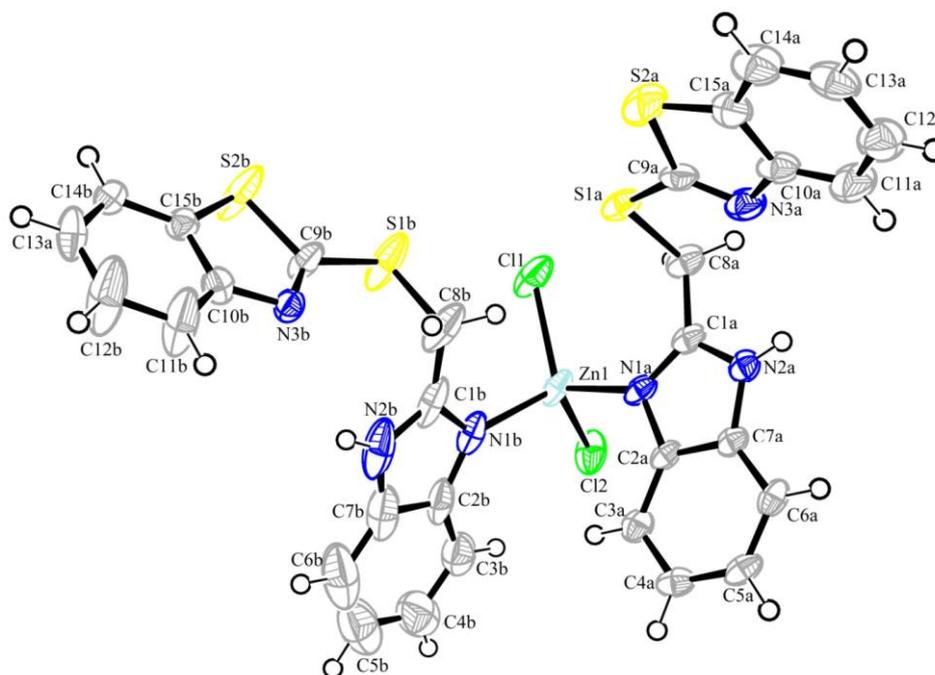
**Tableau II.13.1 :** Données cristallographiques, conditions d'enregistrement et résultats d'affinement du complexe **D1**.

<i>Données cristallographiques</i>	
<i>Formule chimique</i>	C <sub>30</sub> H <sub>22</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>6</sub> S <sub>4</sub> Zn
<i>Masse moléculaire</i>	731.05
<i>Couleur</i>	Incolore
<i>Système cristallin</i>	Triclinique
<i>Groupe d'espace</i>	P-1
<i>a (Å)</i>	8.1574(6)
<i>b (Å)</i>	13.3077 (10)
<i>c (Å)</i>	16.4673 (13)
<i>α (°)</i>	111.590 (3)
<i>β (°)</i>	96.781 (3)
<i>γ (°)</i>	97.702 (3)
<i>V (Å<sup>3</sup>)</i>	1619.8 (2)
<i>Z</i>	2
<i>Densité calculée</i>	1.499
<i>Coefficient d'absorption (mm<sup>-1</sup>)</i>	1.213
<i>F(000)</i>	744
<i>Dimensions du cristal ; mm</i>	0.03×0.06×0.13
<i>Condition d'enregistrement</i>	
<i>Diffractomètre</i>	Bruker APEXII CCD
<i>Radiation</i>	Kα du Mo
<i>Domaine angulaire θ(°)</i>	2.56 ; 27.32
<i>Limite des hkl</i>	-10/10 ; -17/13 ; -20/21
<i>Affinement</i>	
<i>R<sub>int</sub></i>	0.0519
<i>S (GooF)</i>	1.071
<i>Réflexions mesurées</i>	26233
<i>Réflexions indépendantes</i>	7174
<i>Réflexions enregistrées avec I ≥ 2σ(I)</i>	4797
<i>R1 ( I ≥ 2σ(I) ) ; wR2 ( I ≥ 2σ(I) )</i>	0.0497 ; 0.1132
<i>R1 (all data) ; wR2 (all data)</i>	0.0893 ; 0.1195
<i>Paramètres</i>	388
<i>Min, max. resd. dens. [e/Å<sup>-3</sup>]</i>	1.379, -1.505

**II.3.6.1.2.1 Description de la structure cristalline du complexe D1 :**

L'unité asymétrique contient une seule molécule du complexe qui apparaît dans la figure II.19.1. Il s'agit d'un complexe mononucléaire avec un environnement tétraédrique. L'ion de zinc est entouré par deux atomes de chlore en position cis et par deux atomes d'azote donneur de ligand **btmbt**, les distances interatomiques ainsi que les angles de valences sont mentionnées dans le tableau II.13.2.

L'angle dièdre entre les deux cycles de benzothiazole des molécules **a** et **b** est de l'ordre de 70,75 (7) °, ainsi que l'angle formé entre les cycles des benzimidazole de la molécule **a** et **b** est de l'ordre de 84,80 (8) °.



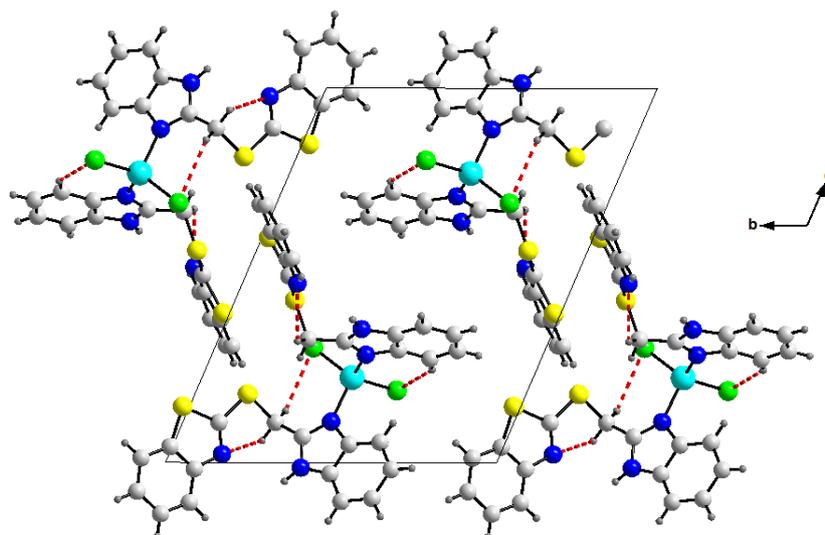
**Figure II.19.1** : ORTEP de l'unité asymétrique du complexe  $\{Zn(btmbt)_2(Cl)_2\}$ .

**Tableau II.13.2** : Distances interatomiques (Å) et angles de valence (°) sélectionnés du complexe  $\{Zn(btmbt)_2(Cl)_2\}$  **D1**.

<b>Distance(Å)</b>	Zn(1)-N1B	2.038(3)	Zn(1)-Cl(1)	2.2409(11)
	Zn(1)-N1A	2.056(3)	Zn(1)-Cl(2)	2.2421(10)
<b>Angles (°)</b>	N1A-Zn-NB1	103.79(11)	N1A-Zn1-Cl2	111.56(10)
	N1A-Zn-Cl1	111.08(9)	N1B-Zn1-Cl2	107.04(7)
	N1B-Zn1-Cl1	109.30(8)	Cl1-Zn1-Cl2	113.51(4)

### II.3.6.1.2.2 L'empilement et les interactions moléculaires dans le complexes **D1** :

L'empilement dans le cristal est assuré par des liaisons hydrogène intermoléculaires et intramoléculaire (tableau II.13.3) conduisent à la formation d'un réseau tridimensionnel comme le montre la Figure II.19.2.



**Figure II.19.2** : Projection de la structure sur le plan (b, c) montrant les interactions inter et intramoléculaires de type C-H...Cl, C-H...N et N-H...Cl dans le complexe **D1**.

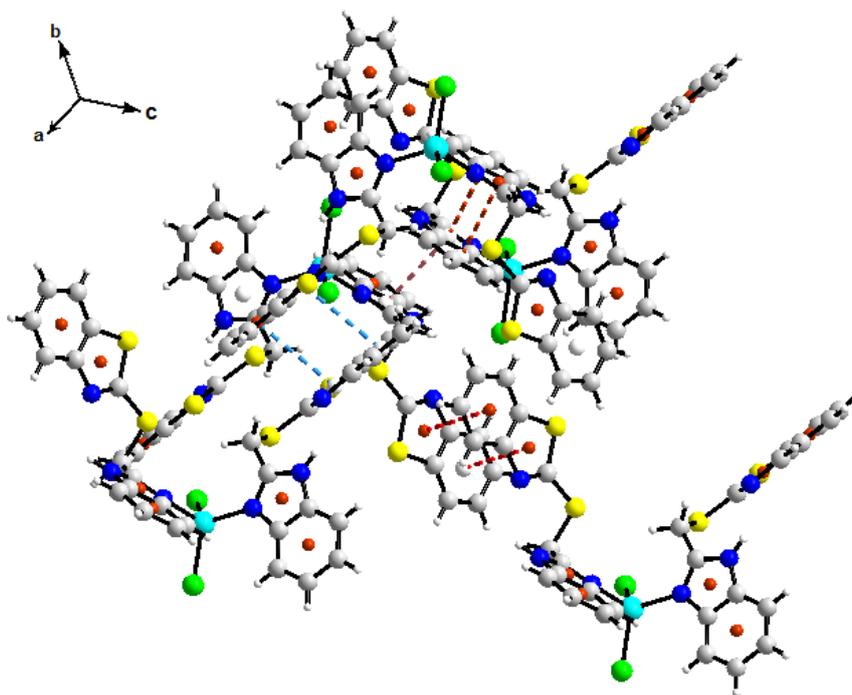
**Tableau II.13.3** : Distances et angles caractérisant les liaisons hydrogène dans le complexe **D1**. Code de symétrie : (i) 2-x, 1-y, -z

D-H...A	D-H (Å)	H...A (Å)	D...A (Å)	D-H...A (°)
C8A-H8A1...Cl1	0.97	2.77	3.405(5)	124
C8A-H8A2...N3	0.97	2.56	2.930(5)	103
C3B-H3B...Cl2	0.93	2.75	3.539(5)	143
C8B-H8B2...N3B	0.97	2.53	2.945(5)	105
N2A-H2A...Cl2(i)	0.86	2.43	3.193(3)	147

La jonction entre les couches est assurée aussi par des interactions  $\pi$ - $\pi$  stacking (3.502(2) Å -3.669(2) Å) et C-H... $\pi$  (tableau II.13.4) comme le montre la figure II.19.3.

**Tableau II.13.4** : Les interactions de type C-H... $\pi$  dans le complexe D1.

C-H...Cg	d(C-H)	d(H...Cg)	d(C-Cg)	C-H-Cg	Symétrie
C(8a)-H(8a)...Cg3	0.93	2.90	3.398(4)	113	2-X, 1-Y, -Z
C(62)-H(62c)...Cg2	0.93	2.94	3.593(4)	127	X, y, z
Cg(2): (S(9b)-C(9b)-N(3b)-C(10b)-C(15b)); Cg(3): (N(1a)-C(1a)-N(7a)-C(2a))					



**Figure II.19.3** : Les interactions intermoléculaires de type  $\pi$ - $\pi$  stacking dans complexe **D1**.

#### II.4 Conclusion:

L'objectif dans cette partie était la préparation de quelques ligands à base de benzimidazole et imidazole par l'emploi de réactions simple et de mise en œuvre facile. Les ligands préparés ont montré une bonne aptitude à la complexation avec les métaux de transition. Ces dernières ont été facilement converties en complexes correspondants dans des conditions douces, par leurs réactions avec des sels métalliques sous forme de chlorure. Ces complexes ont été isolés sous forme de solides puis caractérisé par les différentes méthodes d'analyse spectroscopiques. La structure cristalline de tous les complexes préparés a été élucidée par l'analyse des données de diffraction des rayons X sur monocristal.

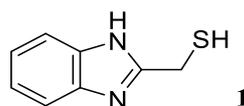
Les complexes synthétisés présentent une géométrie tétraédrique. L'atome d'azote de l'entité imidazole intervient dans la coordination. L'empilement et la cohésion du cristal sont assurés par la présence des liaisons hydrogène intermoléculaires et intramoléculaire ainsi que par des interactions de type  $\pi$ - $\pi$  staking et C-H... $\pi$ .

## II.5 Partie expérimentale:

### II.5.1 Préparation des matériaux de base :

#### II.5.1.1 Synthèse du (1H-benzo[d]imidazol-2-yl) méthanethio **1** :

Dans un ballon, on introduit 12 mL de HCl (5N), 1.2 g (0.011 mol) d'*o*-phénylène diamine et 1.6 mL (0.013 mol) d'acide thioglycolique. Le mélange est chauffé à 90°C pendant 24 heures. A la fin de la réaction, le mélange réactionnel est refroidi puis neutralisé par l'ammoniaque (25%). Le solide formé est ensuite filtré sur Büchner.



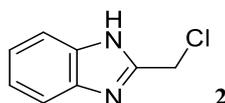
$C_8H_8N_2S$

Masse moléculaire : 164.23 g.mol<sup>-1</sup>

**Aspect** : solide gris; **Rdt** = 87%; **T<sup>o</sup>(fus)** = 152°C; **IR<sub>(KBr)</sub>**  $\nu$  **cm<sup>-1</sup>** : 2835, 2360, 1434, 1269, 1149, 1022, 740; **RMN <sup>1</sup>H (250 MHz, CDCl<sub>3</sub>)** : 7.63-7.60 (m, 2H), 7.35-7.27 (m, 2H), 4.07 (s, 2H); **RMN <sup>13</sup>C (62.9 MHz, CDCl<sub>3</sub>)** : 153.3, 138.1, 123.4, 115.1, 22.1.

#### II.5.1.2 Synthèse du 2-(chlorométhyl)-1H-benzo[d]imidazole **2** :

Dans un ballon de 100 mL, on dissout 1 éq. d'*o*-phénylène diamine (3 g, 0.0277 mol) et 3.14 g d'acide chloroacétique (0.0332 mol, 1.2 éq.) dans 24 mL d'une solution d'acide chlorhydrique (5N). Le mélange est chauffé à reflux pendant 18 h. Le mélange réactionnel est refroidi dans un bain de glace puis neutralisé par l'ajout, goutte à goutte, de 8 mL d'ammoniaque (25%). Le solide formé est alors séparé par filtration puis lavé à l'eau.



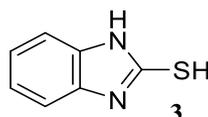
$C_8H_8N_2Cl$

Masse moléculaire : 166.61 g.mol<sup>-1</sup>

**Aspect** : solide jaune; **Rdt** = 92%; **T<sup>o</sup>(fus)** = 170°C; **IR<sub>(KBr)</sub>**  $\nu$  **cm<sup>-1</sup>** : 3853, 3433, 2939, 2630, 2380, 2152, 1616, 1388, 1141, 937, 840, 740; **RMN <sup>1</sup>H (250 MHz, CDCl<sub>3</sub>)** : 7.66-7.63 (m, 2H), 7.36-7.31 (m, 2H), 4.90 (s, 2H); **RMN <sup>13</sup>C (62.9 MHz, CDCl<sub>3</sub>)** : 149.7, 136.2, 119.9, 115.5, 38.6.

### II.5.1.3 Synthèse du 1H-benzo[d]imidazole-2-thiole 3:

Dans un ballon contenant 70 mL d'un mélange EtOH/H<sub>2</sub>O (9/1), on introduit 3.24 g d'*o*-phénylène diamine (0.03 mol), 1.6 g d'hydroxyde de potassium (0.03 mol) et 2.2 mL de CS<sub>2</sub> (0.03 mol). Le mélange est chauffé à reflux. Après 3 heures, 2.5 g de charbon sont ajoutés puis le mélange est chauffé à reflux pendant 10 minutes additionnelles. Le charbon est éliminé par filtration sur Büchner puis lavé avec l'eau. Le filtrat est refroidi puis neutralisé par l'AcOH. Le précipité formé est filtré puis lavé plusieurs fois à l'eau.



C<sub>7</sub>H<sub>6</sub>N<sub>2</sub>S

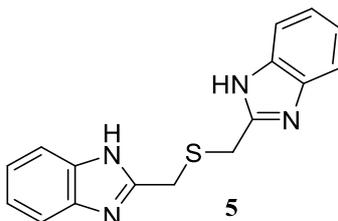
Masse moléculaire : 150.2 g.mol<sup>-1</sup>

**Aspect** : cristaux blancs ; **Rdt** = 45% ; **T<sup>o</sup> (fus)** > 250°C ; **IR**(KBr) ν **cm<sup>-1</sup>** : 3112, 2877, 1512, 1461, 1350, 1172, 1011, 736 ; **RMN <sup>1</sup>H (250 MHz, CDCl<sub>3</sub>)** : 11.95 (s<sub>L</sub>, 1H), 7.24-7.06 (m, 2H), 7.04-6.97 (m, 2H).

## II.5.2. Synthèse des ligands de coordination:

### II.5.2.1 Synthèse du bis ((1H-benzo[d]imidazol-2-yl)méthyl)sulfanel 5 : (bbms)

Dans un ballon refroidi dans un bain de glace, muni d'un barreau magnétique, d'un réfrigérant et d'une garde CaCl<sub>2</sub>, on place 10 mL de MeOH anhydre et on ajoute par portion 115 mg (1.5 éq.) de sodium (le sodium réagit instantanément). Après la disparition totale du sodium, on ajoute, en une seule fois, 1 équivalent du (1H-benzo[d]imidazol-2-yl)méthanethiol et un 1.1 équivalent de 2-chlorométhyl-1H-benzo[d]imidazole. Le mélange est laissé sous agitation jusqu'à disparition du (1H-benzo[d]imidazol-2-yl)méthanethiol (suivie par CCM). Le mélange est ensuite versé sur l'eau glacé et le solide obtenu est filtré sur Büchner.



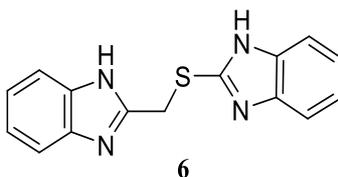
C<sub>16</sub>H<sub>14</sub>N<sub>4</sub>S

Masse moléculaire : 294.39 g.mol<sup>-1</sup>

**Aspect** : solide blanc; **Rdt** = 67%; **T<sup>o</sup>** (fus) = 240°C; **IR**(KBr)  $\nu$  cm<sup>-1</sup> : 2781, 2360, 1535, 1442, 1269, 1122, 1026, 732; **RMN** <sup>1</sup>H (250 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>) : 12.59 (sL, 2H), 7.56-7.53 (m, 4H), 7.20-7.16 (m, 4H), 4.08 (s, 4H); **RMN** <sup>13</sup>C (62.9 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>) : 151.8, 138.8, 121.8, 114.9, 28.8.

### II.5.2.2 Synthèse du 2-((1H-benzo[d]imidazol-2-ylthio) méthyl)-1H-benzo[d]imidazole **6** : (btmb)

Dans un ballon refroidi dans un bain de glace, muni d'un barreau magnétique, d'un réfrigérant et d'une garde CaCl<sub>2</sub>, on place 10 mL de MeOH anhydre et on ajoute par portion 115 mg (1.5 éq.) de sodium (le sodium réagit instantanément). Après la disparition totale du sodium, on ajoute, en une seule fois, 1 équivalent du 1H-benzo[d]imidazole-2-thiol et 1.1 équivalent de 2-chlorométhyl-1H-benzo[d]imidazole. Le mélange est laissé sous agitation jusqu'à disparition du 1H-benzo[d]imidazole-2-thiol (suivie par CCM). Le mélange est ensuite versé sur l'eau glacé et le solide obtenu est filtré sur Büchner.



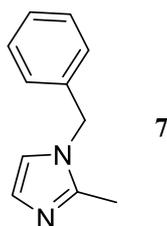
C<sub>15</sub>H<sub>12</sub>N<sub>4</sub>S

Masse moléculaire : 280.35 g.mol<sup>-1</sup>

**Aspect** : solide jaune; **Rdt** = 77%; **T<sup>o</sup>** (fus) >250°C; **IR**(KBr)  $\nu$  cm<sup>-1</sup> : 1616, 1500, 1411, 1272, 1222, 744; **RMN** <sup>1</sup>H (250 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>) : 7.55-7.46 (m, 4H), 7.20-7.11 (m, 4H), 4.78 (s, 2H).

### II.5.2.3 Synthèse du 1-benzyl-2-méthyl-1H-imidazole **7**: (bmi)

Dans un ballon contenant 15 ml d'acétonitrile, on introduit, sous agitation magnétique, 1 g (1éq, 0.012 mol) de 2-méthyl-1H-imidazole, 2.1 g (1.2 éq, 0.015 mol) de bicarbonate de potassium et 1.54 g (1.1éq, 0.011 mol) de chlorure de benzyle. Le mélange est porté à reflux pendant 16 heures. Une fois la réaction terminée, l'eau est ajoutée puis la phase aqueuse est extraite par (3×20 mL) l'acétate d'éthyle, lavée, séchée puis le solvant est éliminé. Le 1-benzyl-2-méthyl-1H-imidazole est obtenu légèrement pollué est sera utilisé sans préalable purification.



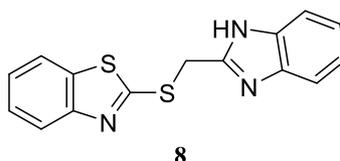
$C_{11}H_{12}N_2$

Masse moléculaire :  $172.23 \text{ g.mol}^{-1}$

**Aspect** : Huile jaune ; **Rdt** = 38% ; **RMN  $^1H$  (250 MHz,  $CDCl_3$ )** : 7.43-7.32 (m, 5H), 7.17-7.14 (m, 2H), 6.99 (d,  $J = 1.3 \text{ Hz}$ , 1H), 6.84 (d,  $J = 1.2 \text{ Hz}$ , 1H), 5.11 (s, 2H), 2.27 (s, 3H); **RMN  $^{13}C$  (62.9 MHz,  $CDCl_3$ )** : 144.3, 138.0, 129.3, 128.1, 127.5, 127.1, 120.9, 49.2, 13.4; **UV-Vis (chloroforme,  $\lambda$  (nm))** : 290.

#### II.5.2.4 Synthèse du 2-((benzo[d]thiazol-2-ylthio)méthyl)-1H-benzo[d]imidazole 8 (btmbt):

Dans un ballon refroidi dans un bain de glace, muni d'un barreau magnétique, d'un réfrigérant et d'une garde  $CaCl_2$ , on place 10 mL de MeOH anhydre et on ajoute par portion 115 mg (1.5 éq.) de sodium (le sodium réagit instantanément). Après la disparition totale du sodium, on ajoute, en une seule fois, 1 équivalent du benzo[d]thiazole-2-thiol et un 1.1 équivalent de 2-chlorométhyl-1H-benzo[d]imidazole. Le mélange est laissé sous agitation jusqu'à disparition du produit de départ (suivie par CCM). Le mélange est ensuite versé sur l'eau glacé et le solide obtenu est filtré sur Büchner.



$C_{15}H_{11}N_3S_2$

Masse moléculaire :  $297.4 \text{ g.mol}^{-1}$

**Aspect** : solide jaune; **Rdt** = 70%;  **$T^{\circ}$  (fus)** =  $75^{\circ}C$ ; **IR( $KBr$ )  $\nu \text{ cm}^{-1}$**  : 1616, 1431, 1269, 999, 744; **RMN  $^1H$  (250 MHz,  $DMSO-d_6$ )** : 12.59 ( $s_L$ , 1H), 8.01-7.89 (m, 2H), 7.54-7.33 (m, 4H), 7.19-7.18 (m, 2H), 4.91 (s, 2H).

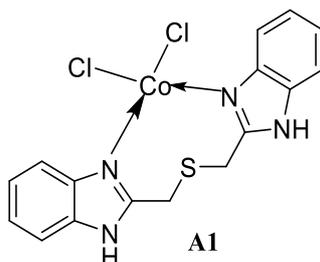
### II.5.3 Obtention des complexes:

A 1 équivalent des ligands **bbms**, **btmb**, **bmi** ou **btmbt** en suspension dans le méthanol ( $10^{-3}M$ ), le nombre d'équivalents adéquat du sel métallique sont ajoutés. Le mélange réactionnel est agité à la température ambiante pendant une nuit. Le solide formé est

ainsi filtré (Dans le cas d'absence d'un solide, le volume du solvant est réduit à l'évaporateur rotatif, le mélange est abandonné au réfrigérateur jusqu'à l'apparition du solide, le solide formé est filtré par la suite). Chaque complexe subit une purification complémentaire (lavage au chloroforme, méthanol....) puis recristallisé dans un solvant adéquat.

### II.5.3.1 Obtention des complexes métalliques à partir de ligand bbms :

#### II.5.3.1.1 Obtention du complexe $\{Co(bbms)Cl_2\}$ (A1) :



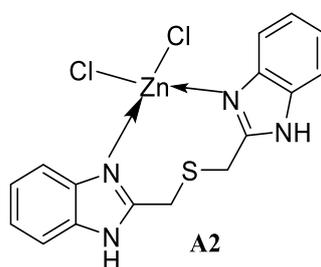
Masse moléculaire : 424.21g.mol<sup>-1</sup>

**Solvant de cristallisation** : diffusion de l'éther d'éthyle dans une solution du produit dans le DMF.

**Nbr d'équivalents du ligand bbms/Nbr d'équivalents du sel métallique** : 1éq / 1éq.

**Aspect** : solide bleu ; **Rdt** = 84% ; **T°<sub>(fus)</sub>** = 285-288°C (déc) ; **IR<sub>(KBr)</sub>**  $\nu$  **cm<sup>-1</sup>** : 3444, 2356, 1631, 1527, 1450, 1388, 1272, 1145, 1122, 1037, 744 ; **UV-Vis (chloroforme,  $\lambda$  (nm))** : 220, 248, 276.

#### II.5.3.1.2 Obtention du complexe $\{Zn(bbms)Cl_2\}$ (A2) :



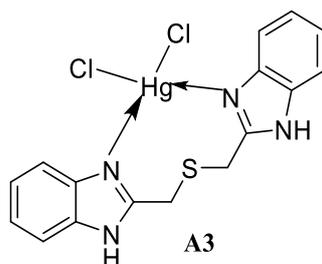
Masse moléculaire : 430.67 g.mol<sup>-1</sup>

**Solvant de cristallisation** : DMF

**Nbr d'équivalents du ligand bbms/Nbr d'équivalents du sel métallique** : 1éq / 1éq.

**Aspect** : solide blanc; **Rdt** = 79%; **T°** (fus) = 285°C; **IR**(KBr)  $\nu$  **cm<sup>-1</sup>** : 3436, 3174, 3136, 2773, 2360, 1608, 1527, 1454, 1415, 1276, 1153, 752; **RMN <sup>1</sup>H (250 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>)** : 13.72 (s<sub>L</sub>, 2H), 8.32 (s<sub>L</sub>, 2H), 6.90 (s<sub>L</sub>, 2H), 7.43-7.40 (m, 4H), 4.07 (s, 4H); **RMN <sup>13</sup>C (62.9 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>)** : 151.7, 139.1, 132.9, 124.3, 123.3, 118.2, 112.5, 25.1; **UV-Vis (chloroforme,  $\lambda$  (nm))** : 224, 246, 276.

#### II.5.3.1.3 Obtention du complexe {Hg(bbms)Cl<sub>2</sub>} (A3):



C<sub>16</sub>H<sub>14</sub>Cl<sub>2</sub>HgN<sub>4</sub>S

Masse moléculaire : 565.87 g.mol<sup>-1</sup>

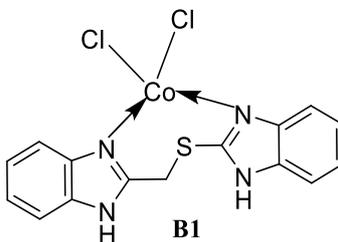
**Solvant de cristallisation** : DMF

**Nbr d'équivalents du ligand bbms/Nbr d'équivalents du sel métallique** : 1éq / 1éq.

**Aspect** : Solide blanc ; **Rdt** = 88%; **T°** (fus) = 230-235°C ; **IR**(KBr)  $\nu$  **cm<sup>-1</sup>** : 2761, 2360, 1523, 1442, 1276, 748 ; **RMN <sup>1</sup>H (250 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>)** : 7.85 (s<sub>L</sub>, 4H), 7.40-7.38 (m, 4H), 4.11 (s, 4H).

#### II.5.3.2 Obtention des complexes métalliques à partir de ligand btmb :

##### II.5.3.2.1 Obtention du complexe {Co(btmb)Cl<sub>2</sub>} (B1):



C<sub>15</sub>H<sub>12</sub>Cl<sub>2</sub>CoN<sub>4</sub>S

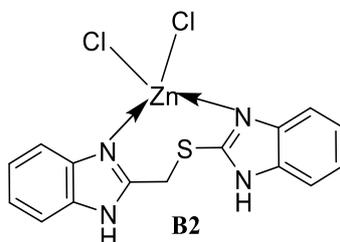
Masse moléculaire : 410.19 g.mol<sup>-1</sup>

**Solvant de cristallisation** : diffusion de l'éther d'éthylque dans une solution du produit dans le DMF.

**Nbr d'équivalents du ligand btmb/Nbr d'équivalents du sel métallique : 1éq / 1éq.**

**Aspect :** solide bleu; **Rdt = 81%**; **T° (fus) >300°C**; **IR<sub>(KBr)</sub> ν cm<sup>-1</sup> :** 3444, 2985, 2360, 1624, 1415, 1276, 1222, 1149, 1056, 1013, 752 ; **UV-Vis (chloroform, λ (nm)) :** 226, 250, 286.

II.5.3.2.2 Synthèse du complexe {Zn(btmb)Cl<sub>2</sub>} (B2):



C<sub>15</sub>H<sub>12</sub>Cl<sub>2</sub>ZnN<sub>4</sub>S

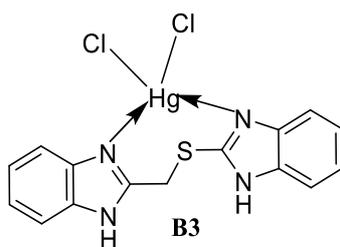
Masse moléculaire : 416.64 g.mol<sup>-1</sup>

**Solvant de cristallisation :** DMF

**Nbr d'équivalents du ligand btmb/Nbr d'équivalents du sel métallique : 1éq / 1éq.**

**Aspect :** solide jaune ; **Rdt = 80%**; **T° (fus) >300°C**; **IR<sub>(KBr)</sub> ν cm<sup>-1</sup> :** 3456, 2333, 1624, 1535, 1419, 1276, 1226, 1153, 1056, 991, 910, 748; **RMN <sup>1</sup>H (250 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>) :** 7.91 (s<sub>L</sub>, 4H), 7.39-7.33 (s<sub>L</sub>, 4H), 4.88 (s, 2H); **UV-Vis (chloroforme, λ (nm)) :** 228, 282.

II.5.3.2.2 Synthèse du complexe {Hg(btmb)Cl<sub>2</sub>} (B3):



C<sub>16</sub>H<sub>14</sub>Cl<sub>2</sub>HgN<sub>4</sub>S

Masse moléculaire : 565.87 g.mol<sup>-1</sup>

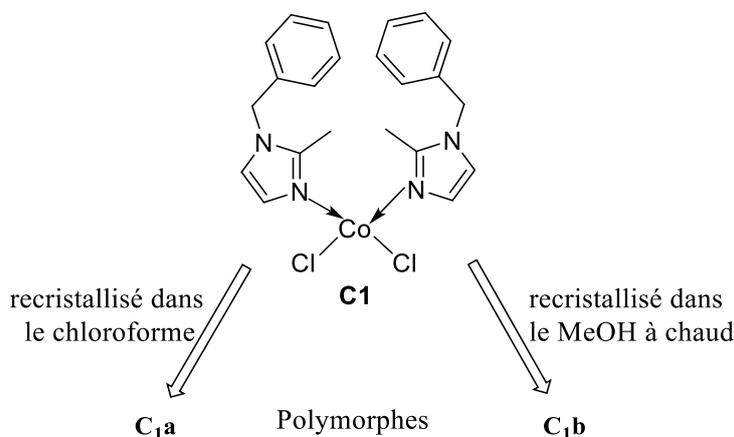
**Solvant de cristallisation :** DMF

**Nbr d'équivalents du ligand btmb/Nbr d'équivalents du sel métallique : 1éq / 1éq.**

**Aspect :** solide blanc ; **Rdt = 70%**; **T° (fus) = 230-235°C** ; **IR<sub>(KBr)</sub> ν cm<sup>-1</sup> :** 2761, 2360, 1523, 1442, 1276, 748; **RMN <sup>1</sup>H (250 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>) :** 7.85 (s<sub>L</sub>, 4H), 7.4-7.38 (m, 4H), 4.11 (s, 2H).

### II.5.3.3 Obtention des complexes métalliques (II) avec le ligand bmi :

#### II.5.3.3.1 Obtention du complexe $\{Co(bmi)_2Cl_2\}$ (C1):

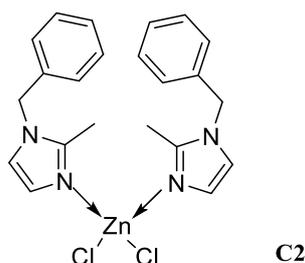


Masse moléculaire : 473.07 g.mol<sup>-1</sup>

Nbr d'équivalents du ligand bmi/Nbr d'équivalents du sel métallique : 2éq / 1éq.

**Aspect** : solide bleu; **Rdt** = 85%; **T° (fus)** = 180°C; **IR**(KBr)  $\nu$  cm<sup>-1</sup> : 3124, 2359, 1501, 1425, 1280, 1149, 1003, 727; **UV-Vis (chloroforme,  $\lambda$  (nm))** : 247, 580, 614, 633; **Analyse élémentaire** : calculée pour C<sub>22</sub>H<sub>24</sub>Cl<sub>2</sub>CoN<sub>4</sub>, 0.1 CHCl<sub>3</sub>: C 54.59, H 5.00, N 11.52; trouvée: C 54.23, H 4.98, N 11.53.

#### II.5.3.3.2 Obtention du complexe $\{Zn(bmi)_2Cl_2\}$ (C2):



Masse moléculaire : 480.74 g.mol<sup>-1</sup>

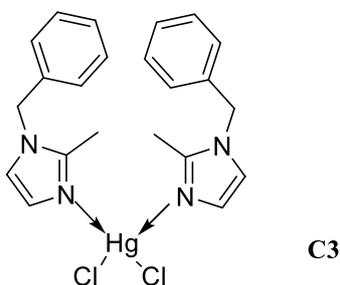
**Solvant de cristallisation** : Chloroforme

Nbr d'équivalents du ligand/Nbr d'équivalents du sel métallique : 2éq / 1éq.

**Aspect** : solide blanc ; **Rdt** = 65%; **T° (fus)** = 163°C; **IR**(KBr)  $\nu$  cm<sup>-1</sup> : 3124, 2341, 1635, 1542, 1508, 1450, 1427, 1357, 1284, 1153, 1006, 756 ; **RMN <sup>1</sup>H (250 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>)** : 7.39-7.31 (m, 1H), 7.22-7.19 (m, 2H), 6.96 (s<sub>L</sub>, 2H), 5.26 (s, 2H), 2.38 (s, 3H); **RMN <sup>13</sup>C (62.9**

**MHz, DMSO-*d*6**) : 145.8, 136.1, 128.9, 128.0, 127.3, 124.9, 121.4, 49.3, 12.0; **UV-Vis (chloroforme,  $\lambda$  (nm))** : 241, 253, 259, 264.

**II.5.3.3.3 Obtention du complexe  $\{Hg(bmi)_2Cl_2\}(C3)$ :**



$C_{22}H_{24}Cl_2HgN_4$

Masse moléculaire : 615.94 g.mol<sup>-1</sup>

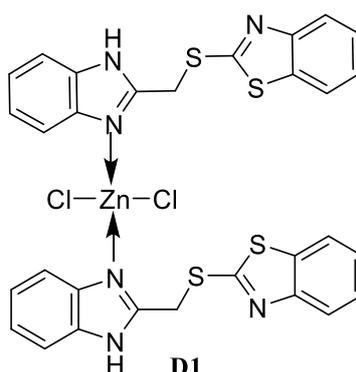
**Solvant de cristallisation** : Chloroforme

**Nbr d'équivalents du ligand bmi/Nbr d'équivalents du sel métallique** : 2éq / 1éq.

**Aspect** : Solide blanc ; **Rdt** = 81% ; **T<sup>o</sup> (fus)** = 140°C ; **IR<sub>(KBr)</sub>  $\nu$  cm<sup>-1</sup>** : 3128, 2368, 1620, 1539, 1496, 1434, 1353, 1280, 1149, 1076, 1002, 763 ; **RMN <sup>1</sup>H (250 MHz, DMSO-*d*6)** : 6.33-6.28 (m, 5H), 4.17 (s, 2H), 1.3 (s, 3H) ; **RMN<sup>13</sup>C (62.9 MHz, DMSO-*d*6)** : 145.8, 136.1, 128.9, 128.0, 127.3, 124.9, 121.4, 49.3, 12.0 ; **UV-Vis (chloroforme,  $\lambda$  (nm))** : 245.

**II.5.3.4 Obtention des complexes métalliques (II) à partir du ligand btmbt :**

**II.5.3.4.1 Obtention du complexe  $\{Zn(btmbt)_2Cl_2\}(D1)$ :**



$C_{30}H_{22}Cl_2N_6S_4Zn$

Masse moléculaire : 731.07 g.mol<sup>-1</sup>

**Solvant de cristallisation** : DMF

**Nbr d'équivalents du ligand/Nbr d'équivalents du sel métallique** : 2éq / 1éq.

**Aspect** : solide Jaune ; **Rdt** = 70% ; **T**<sup>°</sup><sub>(fus)</sub> = 234°C ; **IR**<sub>(KBr)</sub>  $\nu$  **cm**<sup>-1</sup> : 3436, 1624, 1523, 1458, 1234, 1153, 999, 748, 667; **RMN** <sup>1</sup>H (250 MHz, DMSO-*d*6) : 8.02 (d, 2H, J = 7.6 Hz), 7.9 (d, 2H, J = 7.6 Hz), 7.68–7.65(m, 4H), 7.49 (td, 2H, J = 7.6 Hz, J = 1.3 Hz), 7.38 (td, 2H, J = 7.6 Hz, J = 1.2 Hz), 7.27–7.21 (m, 4H), 5.04 (s, 4H, CH<sub>2</sub>-S); **RMN** <sup>13</sup>C (62.9 MHz, DMSO-*d*6) : 165.7, 159.1, 152.9, 151.0, 137.1, 135.3, 126.9, 125.1, 123.1, 122.3, 121.8, 115.5, 30.4; **UV-Vis** (chloroforme,  $\lambda$  (nm)) : 310.

## **CHAPITRE III**

### **PARTIE I : Inhibition de corrosion**



### III.1.1 Corrosion et protection:

La corrosion (du latin *corrodere*, qui signifie ronger, attaquer) traduit la réactivité de la plupart des matériaux industriels vis-à-vis des environnements au contact desquels ils sont placés au cours de leur emploi. On estime qu'elle détruit un quart de la production annuelle mondiale d'acier, ce qui représente environ 150 millions de tonnes par an ou encore 5 tonnes par secondes [95]. Or, la corrosion ne se limite pas à l'acier, mais affecte tous les métaux ainsi que les polymères et céramiques. Elle résulte d'interactions chimiques et/ou physiques entre le matériau et son environnement. Voici quelques exemples de phénomènes de corrosion:

- Transformation de l'acier en rouille,
- Fissuration d'un laiton en présence d'ammoniaque,
- Corrosion à chaud d'un superalliage dans une turbine à gaz,
- Dégradation du PVC par le rayonnement ultraviolet,
- Attaques des briques réfractaires par les laitiers,
- Attaque d'un verre minéral par une solution alcaline.

Selon le point de vue de l'ingénieur, la corrosion est une dégradation du matériau ou de ses propriétés par réaction chimique avec l'environnement [105]. Cette définition admet que la corrosion est un phénomène nuisible elle détruit le matériau ou réduit ses propriétés, le rendant inutilisable pour une application prévue.

Parfois, la corrosion est un phénomène bienvenu, voire souhaité. Elle détruit et élimine un grand nombre d'objets abandonnés dans la nature. Certains procédés industriels font également appel à la corrosion. Par exemple l'anodisation de l'aluminium est une oxydation de la surface du métal pour former un film d'oxyde décoratif qui protège de la corrosion atmosphérique.

La corrosion métallique est le phénomène suivant lequel les métaux et alliages ont tendance, sous l'action de réactifs chimiques ou d'agents atmosphériques, à retourner vers leur état originel d'oxyde, de sulfure, de carbonate ou de tout autre sel plus stable dans le milieu ambiant [96]. La corrosion d'un métal ou d'un alliage pouvant être de différentes formes uniforme, localisée&etc, peut se développer selon différents processus, qui caractérisent chacun un type de corrosion. On peut distinguer trois types de corrosion: chimique, corrosion électrochimique ou corrosion bactérienne.

---

[95] Landolt, D. *Corrosion et chimie de surface des métaux*, 1<sup>ère</sup> édition, Alden Press, Oxford, **1993**.

[96] Benard, J.; Michel, A.; Philibert, J.; Talbot, J. *Métallurgie générale*, Masson Editeurs, **1969**.

Le coût occasionné par la dégradation annuelle des matériaux, a provoqué la mise en œuvre de méthodes de protection. Ces dernières visent une économie de matière et d'énergie auxquelles s'additionnent de nombreux avantages environnementaux.

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

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

### III.1.2 Les inhibiteurs de corrosion :

La définition d'un inhibiteur de corrosion n'est pas unique, néanmoins celle retenue par la National Association of Corrosion Engineers (NACE) est la suivante :

*Un inhibiteur de corrosion est un composé chimique qui, ajouté à faible concentration au milieu corrosif, ralentit ou stoppe le processus de corrosion d'un métal placé au contact de ce milieu [97].*

#### III.1.2.1 Fonctions essentielles :

Un inhibiteur de corrosion doit vérifier un certain nombre de propriétés fondamentales:

- Abaisser la vitesse de corrosion d'un métal, sans en affecter les caractéristiques physico-chimiques, en particulier la résistance mécanique (par exemple, risque de fragilisation par l'hydrogène en milieu acide).

- Etre stable en présence des autres constituants du milieu, en particulier vis-à-vis des oxydants.

- Etre stable aux températures d'utilisation.

- Etre efficace à faible concentration.

---

[97] Baboian, R. *NACE corrosion engineer's reference book*, 3<sup>ème</sup> édition, NACE International, Houston, 2002.

- Etre compatible avec les normes de non-toxicité.
- Etre peu onéreux.

### III.1.2.2 Utilisations industrielles courantes :

Bien que leur utilisation puisse être théoriquement envisagée dans la plupart des cas de corrosion (avec, comme principales limitations, un volume trop important du milieu corrosif ou l'impossibilité éventuelle d'y incorporer des additifs), les inhibiteurs ont plusieurs domaines traditionnels d'application :

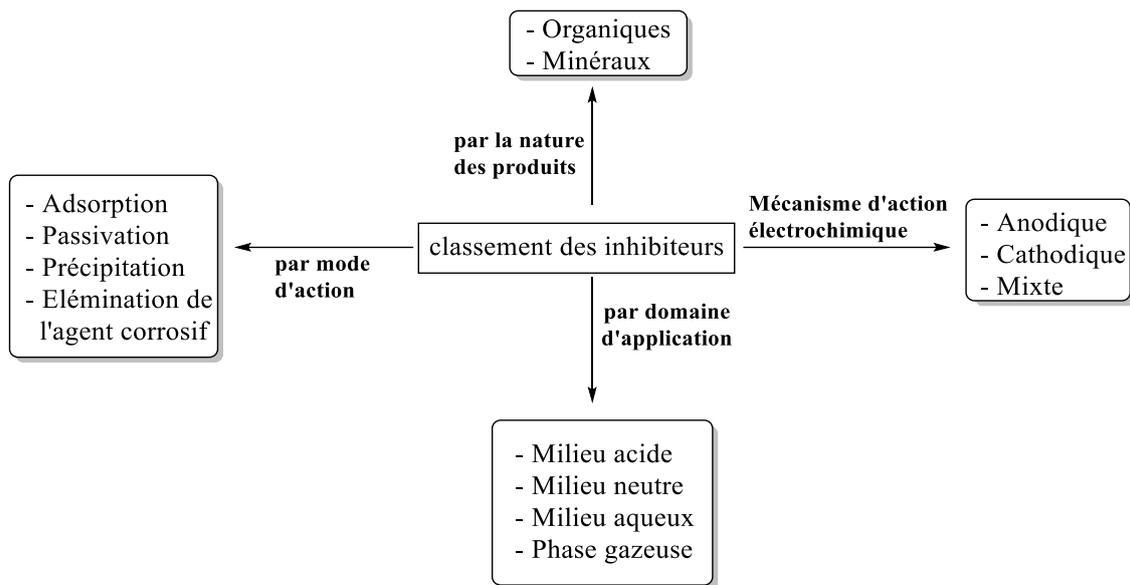
- le traitement des eaux (eaux sanitaires, eaux de procédés industriels, eaux de chaudières, etc.).
- l'industrie du pétrole : forage, extraction, raffinage, stockage et transport ; à tous les stades de cette industrie, l'utilisation d'inhibiteurs de corrosion est primordiale pour la sauvegarde des installations.
- la protection temporaire des métaux, que ce soit pendant le décapage acide, le nettoyage des installations ou le stockage à l'atmosphère (inhibiteurs volatils, incorporation aux huiles et graisses de protection temporaire) ou pour le traitement des huiles de coupe.
- l'industrie des peintures sur métaux où les inhibiteurs sont des additifs assurant la protection anticorrosion des métaux.

### III.1.2.3 Les classes d'inhibiteurs :

Il existe plusieurs possibilités de classement des inhibiteurs, celles-ci se distinguant les unes des autres de diverses manières (figure III.1). Des classements simples peuvent être proposés [98]:

---

[98] Landolt, D. *Corrosion et Chimie de Surface des Métaux*, 1<sup>st</sup> Edition, Alden Press, Oxford.1993, 489.



**Figure III.1** Les classes d'inhibiteurs.

- Soit à partir de la nature des produits (inhibiteurs organiques ou minéraux) ;
- Soit à partir de leur mécanisme d'action électrochimique (inhibiteurs cathodiques, anodiques ou mixtes) ;
- Soit à partir de leurs mécanismes d'interface et principes d'action (adsorption à la surface du métal et/ou formation d'un film protecteur).
- Soit à partir du domaine d'application.

### III.1.2.3.1 Classement selon la nature de l'inhibiteur :

#### III.1.2.3.1.1 Les inhibiteurs organiques :

Les molécules organiques sont destinées à un développement plus que certain en termes d'inhibiteur de corrosion : leur utilisation est actuellement préférée, en dépit des inhibiteurs inorganiques pour des raisons d'écotoxicité essentiellement.

L'action inhibitrice de ces composés organiques, qui est généralement indépendante des processus anodiques et cathodiques de corrosion, est liée à la formation (par adsorption) d'une barrière plus ou moins continue, mais d'épaisseur infime, qui empêche l'accès de la solution au métal.

Il existe de très nombreux composés organiques susceptibles d'être utilisés comme inhibiteurs. À partir d'une molécule "mère" possédant une certaine efficacité, il est toujours possible de synthétiser des composés de plus en plus complexes dans le but par exemple d'améliorer l'efficacité inhibitrice ou encore certaines propriétés physiques (solubilité en

milieu aqueux ou non aqueux, pouvoir mouillant, température d'ébullition,...). Par ailleurs, la commercialisation d'un produit dépend en grande partie de son prix de revient : la préférence est souvent donnée à des sous-produits de l'industrie pétrolière [99]. Ils possèdent au moins un hétéroatome servant de centre actif pour leur fixation sur le métal tel que l'azote (amines, amides, imidazolines, triazoles...), l'oxygène (alcools, acétyléniques, carboxylates, oxadiazoles...), le soufre (dérivé de la thiourée, mercaptans, sulfoxydes, thiazoles...) ou le phosphore (phosphonates). L'une des limitations dans l'utilisation de ces produits peut être l'élévation de la température, les molécules organiques étant souvent instables à chaude.

#### III.1.2.3.1.2 Les inhibiteurs minéraux :

Les molécules minérales sont utilisées le plus souvent en milieu proche de la neutralité, voire en milieu alcalin et plus rarement en milieu acide. Les produits se dissocient en solution et ce sont souvent leurs produits de dissociation qui assurent les phénomènes d'inhibition (anions et cations). Les cations inhibiteurs sont essentiellement  $\text{Ca}^{2+}$  et  $\text{Zn}^{2+}$  et ceux qui forment des sels insolubles avec certains anions tels que l'hydroxyle ( $\text{OH}^-$ ). Les principaux anions inhibiteurs sont les oxo-anions de type  $\text{XO}_4^{n-}$  tels que les chromates, les molybdates, les phosphates, les silicates, [100,101].

Le nombre de molécules en usage à l'heure actuelle va en se restreignant, car la plupart des produits efficaces présentent un côté néfaste pour l'environnement. Cependant, de nouveaux complexes organiques de chrome (III) et d'autres cations ( $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Al}^{2+}$ ,  $\text{Zr}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ....) efficaces contre la corrosion et non toxiques ont été développés [102].

#### III.1.2.3.2 Mécanisme d'action électrochimique :

Dans la classification relative au mécanisme d'action électrochimique, on peut distinguer les inhibiteurs anodique, cathodique ou mixte (regroupant alors les deux premières propriétés). L'inhibiteur de corrosion forme une couche barrière sur la surface métallique, qui modifie les réactions électrochimiques en bloquant soit les sites anodiques (siège de l'oxydation du métal) soit les sites cathodiques (siège de la réduction de l'oxygène en milieu

---

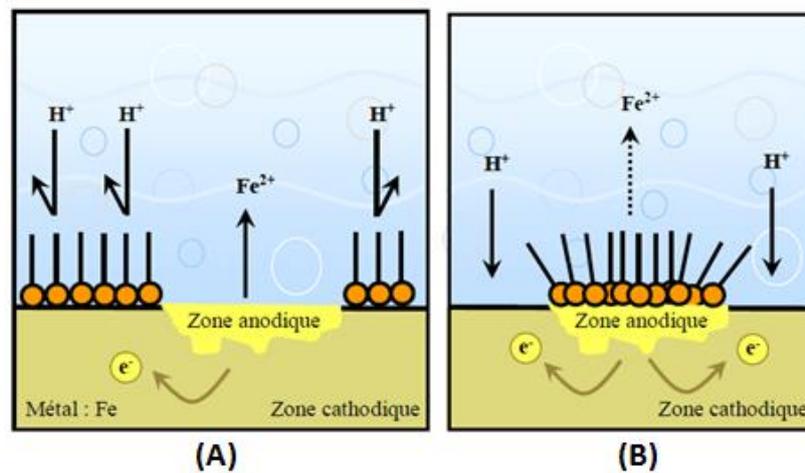
[99] Fiaud, C.; Lemaitre, C.; Pebère, N., *Inhibiteurs de corrosion*, in *Corrosion et Anticorrosion : pratique industrielle*, Beranger, G.; Mazille, H. (Traité MIM-Série alliages métalliques), Hermès Science Publications, Lavoisier, **2002**, 245.

[100] Rozenfeld, I. L., *Inhibiteurs de corrosion*, McGraw-Hill, **1981**.

[101] Nathan, C. C., *Inhibiteurs de corrosion*. NACE, Houston, **1973**.

[102] Locquet, S.; Lagrenée, M.; Bonnans, J.; Bentiss, F., *Patent Wo.*, **2002**, 10179.

neutre aéré ou siège de la réduction du proton  $H^+$  en milieu acide), voire les deux (figure III.2) [103].



**Figure III.2** : Formation des couches barrières a) cathodiques et b) anodiques interférant avec les réactions électrochimiques, dans le cas d'une étude en milieu acide.

Les inhibiteurs anodiques doivent être utilisés avec précaution. En effet, si le film protecteur est altéré par une rayure ou par une dissolution, ou si la quantité d'inhibiteur est insuffisante pour restaurer le film, la partie exposée se corrode en piqûre profonde. En matière de corrosion localisée, la corrosion par piqûre est une forme particulièrement insidieuse : l'attaque se limite à des trous, très localisés et pouvant progresser très rapidement en profondeur tout en conservant le reste de la surface indemne.

### III.1.2.3.3 Mécanismes d'action interfaciale :

#### III.1.2.3.3.1 Adsorption des molécules inhibitrices à la surface métallique :

L'adsorption est un phénomène de surface universel car toute surface est constituée d'atomes n'ayant pas toutes leurs liaisons chimiques satisfaites. Cette surface a donc tendance à combler ce manque en captant atomes et molécules se trouvant à proximité. Deux types d'adsorption peuvent être distingués : la physisorption (formation de liaisons faibles) et la chimisorption.

La première, encore appelée adsorption physique conserve l'identité aux molécules adsorbées ; trois types de forces sont à distinguer :

- Les forces de *dispersion* (Van der Waals, London) toujours présentes,
- Les forces *polaires*, résultant de la présence de champ électrique,

[103] Schaschl, E., NACE *Inhibiteurs de corrosion*, USA, National Association of Corrosion Engineers, **1973**, 28.

- Les liaisons hydrogène dues aux groupements hydroxyle ou amine.

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

#### III.1.2.3.3.2 Formation d'un film intégrant les produits de dissolution du substrat :

Cette forme d'inhibition, appelée également inhibition «d'interphase » traduit la formation d'un film tridimensionnel entre le substrat corrodé et les molécules d'inhibiteur [104,105,106]. Les inhibiteurs d'interphase ne se contentent ainsi pas d'être adsorbés aux interfaces métal/oxyde et oxyde/électrolyte, mais sont également incorporés dans les couches barrières (en formant des complexes par exemple) ; ainsi ces molécules inhibitrices d'interphase conduisent à des réseaux homogènes et denses présentant de fait une faible porosité et une bonne stabilité.

#### III.1.2.4 Pouvoir protecteur des films formés

Quel que soit le type de mécanisme par lequel agit l'inhibiteur, le pouvoir protecteur de ce dernier caractérise le ralentissement de la corrosion, c'est-à-dire la diminution du courant de corrosion (ou de la vitesse de corrosion). Le pouvoir protecteur d'un inhibiteur s'exprime par l'équation suivant :

$$\text{Pouvoir protecteur (\%)} = \frac{(i_{\text{corr}} - i_{\text{corr}}^{\text{inh}})}{i_{\text{corr}}} \times 100$$

$i_{\text{corr}}$  et  $i_{\text{corr}}^{\text{inh}}$  représentent respectivement les courants de corrosion en l'absence et en présence d'inhibiteur. Il est possible d'accéder aux valeurs des courants de corrosion de manière expérimentale, plus précisément en se basant sur des dispositifs relevant d'études électrochimiques.

[104] Lorbeer, P.; Lorenz, W.J., *Electrochim. Acta.*, **1980**, 25, 375.

[105] Mansfeld, F.; Kendig, M.W.; Lorenz, W. J., *J. Electrochim. Soc.*, **1985**, 32, 290.

[106] Karman, F. H.; Felhosi, I.; Kalman, E.; Cserny, I.; Kover, L., *Electrochim. Acta.*, **1998**, 43, 69.

### III.1.3 Les inhibiteurs spécifiques aux métaux ferreux :

D'une manière générale, pour chaque matériau existe une famille d'inhibiteurs propice à une protection satisfaisante face à la corrosion. Par exemple, pour le cuivre, les dérivés azolés sont très souvent utilisés comme inhibiteurs de corrosion et présentent une remarquable efficacité dans certaines conditions [107]. Pour les études des métaux ferreux, en milieux neutres ou alcalins, les inhibiteurs de corrosion sont divers et variés ; ces derniers sont répertoriés dans le tableau III.1 :

**Tableau III.1** : Les inhibiteurs les plus utilisés pour la protection des métaux ferreux :

Molécules inhibitrices	Matériaux	Références
amine grasse, polyamines	acier (XC35)	[108]
phosphonates et acides phosphoniques	acier (XC35)	[109]
Alkylamine	fer (99.99%)	[110]
acides phosphoniques / amine grasse ou acides polyacryliques / amine grasse	acier (4340)	[107]
Alkylimidazole	acier (XC38)	[111]
Amines grasses / sels d'acide phosphonocarboxylique	acier (XC35)	[112]
Carboxylates	Acier	[113]
Benzoates	Fer	[114]
Phosphonates	Acier	[115]
Benzimidazole	acier (XC38)	[116]
Acides phosphoniques	acier (XC28)	[117]

Toutes ces molécules inhibitrices permettent d'obtenir de bons rendements en terme d'inhibition de métaux ferreux en milieux neutre et alcalin, qu'elles soient utilisées indépendamment les unes des autres ou de manière synergique. Tous ces composés organiques contiennent les atomes N, O, S ou P ; chacun de ces éléments est susceptible

[107] Assouli, B. Thèse de doctorat, INSA de Lyon, **2002**, 164.

[108] Duprat, M.; Dabosi, F.; Moran, F.; Rocher, S., *Corrosion-Nace*, **1981**, 37, 262.

[109] To, X.H.; Pebere, N.; Pelaprat, N.; Boutevin, B.; Hervaud, Y., *Corros. Sci.*, **1997**, 39, 1925.

[110] Tsuji, N., Nozawa, K., *Corros. Sci.*, **2000**, 42, 1523.

[111] Shriiri, A.; Etman, M.; Dabosi, F., *Electrochim. Acta.*, **1996**, 41, 429.

[112] Ochoa, N.; Baril, G.; Moran, F., *J. Appl. Electrochem.*, **2002**, 32, 497.

[113] mercier, A.D.; in proceedings of the 5th european symposium of corrosion inhibitors, ann. univ. ferrara (italie), **1980**, 553.

[114] turgoose, S. in proceedings of the 6th european symposium of corrosion inhibitors, ann. univ. ferrara (italie), **1985**, 1041.

[115] shim, S. H.; johnson, D.A.; moriarty, B.E., characterization of localized and underdeposit corrosion in cooling water systems. in nace corrosion'88 meeting, march 21-25, saint-louis, missouri (usa).**1988**.

[116] lopez, D. A.; schreiner, W. H.; de sanchez, S. R.; simison, S. N., *Appl. Surf. Sci.*, **2003**, 207, 69.

[117] karman, F. H.; felhosi, I.; kalman, E.; cserny, I.; kover, I., *electrochim. acta.* **1998**. 43, 69.

d'échanger des électrons avec le métal à protéger. Les molécules inhibitrices les plus communément utilisées sont les amines.

#### III.1.4 Méthodes d'étude des inhibiteurs de corrosion :

Parmi les méthodes d'étude des inhibiteurs de corrosion, on peut citer les méthodes suivantes:

- La gravimétrie.
- Mesure du potentiel de corrosion.
- Tracé des courbes stationnaires intensité-potentiel.
- Mesure de la résistance de polarisation par le tracé de la courbe  $I = f(E)$  au voisinage du potentiel de corrosion.
- Spectroscopie d'impédance électrochimique.

L'évaluation de l'efficacité inhibitrice, déterminée par perte de poids, ne permet pas la compréhension des mécanismes mis en jeu lors de la corrosion. Cependant, les méthodes électrochimiques apportent d'intéressantes indications quant au mécanisme d'action de l'inhibiteur et, dans la mesure où elles sont correctement interprétées, que sur la vitesse des processus de corrosion à l'instant où est faite la mesure.

#### III.1.5 Résultats préliminaire de l'évaluation de l'efficacité inhibitrice sur l'acier en milieu sulfurique :

Les inhibiteurs de corrosion constituent un moyen de lutte récent contre la corrosion des métaux et des alliages ; l'originalité de cette méthode provient du fait que le traitement anticorrosion ne se fait pas sur le métal lui-même, mais par l'intermédiaire du milieu corrosif [118].

Les molécules inhibitrices peuvent agir suivant différents mécanismes, leur conférant ainsi des performances d'inhibition fonction du milieu d'étude.

En particulier, pour la protection des métaux et alliages ferreux, les inhibiteurs à base des hétérocycles azotes, présentent des pouvoirs protecteurs satisfaisants et sont actuellement largement utilisés, notamment en raison de leur faible toxicité vis-à-vis de l'environnement.

##### III.1.5.1 Matériel:

Le matériau testé dans cette étude est un acier, dont la composition chimique déterminée par la Spectromètre Fluorescence (XRF) (Philips Analytical MagiX-PRO X-ray)

---

[118] Beranger, G.; Mazille, H. *Corrosion et anticorrosion, pratique industrielle* : Lavoisier, Hermès Science, 2002, 303.

est piloté par le logiciel Super Q analytique et la suivante: Al (0.919%), Si (0.351%), P (0.023%), S (0.048%), Mn (0.524%), Cu(0.938) et Fe (97.197%). Afin d'obtenir des résultats fiables et reproductibles, l'électrode de travail, qui est enrobé par une résine, subit avant chaque mesure, un prétraitement, qui consiste en un polissage de la surface de l'électrode à l'aide d'un papier abrasif de granulométrie de plus en plus fine, suivi d'un rinçage à l'eau distillée, puis un séchage. Une très bonne reproductibilité des expériences avec ce traitement mécanique a été observée.

L'électrolyte est une solution acide (0.5M) préparée à partir d'une solution commerciale, acide sulfurique (97-98%) et de l'eau distillée.

Les inhibiteurs étudiés dans cette partie sont des complexes de coordination, nommés,  $\{\text{Co}(\text{bbms})\text{Cl}_2\}$  (A1),  $\{\text{Zn}(\text{bbms})\text{Cl}_2\}$  (A2),  $\{\text{Co}(\text{btmb})\text{Cl}_2\}$  (B1),  $\{\text{Zn}(\text{btmb})\text{Cl}_2\}$  (B2),  $\{\text{Co}(\text{bmi})_2\text{Cl}_2\}$  (C1),  $\{\text{Zn}(\text{bmi})_2\text{Cl}_2\}$  (C2),  $\{\text{Hg}(\text{bmi})_2\text{Cl}_2\}$  (C3) (figure III.3, III.4). La synthèse de ces composés a été réalisée selon une procédure commune précédemment décrite [50-54]. La concentration utilisée pour les inhibiteurs est  $5 \times 10^{-3}$  M. Cette concentration a été déterminée après étude de la solubilité des inhibiteurs dans le milieu corrosif.

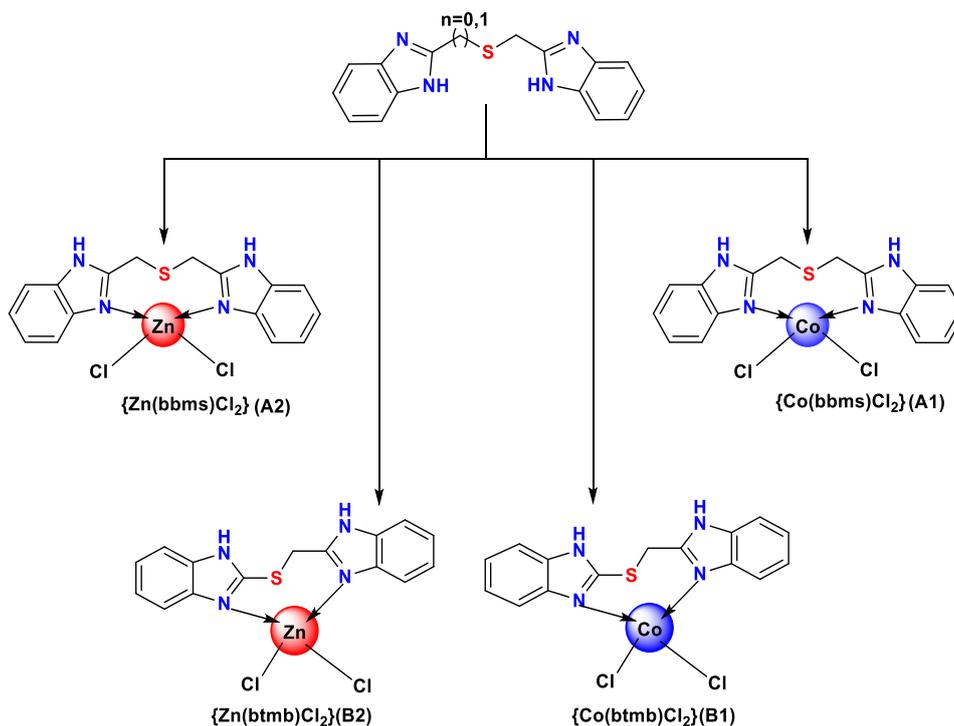
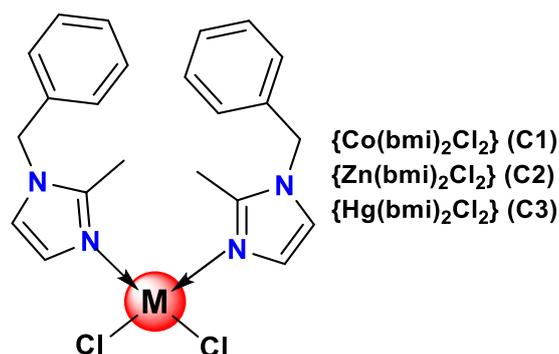


Figure III.3 : Structures moléculaires des inhibiteurs A1, A2, B1 et B2.



**Figure III.4 :** Structures moléculaires des inhibiteurs C1, C2 et C3.

### III.1.5.2 Etudes électrochimiques :

Les mesures électrochimiques utilisées dans notre travail peuvent être classées selon deux catégories: les méthodes stationnaires (courbes de polarisation) et les méthodes non-stationnaires dites transitoires (spectroscopie d'impédance électrochimique).

Les méthodes électrochimiques sont effectuées dans une cellule cylindrique, en pyrex, équipée d'un montage conventionnel à trois électrodes, l'acier comme électrode de travail (*ET*), le platine comme électrode auxiliaire (*CE*) et une électrode au calomel  $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{KCl}$  saturé (*ECS*) comme électrode de référence. La cellule est munie d'une double-enveloppe permettant la régulation de la température par l'intermédiaire d'un bain thermostaté. L'électrode de travail se présente sous la forme d'un cylindre en acier enrobé par une résine inerte avec une surface d'exposition de  $0.64 \text{ cm}^2$ .

#### III.1.5.2.1 Les courbes de polarisation :

Les mesures électrochimiques sont réalisées par un potentiostat ZRA « GAMRY-Reference 3000 ».

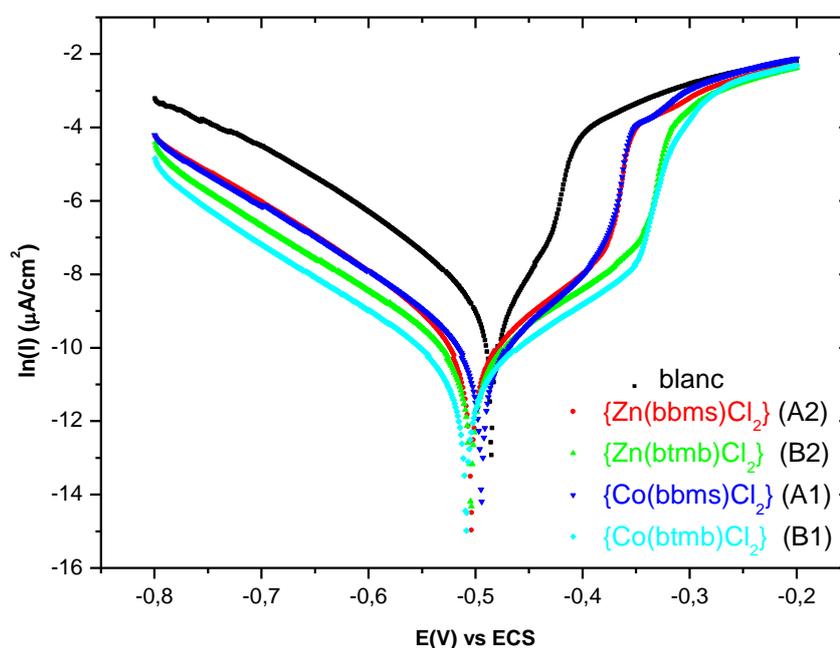
Les courbes de polarisation anodiques et cathodiques, sont enregistrées consécutivement de  $-0,800 \text{ V}/\text{ECS}$  à  $-0,200 \text{ V}/\text{ECS}$  avec une vitesse de balayage de  $1 \text{ mV}/\text{sec}$ , après 30 min d'immersion de l'électrode dans la solution.

Les courbes de polarisation potentiodynamique (courbes de Tafel) de l'acier dans  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ( $0.5 \text{ M}$ ), en absence et en présence des inhibiteurs à une concentration de  $5 \times 10^{-3} \text{ M}$ , sont représentées dans les figure III.5 et III.6.

D'après les figures III.5 et III.6, on note que la présence des différents inhibiteurs conduit à une diminution du courant anodique ou cathodique. Cette diminution s'accompagne d'un faible déplacement du potentiel de corrosion (inférieur à  $45 \text{ mV}$  (SCE)), ce qui nous a

conduit à conclure que les différents composés utilisés dans cette étude agissent comme des inhibiteurs mixtes [119,120].

L'addition des différents inhibiteurs n'a aucun effet sur les valeurs des pentes de Tafel dans le domaine cathodique ( $b_c$ ). Ce résultat indique que la présence des différents inhibiteur n'influe pas sur le mécanisme de réduction des protons [121]. De même, il convient de noter que dans le domaine anodique, l'action des composés **A2**, **B2**, **C1** et **C2** n'a aucune influence sur la pente de Tafel, cependant l'action des composés **A1**, **B1** et **C3** se traduit par une légère modification, suggérant ainsi que tous ces composés n'affectent pas considérablement le mécanisme de dissolution de l'acier.

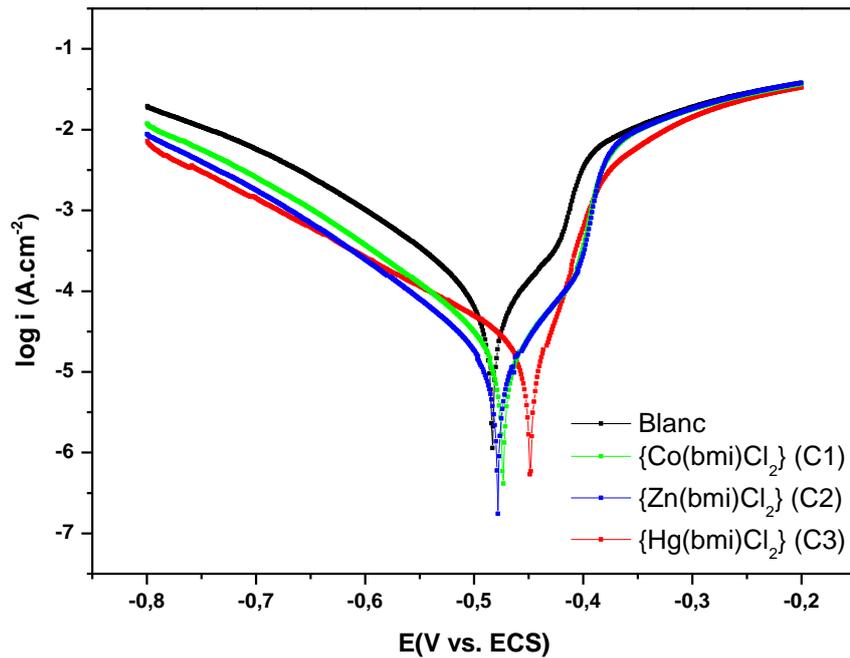


**Figure III.5** : Les courbes de polarisation de l'acier dans  $H_2SO_4$  (0.5M) sans et avec l'addition des inhibiteurs **A1**, **A2**, **B1** et **B2** à 298 K.

[119] Satapathy, A. K.; Gunasekaran, G.; Sahoo, S. C.; Amit, K.; Rodrigues, P. V., *Corros. Sci.*, **2009**, 51, 2848.

[120] Yan, Y.; Li, W. H.; Cai, L. K.; Hou, B. R., *Electrochim. Acta.*, **2008**, 53, 5953.

[121] Farsak, M.; Keles, H.; Keles, M.; Keles, H.; Keles, M., *Corros. Sci.*, **2015**, 98, 223.



**Figure III.6 :** Les courbes de polarisation de l'acier dans  $H_2SO_4$  (0.5M) sans et avec l'addition des inhibiteurs **C1**, **C2** et **C3** à 298 K.

Les paramètres de corrosion tels que la densité du courant de corrosion ( $I_{corr}$ ), le potentiel de corrosion ( $E_{corr}$ ), les pentes de Tafel ( $ba$  et  $bc$ ) et l'efficacité d'inhibition ( $IE\%$ ) sont données dans Tableau 5. L'efficacité inhibitrice a été déterminée à partir de l'équation suivante [82]:

$$IE(\%) = \frac{I_{corr(0)} - I_{corr}}{I_{corr(0)}} \times 100$$

Les valeurs de densité de courant de corrosion ( $I_{corr}$ ) et le potentiel de corrosion ( $E_{corr}$ ), ont été déterminés par extrapolation des droites cathodiques et anodiques de Tafel au potentiel de corrosion.

$I_{corr}$  et  $I_{corr(0)}$  correspondent respectivement aux densités de courant de corrosion obtenus en présence et en l'absence des inhibiteurs.

**Tableau III.2 :** Densité du courant de corrosion, potentiel de corrosion et efficacité des inhibiteurs **A1**, **A2**, **B1** et **B2** :

	$E_{corr} (mV)$	$I_{corr} (\mu A.cm^{-2})$	$b_a (mV.dec^{-1})$	$b_c (mV.dec^{-1})$	$IE\%$
<b>Blanc</b>	-485	235.1	97.4	135	-
<b>A1</b>	-494	31.9	77.9	113.2	86.5 %
<b>A2</b>	-504	31.0	83.6	107.1	86.7 %
<b>B1</b>	-509	20.1	113.7	119.2	91.3 %
<b>B2</b>	-504	26.6	98.2	115.8	88.6 %

**Tableau III.3 :** Densité du courant de corrosion, potentiel de corrosion et efficacité des inhibiteurs **C1**, **C2** et **C3** :

	$E_{corr}(mV)$	$I_{corr}(\mu A.cm^{-2})$	$b_a(mV.dec^{-1})$	$b_c(mV.dec^{-1})$	$IE(\%)$
<b>Blanc</b>	-483	283.7	103.3	135	-
<b>C1</b>	-473	64.8	80.90	118.5	77.1
<b>C2</b>	-478	30.30	78.50	116.7	83.4
<b>C3</b>	-443	120.4	76.50	151.1	57.5

Les résultats obtenus montrent que tous les composés inhibent la corrosion de l'acier dans la solution  $H_2SO_4$  (0.5M) avec une efficacité supérieure pour les composés **A1**, **A2**, **B1** et **B2** par rapport au **C1**, **C2** et **C3**. L'efficacité inhibitrice des complexes de ligand btmb (91.3% pour **B1** et 88.6% pour **B2**) est supérieure à celle des complexes de ligand **bbms** (86.5% pour **A1** et 86.7%). On constate aussi que l'inhibiteur **C2**, contenant dans sa structure le Zinc, est plus efficace par rapport aux inhibiteurs **C1** et **C3**.

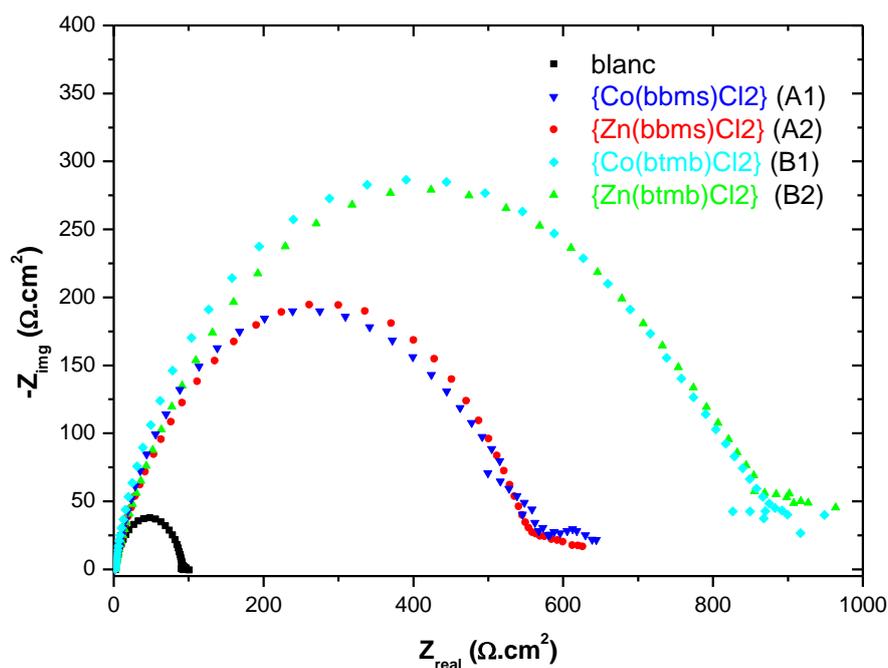
### III.1.5.2.2 Spectroscopie d'impédance électrochimique :

La mesure de l'impédance électrochimique consiste à étudier la réponse du système électrochimique, suite à une perturbation qui est, le plus souvent, un signal alternatif de faible amplitude. La force de cette technique est la capacité à différencier les phénomènes réactionnels par leur temps de relaxation. Seuls les processus rapides sont caractérisés à

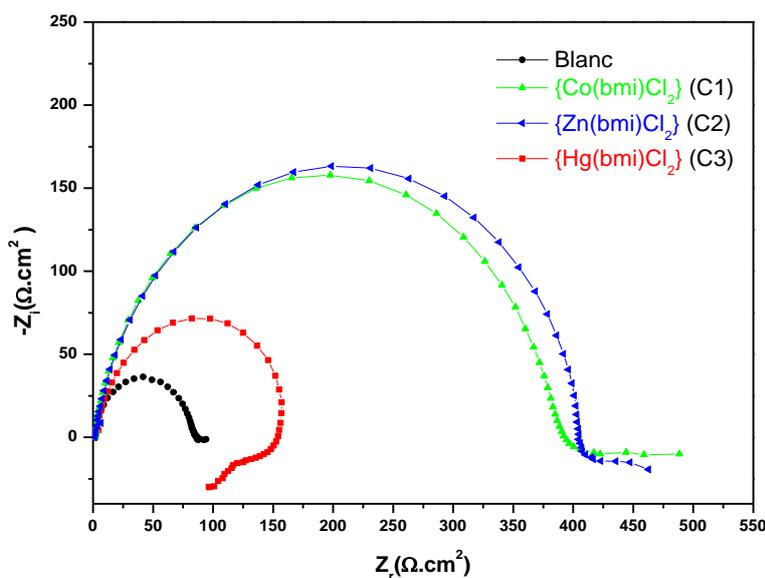
hautes fréquences ; lorsque la fréquence appliquée diminue, apparaîtra la contribution des étapes plus lentes, comme les phénomènes de transport ou de diffusion en solution [105].

Les essais ont été effectués dans la gamme de fréquence 10 KHz -10 mHz, à circuit ouvert et en utilisant un signal sinusoïdal d'amplitude 10 mV. Les diagrammes de Nyquist sont réalisés en milieu  $H_2SO_4$  (0.5M) aéré à 25 °C en présence et en absence d'inhibiteur après une immersion pendant 30 min en circuit ouvert. Les diagrammes de Nyquist de l'acier immergé dans la solution acide sans et avec addition des inhibiteurs sont présentés sur la figure III.7, III8.

Les diagrammes d'impédance en absence et en présence des composés se présentent sous la forme des demi-cercles. Les diagrammes d'impédance obtenus pour l'acier dans  $H_2SO_4$  (0.5M) en présence des inhibiteurs sont plus larges que ceux obtenus sans inhibiteurs, ce qui prouve que la résistance à la corrosion de l'acier en présence de ces composés.



**Figure III.7.** Diagrammes de Nyquist de l'acier dans  $H_2SO_4$  (0.5M) sans et en présence des inhibiteurs A1, A2, B1 et B2.



**Figure III.8.** Diagrammes de Nyquist de l'acier dans  $H_2SO_4$  (0.5M) sans et en présence des inhibiteurs **C1**, **C2** et **C3**.

Les paramètres électrochimiques du diagramme de Nyquist obtenus sont représentés dans le tableau III.4, III.5. Les  $R_s$  représentent la résistance de la solution. Les valeurs de la capacité à double couche ( $C_{dl}$ ) ont été calculée en utilisant l'équation suivante [122-123].

$$C_{dl} = (Y_0 \times R_{ct}^{(1-n)})^{1/n}$$

$Y_0$ , l'amplitude de l'admission de l'élément à phase constante (CPE) ;  $n$ , le facteur de rugosité / hétérogénéité de la surface de l'électrode.

**Tableau III.4 :** Paramètres impédancemétriques et efficacité inhibitrice de la corrosion de l'acier dans  $H_2SO_4$  (0.5M) sans et avec l'addition des inhibiteurs **A1**, **A2**, **B1** et **B2**.

	$R_s$ ( $\Omega.cm^2$ )	$R_{ct}$ ( $\Omega.cm^2$ )	$n$	$Y_0$ ( $Sn/cm^2. \Omega$ )	$C_{dl}$ ( $\mu F.cm^2$ )	$IE(\%)$
Blanc	2.606	89.55	0.8898	152.2	89.4	-
{Co(bbms)Cl <sub>2</sub> } (A1)	1.430	543.7	0.8038	55.9	23.8	83.5
{Zn(bbms)Cl <sub>2</sub> } (A2)	2.139	554.1	0.7803	130.2	62.1	83.8
{Co(btmb)Cl <sub>2</sub> } (B1)	1.562	798.1	0.8387	46.1	24.42	88.8
{Zn(btmb)Cl <sub>2</sub> } (B2)	1.357	848.7	0.7754	103.0	46.7	89.4

[122] Qiu, L.-G.; Xie, A.-J.; Shen, Y.-H., *Mat. Chem. Phys.*, **2005**, 91, 269.

[123] Cruz, J.; Pandiyan, T.; Garcia-Ochoa, E., *J. Electroanal. Chem.*, **2005**, 8, 583.

**Tableau III.5** : Paramètres impédancemétriques et efficacité inhibitrice de la corrosion de l'acier dans H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0.5 M sans et avec l'addition des inhibiteurs **C1**, **C2** et **C3**.

	$R_s$ ( $\Omega.cm^2$ )	$R_{ct}$ ( $\Omega.cm^2$ )	$n$	$Y_0$ ( $S^n/cm^2$ . $\Omega$ )	$C_{dl}$ ( $\mu F.cm^2$ )	$IE(\%)$
<i>Blanc</i>	1.17	84.3	0.91	$191.3 \times 10^{-6}$	127.18	-
<i>{Co(bmi)Cl<sub>2</sub>} (C1)</i>	1.49	395.7	0.88	$99.05 \times 10^{-6}$	63.68	78.69
<i>{Zn(bmi)Cl<sub>2</sub>} (C2)</i>	1.41	411.6	0.86	$86.17 \times 10^{-6}$	50.03	79.51
<i>{Hg(bmi)Cl<sub>2</sub>} (C3)</i>	1.45	168.9	0.86	$122.10 \times 10^{-6}$	64.90	50.08

L'analyse des résultats de l'impédance présentés dans les tableaux III.4 et III.5 montre que les valeurs de  $C_{dl}$  et  $Y_0$  sont plus petites en présence des inhibiteurs qu'en leur absence. De plus, les valeurs de  $R_{ct}$  augmentent en présence des inhibiteurs. Ces résultats suggèrent que tous les inhibiteurs forment des couches protectrices à la surface de l'électrode et agissent comme une barrière empêchant les transferts de charge [124,125].

D'autre part, les valeurs de facteur de rugosité  $n$  diminuent en présence des inhibiteurs, par rapport à celles obtenues dans H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (0.5M). Cela montre une augmentation de l'inhomogénéité de la surface à la suite de l'adsorption de l'inhibiteur [126].

L'efficacité inhibitrice de la corrosion de l'acier par différents composés a été calculée suivant la relation (3) suivante:

$$IE(\%) = \frac{R_{ct} - R_{ct(0)}}{R_{ct}} \times 100$$

Où  $R_{ct(0)}$  et  $R_{ct}$  sont respectivement les valeurs des résistances de transfert de charge de l'acier dans H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> à (0.5M) sans et en présence d'inhibiteur.

La mesure de l'impédance électrochimique indique clairement que ces composés inhibent la corrosion d'acier dans H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> à (0.5M) avec une efficacité meilleure pour les composés **A1**, **B1**, **A2** et **B2**. Les résultats obtenus par spectroscopie d'impédance électrochimique sont en bon accord avec les courbes de polarisation.

[124] Şafak, S.; Duran, B.; Yurt, A.; Türkoğlu, G., *Corros. Sci.*, **2012**, 54, 251.

[125] Dinodi, N.; Shetty, A. N., *Corros. Sci.*, **2014**, 85, 411.

[126] Hegazy, M. A., *Mol. Liq.*, **2015**, 208, 227.



## **CHAPITRE III**

### **Partie II : Evaluation de l'activité antimicrobienne des ligands bbms et btmb et leurs complexes de zinc et cobalt**

### III.2.1 Introduction :

Les agents biologiques ou micro-organisme, appelés également microbes ou germes, sont des organismes vivants de taille et de forme variable, qui ont la faculté de se multiplier par reproduction et qui engendrent des maladies par les toxines qu'ils peuvent sécréter. Parmi les micro-organismes, seuls ceux qui sont pathogènes sont dangereux et présentent des risques professionnels s'ils ont été introduits dans le corps humain accidentellement, par le fait du travail [127].

Les dérivés benzimidazoliques sont des composés hétérocycliques qui ont reçu une attention considérable du fait de leurs applications dans divers domaines tel que la médecine. En effet, il a été montré que certains dérivés benzimidazoliques possèdent divers activités biologique tel que : antioxydant [3], antifongique [5], anti-tumoral [7], anti-inflammatoire [9] et antimicrobien [11].

Des études biologiques réalisées sur des complexes contenant le benzimidazole comme ligand, montrent que la complexation peut consolider les propriétés biologiques du ligand, tel que le (1*H*-benzimidazol-2-yl)diazényl)propanedinitrile et le (1*H*-benzimidazol-2-yl)diazénylcyano éthyl acétate par exemple, dont leurs complexes avec le Cu(II), Ni(II), Ag(I) montrent une activité antimicrobienne plus remarquable [128].

L'étude que nous présenterons dans ce qui suit concerne l'évaluation de l'effet antimicrobien de quelques complexes précédemment préparés. Les souches utilisées dans cette étude sont: le *Pseudomonas syringae* (bactérie phytopathogène), le *Staphylococcus aureus* (bactérie à gram positif), le *Klebsiella pneumonia* (bactérie à gram négatif) et *Pichia caribbica* (levure). Nous donnerons dans ce qui suit un bref aperçu sur les bactéries utilisées, les antibiotiques ainsi que les techniques d'évaluation de la sensibilité microbienne aux antibiotiques.

### III.2.2 Les microbes :

Notre corps abrite une communauté complexe de milliards de microbes, surtout des bactéries, mais aussi des virus, levures et protozoaires, qui ensemble sont dix fois plus nombreux que nos cellules. Dans des conditions normales, cette population vit en équilibre avec l'organisme et joue plusieurs rôles physiologiques importants pour notre santé : ainsi des souris sans bactéries intestinales vivent-elles nettement moins longtemps que les souris

[127] Bayrak, H.; Demirbas, A.; Karaoglu, S. A.; Demirbas, N., *Eur. J. Med. Chem.*, **2009**, *44*, 1057.

[128] Yellajyosula, Y. L. N.; Durga G.; Jha, A., *Med. Chem. Res.*, **2013**, *22*, 2266.

normales. À l'inverse, certains de ces microbes peuvent se multiplier et cette prolifération sélective a souvent des effets néfastes pour la santé.

Le microbiome est généralement défini comme l'ensemble des micro-organismes vivant à la surface et à l'intérieur du corps. Si le microbiome est l'ensemble de cette flore, le microbiote est restreint à la flore d'un organe. L'existence d'une flore intestinale est connue depuis le XIXe siècle. L'importance de ce microbiote sur la santé, ici surtout des bactéries intestinales *Lactobacillus* et *Bifidobacterium*, a été proposée il y a plus de cent ans par le biologiste franco-russe Élie Metchnikov (1845-1916), un des deux lauréats du prix Nobel de physiologie ou médecine en 1908, qui passa plusieurs de ses années les plus productives à l'Institut Pasteur à Paris. Bien que la conclusion de Metchnikov n'ait alors pas été étayée par l'expérience, elle se vérifie de nos jours et donne au microbiome une place importante dans la physiopathologie de l'organisme humain [118].

### III.2.3 Les Antibiotiques

Un antibiotique (du grec anti : «contre», et bios : «la vie») est une substance naturelle ou synthétique qui détruit ou bloque la croissance des bactéries. Dans le premier cas, on parle d'antibiotique bactéricide et dans le second cas d'antibiotique bactériostatique. Les antimicrobiens agissent selon plusieurs mécanismes d'action. Leurs actions sont en fonction de leurs structures chimiques et des germes sur lesquelles ils sont appliqués. Ils sont classés selon qu'ils [129]

- Soient inhibiteurs spécifiques d'une *trans*-peptidase à formation du peptide glucane sur la paroi bactérienne.
- Provoquent l'arrêt de la synthèse des protéines.
- Altèrent la membrane cytoplasmique et provoquent de la perméabilité.

D'autres agissent comme antagonistes en substituant le substrat.

### III.2.4 Méthodologies, composés testés et souches microbiennes utilisés pour l'évaluation de l'activité antimicrobienne :

#### III.2.4.1 Souches utilisées :

---

[129] Deval, J.; Soussi, C. J., Antibiothéra 2<sup>ème</sup> éd., Paris. 1980, 176, 11.

#### III.2.4.1.1 *Pseudomonas syringae*:

C'est une bactérie du genre *Pseudomonas* qui est capable de se multiplier sur des milieux variés. *Pseudomonas syringae* est une souche dite «opportuniste». Elle infecte les plantes déjà affaiblies par la pollution ou de mauvaises conditions de plantation.

#### III.2.4.1.2 *Staphylococcus aureus*:

Le staphylocoque est l'une des bactéries les plus fréquemment rencontrées à l'état naturel. Elle est présente sur la peau chez 20 à 30% des individus. Les germes peuvent être localisés à plusieurs endroits du corps : comme le nez, le pharynx, le pharynx, le périnée, et en plus faible quantité dans le tube digestif. Le staphylococcus aureus (staphylocoque doré) est, parmi les différents types de staphylocoques, celui qui a le plus grand pouvoir pathogène: il est à l'origine de différents types d'infections, plus ou moins sévères. Ce pouvoir pathogène tient à l'élaboration par la bactérie de différentes substances à effets nécrotiques, au niveau de la peau, ou toxiques.

#### III.2.4.1.3 *Klebsiella pneumonia*:

Elle est naturellement présente au niveau de certains organes comme le tube digestif ou les poumons, mais son action est généralement bien contrôlée par le corps, d'où l'absence d'infection. Cette bactérie peut toutefois devenir « agressive » dans certaines conditions, notamment lorsque l'organisme est immunodéprimé, c'est-à-dire quand les défenses immunitaires sont diminuées. Elle peut ainsi être responsable d'angines, d'infections pulmonaires, parfois d'infections urinaires ou d'infections plus généralisées.

#### III.2.4.1.4 *Pichia caribbica*:

C'est un genre de levures fréquemment rencontré qui forme un large groupe d'espèces possédant différentes caractéristiques physiologiques. Il devient pathogène et provoque parfois des mycoses (*candidiase* ou *candidose*) chez l'être humain et autres animaux. Les candidats se présentent toujours comme des petites levures de forme rondes ou ovalaires de 2 à 4 microns, bourgeonnantes et souvent accompagnées de filaments mycéliens ou pseudo-mycéliens. L'espèce de *candida* utilisée dans cette étude est : *Pichia caribbica*.

### III.2.4.2 Méthodologies utilisées pour l'évaluation de l'activité antimicrobienne :

L'examen des données bibliographiques montre l'existence de diverses méthodologies pour mettre en évidence l'activité antimicrobienne. L'insolubilité de certains composés dans

l'eau et d'une manière générale dans les milieux aqueux largement utilisés en microbiologie, est une explication de la variété des techniques.

Les différents protocoles peuvent ainsi être classés :

- La méthode par absorption, où la suspension bactérienne est directement inoculée sur les échantillons à tester.
- La méthode par transfert, où la suspension est déposée à la surface d'un milieu gélosé et les bactéries sont ensuite transférées sur l'échantillon à tester ;
- La méthode par impression, où la suspension bactérienne est placée sur un filtre et imprimée sur l'échantillon à tester.

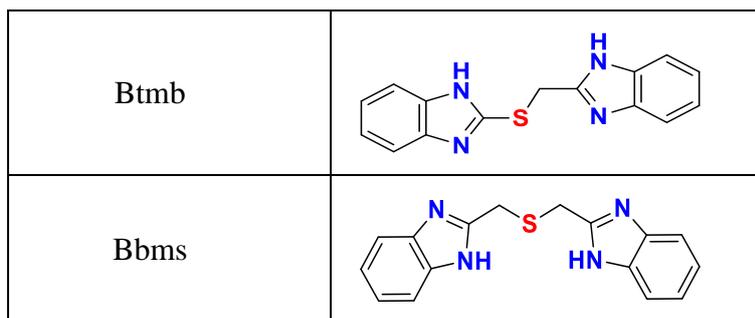
### III.2.4.3 Test antimicrobienne :

#### III.2.4.3.1 : Composés à tester :

Les produits à tester sont rapportés dans le tableau suivant :

**Tableau III.6** : composés à tester

Composé	Structure
{Co(bbms)Cl <sub>2</sub> } (A1)	
{Zn(bbms)Cl <sub>2</sub> } (A2)	
{Co(btmb)Cl <sub>2</sub> } (B1)	
{Zn(btmb)Cl <sub>2</sub> } (B2)	



### III.2.4.3.2 Préparation des suspensions de micro-organismes et ensemencement :

L'évaluation antimicrobienne *in vitro* des complexes préparés **A1**, **A2**, **B1** et **B2**, a été réalisée sur les souches microbiennes : *Staphylococcus aureus*: Sa (ATCC-25923), *Klebsiella pneumonia* Kp (ATCC-700603), *Pseudomonas syringae* Ps (Kc 311253) et *Pichia caribbica* Pc (Kc 977491) comme levure. Les deux ligands **bbms** et **btmb** ont été utilisés pour comparaison. Une tablette solide des composés testés a été utilisée dans cette étude et elle a été préparée comme suit: Le composé à tester (1 mg) est mélangé avec l'adsorbant sec (environ 100 mg de peptone), puis l'ensemble est très finement broyé dans un mortier en porcelaine. Le mélange adsorbant-produit est placé dans un moule de compression d'un diamètre de 6 mm puis soumis à une pression de 1.5 tonne à l'aide d'un piston mobile. Les pastilles solides obtenues de diamètre de 6 mm et d'épaisseur environ de 0.5 mm sont utilisées après 60 min.

Les cellules microbiennes ont été ensemencées sur la surface des milieux de cultures, préparés ultérieurement dans des boîtes de Pétri (milieu Mueller–Hinton pour bactérie et YPG pour levure). Les pastilles solides sont prélevées à l'aide d'une pince stérile puis déposées sur la surface des différents milieux, préalablement ensemencés avec une suspension microbienne. Les boîtes sont laissées pour incubation à 37°C et 30°C pendant 24 h pour les bactéries et la levure respectivement. Le diamètre de la zone d'inhibition formée est mesuré, puis exprimé en mm. Pour comparaison le benzylpenicilline sodique (1 mg), adsorbé sur 100 mg de peptone, a été utilisé comme référence (figure III.9).

L'ensemble des résultats de cette étude sont rassemblés dans le tableau III.7.



**Figure III.9** : Illustration de la méthode de diffusion sur disque de pastilles hydrosolubles.

### III.2.5 Résultats et discussion :

Une lecture sommaire du tableau III.7 montre que les complexes testés **A1**, **A2**, **B1** et **B2** présentent pour la plupart une activité antimicrobienne remarquable envers les souches *Pseudomonas syringae*, *Staphylococcus aureus* et *Pichia caribbica*, cependant aucune activité n'est observée envers la souche *klebsiella pneumonia*.

En outre, la comparaison de l'activité antimicrobienne des complexes et leurs ligands correspondants montrent que la présence de métal dans le squelette molécule augmente l'activité antimicrobienne envers : *P. syringae*, *S. aureus* et *P. caribbica*. Cependant, la nature du métal ou le type de ligand n'ont pas d'effet significatif sur les diamètres des zones d'inhibition.

**Tableau III.7:** Activité microbienne *in vitro* des ligands bbms, btmb et leurs complexes de Zinc et de Cobalt:

Zones d'inhibition en mm				
	<i>Ps</i>	<i>Sa</i>	<i>Kp</i>	<i>Pc</i>
{Co(bbms)Cl <sub>2</sub> } (A1)	16	27	0	25
{Zn(bbms)Cl <sub>2</sub> } (A2)	15	30	0	18
{Co(btmb)Cl <sub>2</sub> } (B1)	20	27	0	22
{Zn(btmb)Cl <sub>2</sub> } (B2)	22	15	0	0
btmb	12	0	0	0
bbms	12	0	0	0
Benzylpenicilline sodique	0	50	0	6

*Ps*: *Pseudomonas syringae*; *Sa*: *Staphylococcus aureus*; *Kp*: *Klebsiella pneumonia*; *Pc*: *Pichia caribbica*.



# **Conclusion générale**

Au cours de ce travail de recherche, la formation de nouveaux complexes de coordination par auto-assemblage a été envisagée et réalisée. L'obtention de ces complexes est assurée par l'établissement de liaisons de coordination entre les ligands hétérocycliques n-donneurs et les ions métalliques de transition 3d<sup>n</sup>.

Concernant la partie synthèse des ligands, nous avons présenté la préparation des hétérocycles azotés n-donneurs suivants : le bis ((1H-benzo[d]imidazol-2-yl) méthyl) sulfane (**bbms**), le 2-((1H-benzo[d]imidazol-2-ylthio))-1H benzo[d]imidazole (**btmb**), le 1-benzyl-2-méthyl-1H-imidazole (**bmi**), et le 2-((benzo[d]thiazol-2-ylthio) méthyl) 1Hbenzo[d]imidazole (**btmbt**). Nous avons également décrit, les méthodes de préparation des complexes obtenus à partir de ces ligands avec les sels métalliques (1 : 1 pour les complexes comportant les ligands **bbms** et **btmb** et 1 : 2 pour les complexes comportant les ligands **bmi** et **btmbt**).

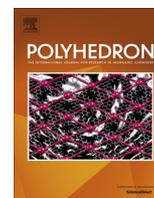
Les ligands préparés sont caractérisés par spectroscopie Infrarouge, UV-visible et par résonance magnétique nucléaire. La diffraction des rayons X sur monocristal a été utilisée pour déterminer la structure de ces complexes de coordination, qui présentent une géométrie tétraédrique. Les structures sont stabilisées par des liaisons hydrogène et des interactions de type C-H... $\pi$  et  $\pi$ - $\pi$  stacking.

Lors de ce travail, nous avons évalué l'effet inhibiteur de la corrosion de l'acier par une solution d'acide sulfurique (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0.5M), d'une série de complexes de coordination à base de benzimidazole et imidazole. Ce travail a démontré l'effet inhibiteur de la corrosion de ces complexes de coordination avec une efficacité allant de 57.56 à 91.30%. Cette étude a également révélé que le {Co(btmb)Cl<sub>2</sub>} **B1** est l'inhibiteur le plus efficace (E% = 91.3 %).

Afin de valoriser ce travail, nous avons étudié le pouvoir antimicrobien de quelques complexes précédemment préparés. Les résultats préliminaires qui ont été obtenus montrent clairement les propriétés bactéricides de certains complexes vis-à-vis de quelques souches bactériennes utilisées, telles que le *Pseudomonas Syringae*, *Staphylococcus aureus* et *Pichia caribbica*.

En perspective nous envisageons d'une part d'élargir notre étude à la préparation de nouveaux complexes de coordination en utilisant des terres rares et d'autres ligands soufrés et azotés. D'autre part, nous comptons approfondir notre investigation sur l'activité biologique de ces complexes de coordination.





# Synthesis, X-ray structure, theoretical investigation, corrosion inhibition and antimicrobial activity of benzimidazole thioether and their metal complexes



Mehdi Bouchouit<sup>a</sup>, Mohamed Elhadi Said<sup>a</sup>, Mounira Kara Ali<sup>b</sup>, Sofiane Bouacida<sup>a,c</sup>, Hocine Merazig<sup>a</sup>, Noredine Kacem Chaouche<sup>b</sup>, Aissa Chibani<sup>a</sup>, Bachir Zouchoune<sup>a,c</sup>, Ali Belfaitah<sup>d</sup>, Abdelmalek Bouraiou<sup>a,\*</sup>

<sup>a</sup>Unité de Recherche de Chimie de l'Environnement et Moléculaire Structurale, Université des Frères Mentouri, Constantine 25000, Algeria

<sup>b</sup>Laboratoire de Mycologie, de Biotechnologie et de l'Activité Microbienne, Université des Frères Mentouri, Constantine 25000, Algeria

<sup>c</sup>Département des sciences de la matière, Université Oum El Bouaghi, 04000 Oum El Bouaghi, Algeria

<sup>d</sup>Laboratoire des Produits Naturels d'Origine Végétale et de Synthèse Organique, Université des Frères Mentouri, Constantine 25000, Algeria

## ARTICLE INFO

### Article history:

Received 28 June 2016

Accepted 24 August 2016

Available online 3 September 2016

### Keywords:

Benzimidazole complexes

X-ray determination structure

Corrosion inhibition

Antimicrobial activity

Electronic structure

## ABSTRACT

Synthesis, characterization, corrosion inhibition as well as antimicrobial activity of the coordination compounds  $\{Co(bbms)Cl_2\}$ ,  $\{Zn(bbms)Cl_2\}$ ,  $\{Co(btmb)Cl_2\}$  and  $\{Zn(btmb)Cl_2\}$  containing benzimidazole thioether have been described.  $Co(bbms)$  and  $Zn(bbms)$  as well as  $Co(btmb)$  and  $Zn(btmb)$  are isostructural with space group  $Pbca$  and  $P21$  respectively.

The coordination polyhedron around the metal center for all complexes may be described as a quasi-regular tetragonal geometry. The corrosion inhibition study of these complexes for steel in 0.5 M  $H_2SO_4$  medium has been investigated using potentiodynamic polarization and EIS techniques. These later show the corrosion inhibition ability of the prepared complexes for steel in acid medium. A new procedure has been developed for antimicrobial assay using a solid tablet of the corresponding complexes. These later show moderate to significant antimicrobial activities against: *Pseudomonas syringae*, *Staphylococcus aureus* and *Pichia caribbica*. DFT/BP86 calculations have been carried out on the neutral complexes and on the monoanionic of (1) and (3) forms of singlet and triplet species. The optimized structures reproduce those observed experimentally, while the reduced ones undergo remarkable geometrical parameters variations.

© 2016 Elsevier Ltd. All rights reserved.

## 1. Introduction

Benzimidazole derivatives are reported to be physiologically and pharmacologically active and have shown different biological activities such as antioxidant [1], antifungal [2], anthelmintic [3], antitumoral [4], anti-inflammatory [5] and antimicrobial [6,7]. Furthermore, benzimidazole derivatives can be also used as epoxy resin curing agents, catalysts, and metallic surface treatment agents [8,9].

The ability of benzimidazole derivatives to form stable complexes with metal ions, had given a place to a variety of metal–ligand coordination modes. Their reactions with metal salts have played a significant role in the development of coordination chemistry [10–12]. Several research teams have examined the

coordination behavior of benzimidazole derivatives towards transition metal ions [13,14] and others studies have explored the biological activity of coordination compounds containing benzimidazole entity [15–17].

In other hand, benzimidazole derivatives are effective corrosion inhibitors for many metals. The efficiency of these heterocyclic derivatives is due to the presence of high-electron-density zone. These molecules types form an adsorbed protective film on the metal surface, which leads to isolating the metal surface from the corrosive environment [18–20].

In this study, we report the synthesis of four benzazole thioether metal complex namely  $\{Co(bbms)Cl_2\}$  (1),  $\{Zn(bbms)Cl_2\}$  (2),  $\{Co(btmb)Cl_2\}$  (3) and  $\{Zn(btmb)Cl_2\}$  (4) and their application for the first time as corrosion inhibitors on mild steel in 0.5 M  $H_2SO_4$ . The crystal structures of all compounds are extensively discussed and their corrosion inhibition activities are examined using electrochemical impedance spectroscopy (EIS) and Tafel

\* Corresponding author. Fax: +213 031 903 558.

E-mail address: [bouraiou.abdelmalek@yahoo.fr](mailto:bouraiou.abdelmalek@yahoo.fr) (A. Bouraiou).

polarization. The antimicrobial activities of the prepared compounds will be also evaluated.

In addition, in this study we endeavor to give an accurate description of the electronic structure and the molecular bonding on a series of neutral and reduced complexes by means of density functional theory (DFT/BP86) calculations (see Section 2.7), which is already established to be valuable tool in determining the electronic structures, the geometrical parameters, bonding analysis and other properties from previous theoretical works of mono-metallic complexes [21–26], and reproducing efficiently the experimental structures.

## 2. Experimental

### 2.1. General considerations

All chemicals reagents and solvents were of analytical grade and were used as received.  $^1\text{H}$  NMR and  $^{13}\text{C}$  NMR spectra were recorded on Brüker Avance DPX250 spectrometers. The melting point was determined using an Electrothermal IA9100 digital melting point apparatus. UV spectra were recorded on UV/VIS Spectrophotometer Optizen 1220; IR spectra were recorded on Shimadzu FT/IR-8201 PC spectrophotometer.

### 2.2. Synthesis of ligands

#### 2.2.1. The bis((1H-benzo[d]imidazol-2-yl)methyl)sulfane: ligand (bbms)

The bis((1H-benzo[d]imidazol-2-yl)methyl)sulfane (bbms) was prepared according to modified literature methods [27], by using a mixture of 2-mercaptomethylbenzimidazole (164.2 mg, 1 mmol) and 2-chloromethylbenzimidazole (166.6 mg, 1 mmol) in MeOH and in presence of MeONa (81 mg, 1.5 mmol). The cooled precipitates were collected by filtration. Yield 67%; Yellow solid; m.p. 240 °C (m.p. 221 °C [28]); IR spectrum (KBr,  $\nu$   $\text{cm}^{-1}$ ): 3409, 2781, 2360, 1635, 1535, 1442, 1272, 1157, 1026, 856, 735;  $^1\text{H}$  NMR (250.13 MHz, DMSO-*d*6)  $\delta$ : 12.59 (s, 2H), 7.56–7.53 (m, 4H), 7.20–7.16 (m, 4H), 4.08 (s, 4H);  $^{13}\text{C}$  NMR (62.9 MHz, DMSO-*d*6)  $\delta$ : 151.8, 138.8, 121.8, 114.9, 28.8.

#### 2.2.2. The 2-((1H-benzo[d]imidazol-2-yl)methylthio)-1H-benzo[d]imidazole: ligand (btmb)

The 2-((1H-benzo[d]imidazol-2-yl)methylthio)-1H-benzo[d]imidazole (btmb) was prepared according to literature methods [29], by using a mixture of 2-mercaptobenzimidazole (150.2 mg, 1 mmol) and 2-chloromethylbenzimidazole (166.6 mg, 1 mmol) in MeOH and in presence of MeONa (81 mg, 1.5 mmol). A yellow precipitate was formed, filtered and washed with methanol. Yield 77%; Yellow solid; m.p. >250 °C (m.p. 250–257 °C [29]); IR spectrum (KBr,  $\nu$   $\text{cm}^{-1}$ ): 3429, 2781, 1616, 1500, 1535, 1411, 1357, 1272, 1222, 856, 744;  $^1\text{H}$  NMR (250.13 MHz, DMSO-*d*6)  $\delta$ : 7.55–7.46 (m, 4H), 7.20–7.11 (m, 4H), 4.78 (s, 2H);  $^{13}\text{C}$  NMR (62.9 MHz, DMSO-*d*6)  $\delta$ : 152.9, 149.3, 140.7, 139.5, 125.3, 122.2, 116.5, 114.5, 32.5.

### 2.3. Synthesis of complexes

#### 2.3.1. Synthesis of complex $\{\text{Co}(\text{bbms})\text{Cl}_2\}$ (1)

$\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (1 mmol) were added with stirring to a solution of bbms (1 mmol) in 8 mL of MeOH. The mixture was stirred for 18 h. The blue precipitate **1** that formed was filtered and dried in vacuo. Yield = 84%; m.p. = 285–288 °C; IR spectrum (KBr,  $\nu$   $\text{cm}^{-1}$ ): 3444, 2356, 1631, 1527, 1450, 1388, 1272, 1145, 1122, 1037, 744; UV–Vis (chloroform,  $\lambda$  (nm)): 220, 248, 276; Suitable crystals

for X-ray diffraction of **1** were obtained from cold dimethylformamide solution.

#### 2.3.2. Synthesis of complex $\{\text{Zn}(\text{bbms})\text{Cl}_2\}$ (2)

The synthetic procedure of **2** was similar to that for **1**, except that  $\text{ZnCl}_2$  (1 mmol) was used instead of cobalt chloride. The yellow solid **2** was obtained in 79% yield. m.p. = 285 °C;  $^1\text{H}$  NMR (250 MHz, DMSO-*d*6)  $\delta$ : 13.72 (s, 2H), 8.32 (s, 2H), 6.9 (s, 2H), 7.43–7.40 (m, 4H), 4.07 (s, 4H);  $^{13}\text{C}$  NMR (62.9 MHz, DMSO-*d*6)  $\delta$ : 151.75, 139.1, 132.96, 124.34, 123.39, 118.28, 112.59, 25.13; IR spectrum (KBr,  $\nu$   $\text{cm}^{-1}$ ): 3436, 3174, 3136, 2773, 2360, 1608, 1527, 1454, 1415, 1276, 1153, 752; UV–Vis (chloroform,  $\lambda$  (nm)): 224, 246, 276; Suitable crystals for X-ray diffraction of **2** were obtained from cold dimethylformamide solution.

#### 2.3.3. Synthesis of complex $\{\text{Co}(\text{btmb})\text{Cl}_2\}$ (3)

The synthetic procedure of **3** was similar to that for **1**, except that btmb (1 mmol) was used instead of bbms. The blue solid **3** in 81% yield was obtained. m.p. >300 °C; IR spectrum (KBr,  $\nu$   $\text{cm}^{-1}$ ): 3444, 2985, 2360, 1624, 1415, 1276, 1222, 1149, 1056, 1013, 752. UV–Vis (chloroform,  $\lambda$  (nm)): 226, 250, 286; Suitable crystals for X-ray diffraction of **3** were obtained from cold dimethylformamide solution.

#### 2.3.4. Synthesis of complex $\{\text{Zn}(\text{btmb})\text{Cl}_2\}$ (4)

The synthetic procedure of **4** was similar to that for **1**, except that btmb (1 mmol)  $\text{ZnCl}_2$  (1 mmol) were used instead of bbms and  $\text{CoCl}_2$ , respectively. The yellow solid **4** in 80% yield was obtained. m.p. >300 °C;  $^1\text{H}$  NMR (250.13 MHz, DMSO-*d*6)  $\delta$ : 7.91 (s, 4H), 7.39–7.33 (s, 4H), 4.88 (s, 2H); IR spectrum (KBr,  $\nu$   $\text{cm}^{-1}$ ): 3456, 2333, 1624, 1535, 1419, 1276, 1226, 1153, 1056, 991, 910, 748. UV–Vis (chloroform,  $\lambda$  (nm)): 228, 282; Suitable crystals for X-ray diffraction of **4** were obtained from cold dimethylformamide solution.

### 2.4. X-ray crystallography

The crystal was coated with Paratone oil and mounted on loops for data collection. X-ray data were collected with a Bruker Apex II CCD area detector diffractometer with a graphite-monochromated Mo K $\alpha$  radiation source (0.71073 Å) at 298 K. The reported structure was solved by direct methods with SIR2002 [30] to locate all the non-H atoms which were refined anisotropically with SHELXL [31] using full-matrix least-squares on  $F^2$  procedure from within the WINGX [32] suite of software used to prepare material for publication.

All absorption corrections were performed with the SADABS program [33]. All the H atoms were placed in the calculated positions and constrained to ride on their parent atoms. The DIAMOND package and ORTEP-3 for Windows programs were used for generating figures of structures [34,35]. Crystal data, structure refinement parameters, some intra and intermolecular interactions hydrogen bonds, C–H $\cdots$  $\pi$  and  $\pi$ – $\pi$  stacking for compound **1–4** are listed in Tables 1–3.

### 2.5. Corrosion inhibition measurements

#### 2.5.1. Preparation of solutions

The acid solution of 0.5 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  was prepared by dilution of analytical grad 97–98% with distilled water. The concentration of the inhibitors employed was  $5 \times 10^{-3}$  M.

#### 2.5.2. Steel specimen

For galvanostatic and potentiodynamic polarization measurements were performed using a cylindrical working electrode embedded with epoxy steel resin with an exposed surface area of

**Table 1**  
Crystallographic data and refinement parameters for **1–4**.

	{Co(bbms)Cl <sub>2</sub> } ( <b>1</b> )	{Zn(bbms)Cl <sub>2</sub> } ( <b>2</b> )	{Co(btmb)Cl <sub>2</sub> } ( <b>3</b> )	{Zn(btmb)Cl <sub>2</sub> } ( <b>4</b> )
Formula	C <sub>16</sub> H <sub>14</sub> N <sub>4</sub> SCl <sub>2</sub> Co	C <sub>16</sub> H <sub>14</sub> N <sub>4</sub> SCl <sub>2</sub> Zn	C <sub>15</sub> H <sub>12</sub> N <sub>4</sub> SCl <sub>2</sub> Co	C <sub>15</sub> H <sub>12</sub> N <sub>4</sub> SCl <sub>2</sub> Zn
Formula weight	424.2	430.64	410.18	416.64
Crystal habit, color	prism, blue	needle, colorless	prism, blue	block, colorless
Crystal system	orthorhombic	orthorhombic	monoclinic	monoclinic
Space group	<i>Pbca</i>	<i>Pbca</i>	<i>P2<sub>1</sub></i>	<i>P2<sub>1</sub></i>
<i>a</i> (Å)	14.0899(7)	14.1241(3)	8.1661(16)	8.2890(5)
<i>b</i> (Å)	15.1625(6)	15.1797(3)	13.762(3)	13.8148(8)
<i>c</i> (Å)	15.8182(7)	15.8011(3)	14.614(3)	14.6318(9)
$\alpha$ (°)	90	90	90	90
$\beta$ (°)	90	90	92.468(12)	92.058(4)
$\gamma$ (°)	90	90	90	90
<i>V</i> (Å <sup>3</sup> )	3379.4(3)	3387.75(12)	1640.9(6)	1674.42(17)
<i>Z</i> , <i>Z'</i>	8, 8	8, 8	2, 4	2, 4
<i>D</i> <sub>calc</sub> (g cm <sup>-3</sup> )	1.668	1.689	1.661	1.653
Absorption coefficient (mm <sup>-1</sup> )	1.46	1.894	1.501	1.913
<i>F</i> (000)	1720	1744	828	840
Crystal size (mm)	0.09 × 0.14 × 0.15	0.03 × 0.04 × 0.13	0.11 × 0.15 × 0.19	0.09 × 0.11 × 0.14
$\theta$ range for data collection (°)	2.36–25.04	2.58–27.71	2.79–31.06	2.46–26.37
Reflections collected	20250	16920	17080	13897
Independent reflections	4031	3956	8836	6479
<i>R</i> <sub>int</sub>	0.0512	0.0302	0.0428	0.0403
Reflections with $ I  \geq 2\sigma(I)$	2873	3060	7210	5128
Number of parameters	217	217	423	409
Goodness-of-fit (GOF) on <i>F</i> <sup>2</sup>	1.141	1.041	0.981	1.077
Final <i>R</i> indices [ $ I  \geq 2\sigma(I)$ ]	0.0514	0.0318	0.0382	0.0722
<i>R</i> indices [all data]	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0.0907, <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0.1027	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0.0471, <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0.0777	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0.0539, <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0.0835	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0.0911, <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0.1913
Largest difference peak and hole (Å <sup>-3</sup> )	0.658, -0.849	0.402, -0.327	0.606, -0.337	1.821, -0.817
Flack's parameter	–	–	0.017(11)	0.12(2)
CCDC deposition no.	CCDC 1432478	CCDC 1432480	CCDC 1432479	CCDC 1432481

**Table 2**  
Distances (Å) and angles (°) of hydrogen bond for **1, 2, 3** and **4**.

D–H...A	<i>d</i> (D–H)	<i>d</i> (H...A)	<i>d</i> (D–A)	D–H–A	Symmetry
<b>Compound 1</b>					
N(3)–H(3N)...Cl(1)	0.86	2.78	3.527(5)	146	<i>x</i> , 1/2 – <i>y</i> , –1/2 + <i>z</i>
N(4)–H(4N)...Cl(2)	0.86	2.37	3.204(5)	163	1 – <i>x</i> , –1/2 + <i>y</i> , 3/2 – <i>z</i>
C(10)–H(10)...Cl(2)	0.93	2.76	3.506(5)	138	<i>x</i> , <i>y</i> , <i>z</i>
C(16)–H(11a)...S(1)	0.97	2.86	3.654(5)	139	–1 + <i>x</i> , <i>y</i> , <i>z</i>
<b>Compound 2</b>					
N(3)–H(3N)...Cl(2)	0.86	2.37	3.204(2)	163	2 – <i>x</i> , –1/2 + <i>y</i> , 3/2 – <i>z</i>
N(4)–H(4N)...Cl(1)	0.86	2.77	3.523(1)	147	<i>x</i> , 1/2 – <i>y</i> , –1/2 + <i>z</i>
C(3)–H(3)...Cl(2)	0.93	2.74	3.492(3)	138	<i>x</i> , <i>y</i> , <i>z</i>
<b>Compound 3</b>					
N(4a)–H(4aN)...Cl(1b)	0.86	2.63	3.280(3)	133	– <i>x</i> , –1/2 + <i>y</i> , 1 – <i>z</i>
N(3b)–H(3bN)...Cl(2a)	0.86	2.37	3.211(3)	164	– <i>x</i> , 1/2 + <i>y</i> , 2 – <i>z</i>
N(3a)–H(3aN)...Cl(1b)	0.86	2.81	3.372(3)	125	<i>x</i> , –1 + <i>y</i> , <i>z</i>
N(4a)–H(4aN)...Cl(2b)	0.86	2.82	3.281(3)	115	1 + <i>x</i> , –1 + <i>y</i> , <i>z</i>
N(4b)–H(4bN)...Cl(1a)	0.86	2.45	3.238(3)	152	– <i>x</i> , –1/2 + <i>y</i> , 1 – <i>z</i>
<b>Compound 4</b>					
N(4a)–H(4aN)...Cl(1b)	0.86	2.48	3.266(8)	152	<i>x</i> , <i>y</i> , <i>z</i>
N(4b)–H(4bN)...Cl(1a)	0.86	2.81	3.388(9)	126	<i>x</i> , <i>y</i> , <i>z</i>
N(3b)–H(3bN)...Cl(1a)	0.86	2.62	3.283(8)	135	1 – <i>x</i> , 1/2 + <i>y</i> , 2 – <i>z</i>
N(3a)–H(3aN)...Cl(2b)	0.86	2.39	3.220(8)	163	1 – <i>x</i> , –1/2 + <i>y</i> , 1 – <i>z</i>

0.64 cm<sup>2</sup>. The chemical elements content of the working electrode was determined using Philips Analytical MagiX-PRO X-ray Fluorescence Spectrometer (XRF) with the PW2540 vrc sample changer and SuperQ analytical software package. The relative percentage of the elements content is: Al (0.919%), Si (0.351%), P (0.023%), S (0.048%), Mn (0.524%), Cu (0.938), Fe (97.197%). Before measurement, the working electrode was abraded with different emery paper, from a coarse grade 400 and proceeding in steps to fine grade 2000, degreased with ethanol, rinsed several times with distilled water, then dried.

The electrochemical measurements were carried out in a conventional cylindrical glass cell equipped with a three-electrode

system that consisted of a working electrode, a platinum counter electrode and a saturated calomel electrode (SCE) as the reference electrode. Polarization and impedance measurements were performed using a potentiostat/galvanostat/ZRA «GAMRY-Reference 3000». The electrochemical cell was kept for 30 min to stabilize the steady-state potential before the EIS and potentiodynamic polarization measurements were started. The polarization measurements were performed using a scan rate of 1 mV s<sup>-1</sup> in the potential range of –800 to –200 mV. Electrochemical impedance spectroscopy (EIS) were performed at open circuit potential (*E*<sub>corr</sub>) over a frequency range of 10 kHz–10 mHz with AC signals of 10 mV peak-to-peak amplitude at the open circuit potential. Various

**Table 3**Intermolecular and intramolecular interactions C–H...Cg (C–H... $\pi$ , Å, °) operating in the crystal structure of **1**, **2**, **3** and **4** (Å, °).

C–H...Cg	d(C–H)	d(H...Cg)	d(C–Cg)	C–H–Cg	Symmetry
<b>Compound 1</b>					
C(12)–H(12)...Cg1 (N(1)/C(1)/N(3)/C(7)/C(2))	0.93	2.96	3.660(6)	133	–1/2 + x, y, 3/2 – z
<b>Compound 2</b>					
C(5)–H(5)...Cg2 (N(2)/C(8)/N(4)/C(14)/C(9))	0.93	2.97	3.671(3)	133	1/2 + x, y, 3/2 – z
<b>Compound 3</b>					
– C(5b)–H(52)...Cg3 (N(2a)/C(8a)/N(4a)/C(14a)/C(9a))	0.93	2.97	3.332(4)	105	–1 + x, y, z
– C(151)–H(91b)...Cg4 (C(2a)/C(3a)/C(4a)/C(5a)/C(6a)/C(7a))	0.97	2.62	3.346(7)	132	–1 + x, 1 + y, z
– C(171)–H(92a)...Cg5 (C(9b)/C(10b)/C(11b)/C(12b)/C(13b)/C(14b))	0.97	2.94	3.644(7)	130	1 + x, –1 + y, z
– C(152)–H(91d)...Cg4 (C(2a)/C(3a)/C(4a)/C(5a)/C(6a)/C(7a))	0.97	2.60	3.253(13)	125	x, 1 + y, z
– C(172)–H(92b)...Cg5 (C(9b)/C(10b)/C(11b)/C(12b)/C(13b)/C(14b))	0.97	2.69	3.640(7)	168	x, –1 + y, z
<b>Compound 4</b>					
– C(5a)–H(5a)...Cg6 (N(1b)/C(1b)/N(3b)/C(7b)/C(2b))	0.93	2.90	3.376(15)	113	1 + x, –1 + y, z
– C(15a)–H(15b)...Cg7 (C(9b)/C(10b)/C(11b)/C(12b)/C(13b)/C(14b))	0.97	2.80	3.388(8)	120	1 + x, y, z
– C(15b)–H(15c)...Cg8 (C(9a)/C(10a)/C(11a)/C(12a)/C(13a)/C(14b))	0.97	2.97	3.664(9)	128	–1 + x, y, z

**Table 4**

Selected parameters obtained for neutral and reduced complexes. Experimental bond distances are given in parentheses.

	{Co(bbms)Cl <sub>2</sub> }		{Co(btmb)Cl <sub>2</sub> }		{Zn(bbms)Cl <sub>2</sub> }		{Zn(btmb)Cl <sub>2</sub> }	
	S = 1/2 <b>1</b>	S = 0 <b>1<sup>-</sup>(S)</b>	S = 1 <b>1<sup>-</sup>(T)</b>	S = 1/2 <b>3</b>	S = 0 <b>3<sup>-</sup>(S)</b>	S = 1 <b>3<sup>-</sup>(T)</b>	S = 0 <b>2</b>	S = 0 <b>4</b>
MVE	15	16	16	15	16	16	18	18
$\Delta E$ (kcal mol <sup>-1</sup> )	–	22.4	0.0	–	9.4	0.0	–	–
HOMO–LUMO gap (eV)	–	0.61	–	–	1.06	–	3.18	3.13
Average M–N (Å)	2.042 (2.041)	1.907	2.025	2.028 (2.009)	1.972	2.038	2.146	2.143
Average M–Cl (Å)	2.242 (2.253)	2.273	2.303	2.250 (2.251)	2.294	2.263	2.241	2.171
N–M–N (°)	110 (112)	148	106	112 (112)	164	115	104 (109)	97 (109)
Cl–M–Cl (°)	132 (109)	163	126	128 (109)	94	114	127 (110)	125 (113)
Spin density	0.95	–	2.19	0.95	–	2.08	–	–

corrosion parameters and inhibition efficiency (*IE*%) are listed in Tables 5 and 6.

## 2.6. Antimicrobial activity

The antimicrobial activity the prepared complexes **1–4** were evaluated *in vitro* for their antimicrobial activity against *Staphylococcus aureus*: Sa (ATCC-25923), *Klebsiella pneumoniae* Kp (ATCC-700603), *Pseudomonas syringae* Ps (Kc 311253) and *Pichia caribbica* Pc (Kc 977491) as yeast. The two ligands bbms and bmtb were used for comparison. Solid tablet of the tested compounds were used in this study and are prepared as follow: The tested

compound (1 mg) is added to 100 mg of peptone as adsorbing agent, and then finely ground and mixed in a smooth agate mortar. This mixture is placed in special 6 mm evacuable pellet die, and then compacted under pressure of 1.5 Tons. Solid tablet of 6 mm diameter and a thickness of about 0.5 mm are obtained and are used within 60 min. Microbial cells were swabbed on to nutrient medium (Mueller–Hinton Broth for bacteria and YPG Medium for yeast) in petri plates and the solid tablet containing different compounds were placed onto the agar using sterile forceps. The inoculated petri plates were incubated at 37 °C and 30 °C for 24 h for bacterial and yeast strains, respectively. Finally, the diameters of the inhibition zone around each pellet were measured in

**Table 5**Polarization parameters and *IE*% for steel corrosion in 0.5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> without and with 5 × 10<sup>-3</sup> M of inhibitors **1–4** at 298 K.

	<i>E</i> <sub>corr</sub> (mV)	<i>I</i> <sub>corr</sub> (μA cm <sup>-2</sup> )	<i>ba</i> (mV dec <sup>-1</sup> )	<i>bc</i> (mV dec <sup>-1</sup> )	<i>IE</i> %
Blank	–485	235.1	97.4	135	–
{Co(bbms)Cl <sub>2</sub> } ( <b>1</b> )	–494	31.9	77.9	113.2	86.5
{Zn(bbms)Cl <sub>2</sub> } ( <b>2</b> )	–504	31.0	83.6	107.1	86.7
{Co(btmb)Cl <sub>2</sub> } ( <b>3</b> )	–509	20.1	113.7	119.2	91.3
{Zn(btmb)Cl <sub>2</sub> } ( <b>4</b> )	–504	26.6	98.2	115.8	88.6

**Table 6**Impedance parameters and inhibition efficiency for steel in 0.5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> without and with 5 × 10<sup>-3</sup> M of inhibitors **1–4** at 298 K.

	<i>R</i> <sub>s</sub> (Ω cm <sup>2</sup> )	<i>R</i> <sub>ct</sub> (Ω cm <sup>2</sup> )	<i>n</i>	<i>Y</i> <sub>0</sub> (S <sup>n</sup> cm <sup>-2</sup> Ω <sup>-n</sup> )	<i>C</i> <sub>dl</sub> (μF cm <sup>-2</sup> )	<i>IE</i> %
Blank	2.606	89.55	0.8898	152.2	89.4	–
{Co(bbms)Cl <sub>2</sub> } ( <b>1</b> )	1.430	543.7	0.8038	55.9	23.8	83.5
{Zn(bbms)Cl <sub>2</sub> } ( <b>2</b> )	2.139	554.1	0.7803	130.2	62.1	83.8
{Co(btmb)Cl <sub>2</sub> } ( <b>3</b> )	1.562	798.1	0.8387	46.1	24.42	88.8
{Zn(btmb)Cl <sub>2</sub> } ( <b>4</b> )	1.357	848.7	0.7554	103.0	46.7	89.4

**Table 7**  
In vitro Antibacterial activity of ligands bbms, btmb and complexes 1–4.

	Inhibition zones in mm			
	Ps	Sa	Kp	Pc
{Co(bbms)Cl <sub>2</sub> } (1)	16	27	0	25
{Zn(bbms)Cl <sub>2</sub> } (2)	15	30	0	18
{Co(btmb)Cl <sub>2</sub> } (3)	20	27	0	22
{Zn(btmb)Cl <sub>2</sub> } (4)	22	15	0	0
Btmb	12	0	0	0
Bbms	12	0	0	0
Benzylpenicilline sodique	0	50	0	6

Ps: *Pseudomonas syringae*; Sa: *Staphylococcus aureus*; Kp: *Klebsiella pneumoniae*; Pc: *Pichia caribbica*.

millimeter. For comparison of benzylpenicilline sodique (1 mg), adsorbed on 100 mg of peptone, was used as standard drug. The results of the antimicrobial screening of the prepared compounds are listed in Table 7.

### 2.7. Computational methods

Density functional theory (DFT) calculations were carried out on the studied compounds using the Amsterdam Density Functional (ADF) program version 2014.01 [36], developed by Baerends and co-workers [37–41]. Electron correlation was treated within the local density approximation (LDA) in the Vosko–Wilk–Nusair parametrization [42]. The non-local corrections of Becke and Perdew (BP86) were added to the exchange and correlation energies, respectively [43–46]. The numerical integration procedure applied for the calculations was developed by te Velde et al. [41]. The atom electronic configurations were described by a triple- $\zeta$ Slater-type orbital (STO) basis set for H 1s, C 2s and 2p, N 2s and 2p augmented with a 3d single- $\zeta$  polarization for C and N atoms and with a 2p single- $\zeta$  polarization for H atoms. A triple- $\zeta$  STO basis set was used for the Co and Zn transition metals 3d and 4s, augmented with a single- $\zeta$  4p polarization function for Co and Zn. A frozen-core approximation was used to treat the core shells up to 1s for C, N, 3p for Co and Zn transition metals [37–41]. Full geometry optimizations were carried out using the analytical gradient method implemented by Versluis and Ziegler [47]. Spin-unrestricted calculations were performed for all the open-shell systems. Frequencies calculations [48,49] were performed on all the studied compounds to check that the optimized structures are at local minima. Representation of the molecular structures and molecular orbitals were done using ADF-GUI [36].

## 3. Results and discussion

### 3.1. Synthesis

The bis((1*H*-benzo[d]imidazol-2-yl)methyl)sulfane (bbms) was synthesized following a modified literature procedure starting from 2-chloromethylbenzimidazole and 2-mercaptomethylbenzimidazole [27]. The 2-((1*H*-benzo[d]imidazol-2-yl)methylthio)-1*H*-benzo[d]imidazole (btmb) was prepared according to literature procedure starting from 2-mercaptobenzimidazole and 2-chloromethylbenzimidazole and its structure has been confirmed by spectroscopic methods [29].

The complexes 1–4 have been reported previously in a few papers and their structures were proposed spectroscopically or theoretically in other some cases [50–54]. However, no structural confirmation using crystallographic study had been reported. Thus it was considered of interest, in order to confirm and understand the three dimensional structures of these complexes, to carry out

an X-ray diffraction analysis. In this context, we have adopted the following procedure for their preparation:

The ligands bbms and btmb were stirred in MeOH with MCl<sub>2</sub> (1 equivalent of M = Co, Zn) overnight at room temperature (Scheme 1). The solids metal (II) complexes were filtered off and dried. All complexes are stable in the air, soluble in DMF and DMSO but insoluble in water and other organic solvents. The organic part of complexes 2 and 4 were also confirmed by <sup>1</sup>H and <sup>13</sup>C NMR. Crystals of complexes 1, 2, 3 and 4 were obtained by recrystallization in DMF and the complexes structures are shown in Scheme 1 and Fig. 1a–d.

### 3.2. Crystal structures

All complexes were recrystallized and suitable crystals of 1, 2, 3 and 4 were grown in DMF solution of the corresponding complexes. The X-ray crystallographic analysis confirmed their respective structures and the refined X-ray crystal structures are shown in Figs. 1a–d. Crystal data and structural details of the prepared complexes are presented in Table 1.

#### 3.2.1. Crystal structure of {Co(bbms)Cl<sub>2</sub>} (1) and {Zn(bbms)Cl<sub>2</sub>} (2)

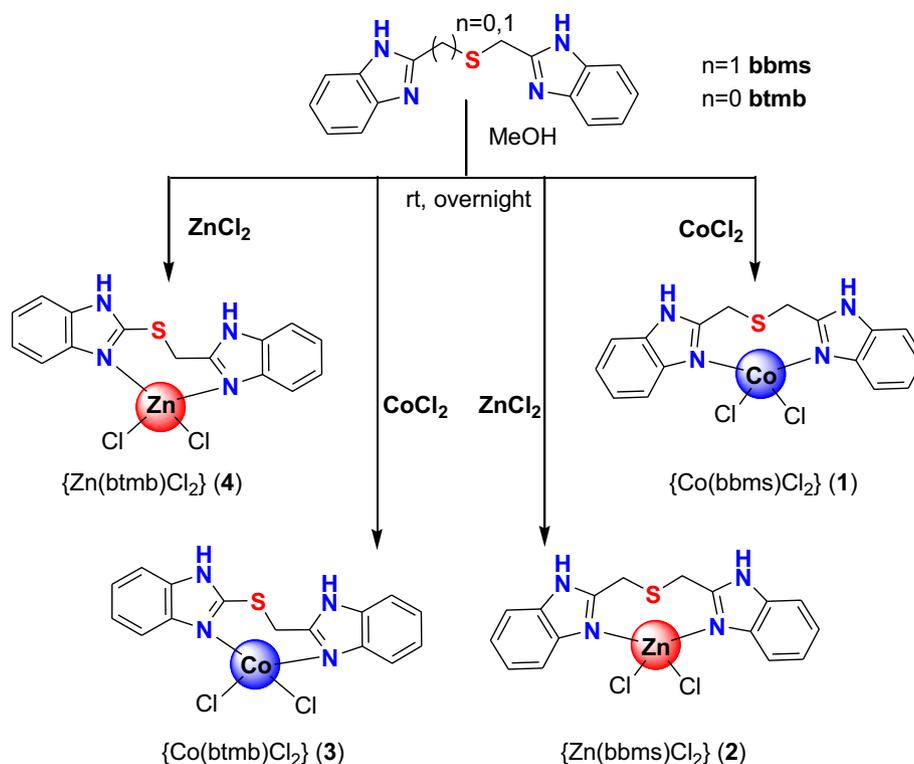
The complex 1 crystallizes in the orthorhombic crystal system (space group Pbca). The compound {Co(bbms)Cl<sub>2</sub>} (1) (Fig. 1a) is a tetra-coordinate metal complex. The complex contains one organic ligand of bis((1*H*-benzo[d]imidazol-2-yl)methyl)sulfane and the cobalt (II) is surrounded by two N-donor atoms and two chloride ligand. The cobalt(II) environment exhibits a quasi-regular tetragonal coordination. The bond distances Co(1)–N(1) and Co(1)–N(2) are 2.046(4) Å and 2.036(4) Å, respectively, while the distance Co(1)–Cl(1) is 2.2525 (16) Å and the distance Co(1)–Cl(2) is 2.2507 (15) Å. Bond angles for N(1)–Co(1)–Cl(1) and for Cl(1)–Co(1)–Cl(2) are 115.66 (12)° and 109.65(6)°, respectively and the bond angle N(1)–Co(1)–N(2) is 109.46 (16) Å (Table 1). The deviation of these values from the ideal 109° corresponding to a perfect tetragonal geometry indicates a distorted tetragonal geometry. Bond lengths and angles are in the expected range [55–57].

In bis((1*H*-benzo[d]imidazol-2-yl)methyl)sulfane ligand, both benzimidazole rings, linked by thiomethyl group, are quasiplanar and form between each other a dihedral angle of 44.74 (11)°.

The crystal packing can be described as alternating double layers along the *b* axis (at *b* = 1/4 and *b* = 3/4) parallel to (010) plane (Fig. 2). These layers are connected with N–H···Cl and C–H···S interactions resulting in the formation of two dimensional networks. Hydrogen bond between amine moieties and chlorine atom form a chain with C<sub>1</sub>(6) graph set motif [58,59]. Additional hydrogen-bonding parameters are listed in Table 2.

The packing is consolidated by slipped  $\pi$ – $\pi$  stacking with centroid to centroid distance of 3.601(3) Å to 3.753(3) Å and a weak intermolecular interaction C(12)–H(12)···Cg (N(1)–C(1)–N(3)–C(7)–C(2)) with a distance of C···Cg is 3.660(6) Å and the C–H···Cg angle of 133° (Table 3). These interactions link the molecule within the layers and also link layers together and reinforcing the cohesion of the complex structure.

Compounds 1 and 2 are isostructure (Table 1). The asymmetric unit of 2 consists of bbms ligand binds to one zinc(II) through the two amine nitrogen atoms (Fig. 1b). The zinc atom is tetrahedrally surrounded also by two chlorine atoms. The two chlorine atoms are said to be joined by a covalent bond. The molecular structure is running in zigzag chain along the *a* axis. The network is stabilized by two intermolecular interactions N–H···Cl between Cl atoms and H atoms of N atoms of the nearest benzimidazole ring. Similarly, in this compound, a weak C–H···Cl intramolecular interactions hydrogen bonds (Fig. 3), C–H··· $\pi$  intermolecular interactions and  $\pi$ – $\pi$  stacking are observed (Tables 2 and 3).

Scheme 1. Synthesis of complexes **1**, **2**, **3**, and **4**.

### 3.2.2. Crystal structure of $\{Co(btmb)Cl_2\}$ (**3**) and $\{Zn(btmb)Cl_2\}$ (**4**)

In **3**, the compound crystallizes in the monoclinic crystal system (space group  $P2_1$ ) (Table 1, Fig. 1c). There are two crystallographic independent but similar molecules in the asymmetric unit that we have labeled as molecule a and b (Fig. 1c and Fig. 4). The btmb ligand who act as bidentate chelating ligand, consists of two benzimidazole unit attached together with thiomethyl linker. Both molecules of  $\{Co(btmb)Cl_2\}$  (**3**) are refined with disordered atoms of sulfur and carbon neighbors in the chain. Changes in a linker moiety, such as methylthiomethyl vs thiomethyl, had a significant effect on the dihedral angles values between the two benzimidazole entities (for compound **1**:  $44.74(11)^\circ$ ; for compound **3**:  $29.62(5)^\circ$  in molecule a and  $22.29(6)^\circ$  in molecule b).

In the asymmetric unit of **3**, the Co(II) is in slightly distorted tetrahedral environment. It is surrounded by two N atoms from benzimidazole ring of organic ligand (Co(1a)–N(1a) =  $2.019(2)$  Å; Co(1a)–N(2a) =  $1.998(3)$  Å; Co(1b)–N(1b) =  $2.000(3)$  Å; Co(1b)–N(2b) =  $1.999(3)$  Å) and two chlorine atoms [Co(1a)–Cl(1a) =  $2.2622(9)$  Å; Co(1a)–Cl(2a) =  $2.2430(9)$  Å; Co(1b)–Cl(1b) =  $2.2607$  Å; Co(1b)–Cl(2b) =  $2.2501(9)$  Å].

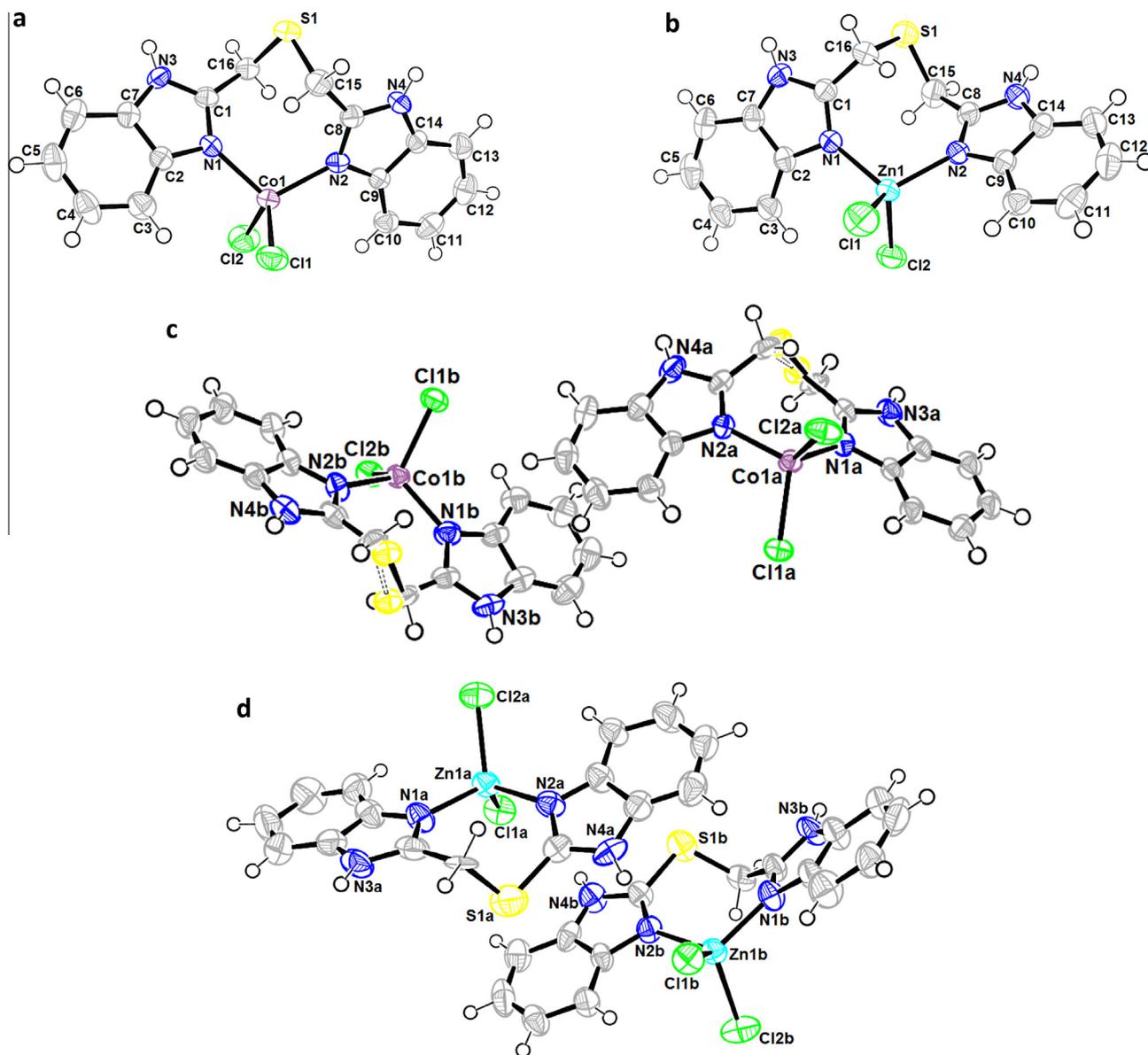
The structure of **3** is refined with disorder between S and C atoms with 0.37/0.63 ratio, using part instruction of SHELX program [31]. The site occupancies of the major and minor components of the disordered carbon and sulfur atoms are 0.37 and 0.63, respectively.

Compounds **3** and **4** are isostructure (Fig. 1d). There are two crystallographic independent molecules (Fig. 1d). Complex **4**, with a bidentate N donors ligand and two bounds chlorines, possess a quasi-regular tetrahedral geometry about the Zn(II) center with [Cl(1a)–Zn(1a)–Cl(2a):  $107.52(9)^\circ$ ; N(1a)–Zn(1a)–N(2a):  $110.5(3)^\circ$ ; N(1a)–Zn(1a)–Cl(1a):  $110.7(2)$ ; Cl(1b)–Zn(1b)–Cl(2b):  $112.39(9)$ ; N(1b)–Zn(1b)–N(2b):  $108.8(3)^\circ$ ; N(1b)–Zn(1b)–Cl(1b):  $110.43(19)^\circ$ ]. The ligand coordinates with the metal center in its neutral form. Bond lengths and angles are in the expected range

[55–57]. Various intermolecular interactions such as N–H $\cdots$ Cl, C–H $\cdots$  $\pi$  and  $\pi$ – $\pi$  contribute in the stability of the crystal packing (Fig. 5, Tables 2 and 3).

### 3.3. Computational investigation

In order to provide a better understanding of the bonding and the electronic structure of the  $\{Co(bbms)Cl_2\}$  (**1**),  $\{Zn(bbms)Cl_2\}$  (**2**),  $\{Co(btmb)Cl_2\}$  (**3**) and  $\{Zn(btmb)Cl_2\}$  (**4**) complexes, we have carried out DFT calculations. Calculations have been performed without any symmetry constraints on the neutral and on the mono-reduced forms of **1** and **3** species (Figs. 6 and 7), but only on the neutral of **2** and **4** ones. Selected computed data for the obtained structures are given in Tables 4. Full geometry optimizations of **1** and **3** show that the Co(II) metal cation is in a tetrahedral environment as an  $ML_4$  complexes having a 15-MVE (metal valence electrons) configuration. Indeed, the average Co–N bond distances of 2.042 and 2.028 Å and the average Co–Cl bond distances of 2.242 and 2.250 Å, obtained for **1** and **3**, respectively, are comparable to those obtained experimentally (Table 4). The N–Co–N bond angles of  $110^\circ$  and  $112^\circ$  computed for **1** and **3** complexes, respectively, are close to the experimental ones of  $109^\circ$ , while the calculated Cl–Co–Cl of  $132^\circ$  and  $128^\circ$  are larger than the experimental ones. The spin density values of 0.95 and 0.95 obtained for **1** and **3** show the localization of the unpaired electron on the Co(II) center as  $d^7$  metal in both cases. The singly occupied molecular orbital 68a (SOMO) is mainly metallic of (75% composed of  $d_{xy}$  and  $d_{yz}$ ) and 65a (57% composed of  $d_{x^2-y^2}$ ) for **1** and **3**, respectively, as displayed in Fig. 7 showing that the reduction will occur on the metal and will affect its oxidation state. We have optimized the geometries of the  $1^-$  and  $3^-$  models in their singlet ( $1^-(S)$  and  $3^-(S)$ ) and triplet ( $1^-(T)$  and  $3^-(T)$ ) states corresponding to Co(I) center. Indeed, the reduced  $1^-$  and  $3^-$  species in their triplet state are more stable than the singlet ones by 22.4 and

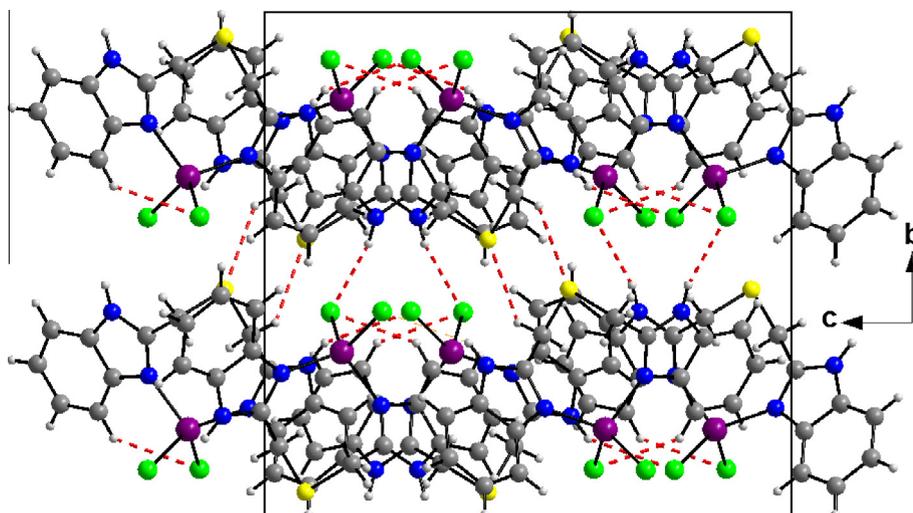


**Fig. 1.** Oak ridge thermal ellipsoid plots (ORTEP) of the molecular structures of **1**, **2**, **3** and **4** in the crystal and atom numbering scheme adopted (displacement ellipsoids at the 50% probability level; H atoms with arbitrary radii; blue: nitrogen, yellow: sulfur, green: chlorine). (Color online.)

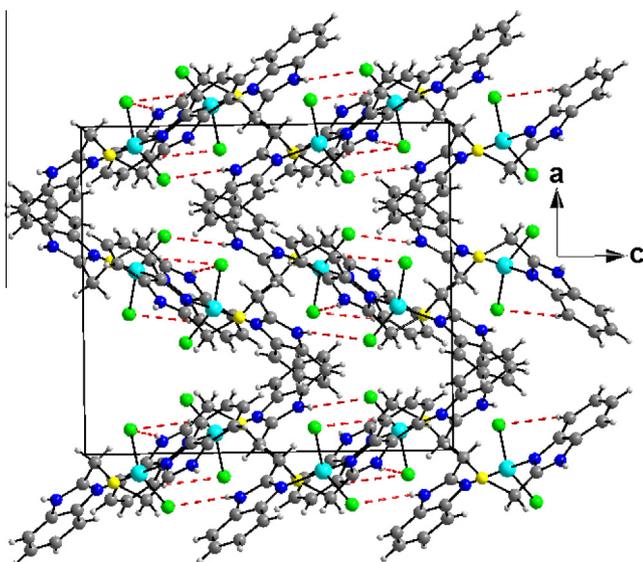
9.4 kcal mol<sup>-1</sup>, respectively. Indeed, the one electron reduction decreases the oxidation state and the cobalt center becomes Co(I) d<sup>8</sup> center instead of Co(II) d<sup>7</sup> one. The structures of the reduced **1**<sup>-</sup>(S) and **3**<sup>-</sup>(S) forms (Fig. 7) exhibit moderate but significant HOMO–LUMO gaps of 0.61 and 1.06 eV (Fig. 8), respectively. Surprisingly, **1**<sup>-</sup>(S) complex adopts different structure than the neutral one, wherein the metal environment undergoes remarkable structural modification associated with Cl–Co–Cl and N–Co–N bond angles opening of 163° and 148°, respectively, tending towards the linearity, and thus giving rise to a quasi-square planar ML<sub>4</sub> geometry with a 16-MVE configuration. Moreover, the NCINCl dihedral angle of 19° deviates slightly from the planarity. Whereas for the **3**<sup>-</sup>(S) and **3**<sup>-</sup>(T) structures, one can observe a remarkably structural modification corresponding to a C–S bond rupture of the (CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>S bridge leading to positive interactions between cobalt and sulfur atoms highlighted by a short Co–S distance of 2.556 Å for **3**<sup>-</sup>(S) species.

Both {Zn(bbms)Cl<sub>2</sub>} (**2**) and {Zn(btmb)Cl<sub>2</sub>} (**4**) structures exhibit large HOMO–LUMO gaps of 3.18 and 3.13 eV, respectively, satisfy-

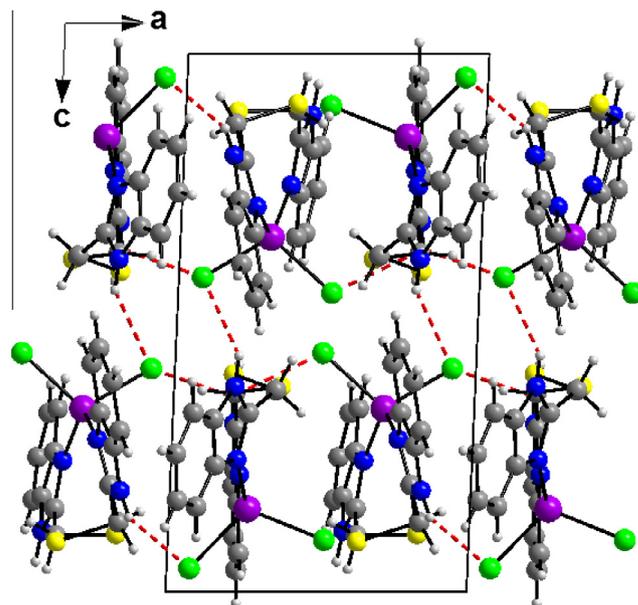
ing the 18-electron configuration and synonymous of good kinetic and thermodynamic stabilities. The optimized average Zn–Cl and Zn–N bond distances of 2.241 and 2.146 Å, respectively, obtained for **2** are comparable to those obtained for **4** of 2.171 and 2.143 Å, respectively, and comparable to the experimental values (Table 4), while the Cl–Zn–Cl and N–Zn–N bond angles of 127 and 104° obtained for **2** are slightly less open than those obtained for **4** of 125° and 97°, respectively, in accordance with the long and short (CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>S and (CH<sub>2</sub>)S bridge in **2** and **4** complexes, respectively. However, **2** and **4** are considered as tetrahedral ML<sub>4</sub> complexes in consideration of bond angles comparable to those obtained experimentally corresponding to Zn(II) as d<sup>10</sup> metal. For both **2** and **4** complexes, it is worth noting that the three highest occupied MOs are purely chlorine exhibiting neglected metal contributions do not exceed 2%, thus, oxidations and reductions of **2** and **4** will not affect Zn metal and its environment. Noticing that the purely metallic MOs are situated at low energies ranging from –10.86 to –10.52 eV, while the HOMO, HOMO–1 and HOMO–2 which are chlorine orbitals ranging from –5.73 to –5.62 eV.



**Fig. 2.** Alternating layers parallel to (010) plane of **1** at  $b = 1/4$  and  $b = 3/4$ , viewed via  $a$  axis. Hydrogen bonds are shown as red dashed lines (N–H...Cl and C–H...S) connecting these layers. (Color online.)



**Fig. 3.** View of the crystal structure of **2** showing layers in zigzag along the  $a$  axis. Hydrogen bonds are shown as red dashed lines (N–H...Cl) connecting these layers. (Color online.)



**Fig. 4.** View of the crystal structure of **3** showing double layers along the  $c$  axis connecting via hydrogen bonds interactions shown as red dashed lines. (Color online.)

### 3.4. Corrosion test

The prepared complexes were subjected to two types of electrochemical measurements in order to evaluate and confirm their abilities to inhibit the corrosion of steel in aqueous acid solutions.

#### 3.4.1. Polarization measurements

The potentiodynamic polarization curves (Tafel curves) for steel in 0.5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> in absence and presence of  $5 \times 10^{-3}$  M of compounds **1**, **2**, **3** and **4** are shown in Fig. 9.

It is clear from Fig. 9 that the presence of all inhibitors causes a decrease in the corrosion rate i.e., shifts both anodic and cathodic curves to lower current densities. At the same time, this change is associated with a negative shift in  $E_{\text{corr}}$  compared with that of the blank solution (not more than 45 mV versus SCE). The results suggest that all compounds act as mixed-type inhibitors for steel in 0.5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solution [60,61].

It should be noted that the cathodic current–potential curves give rise to parallel Tafel lines in the presence and in the absence of the tested compounds. This indicates that the adsorbed inhibitors do not affect the mechanism of hydrogen evolution [62]. Furthermore, It should be noted that no change in the anodic Tafel slopes are observed in presence of compounds **2** and **4**. However, a slight changes were observed in the case of **1** and **3**, suggests that all compounds doesn't affect considerably the dissolution mechanism of steel.

The corrosion parameters such as corrosion current density ( $I_{\text{corr}}$ ), corrosion potential ( $E_{\text{corr}}$ ), Tafel slopes ( $ba$  and  $bc$ ), surface coverage  $\theta$  and inhibition efficiency ( $IE\%$ ) are given in Table 5. The surface coverage  $\theta$  values and the inhibition efficiency were determined from the Eqs. (1) and (2) respectively [60]:

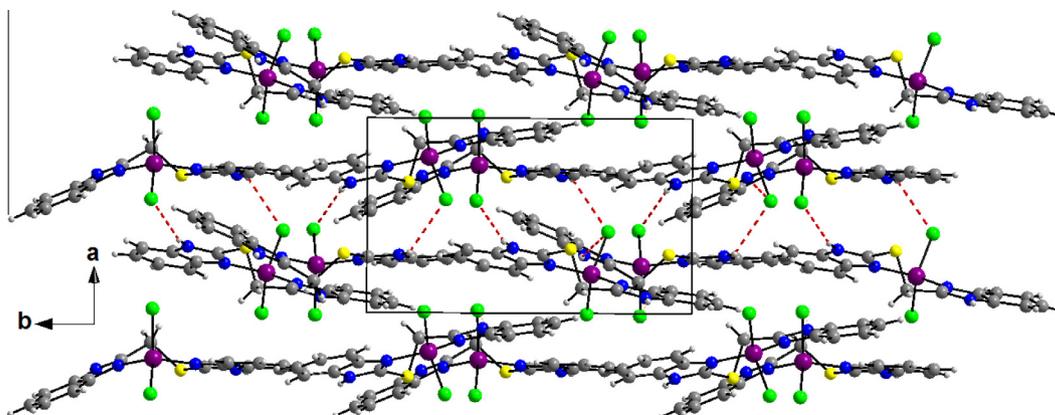


Fig. 5. Crystal packing of **4** viewed via *c* axis showing hydrogen bond, between layers, as dashed lines.

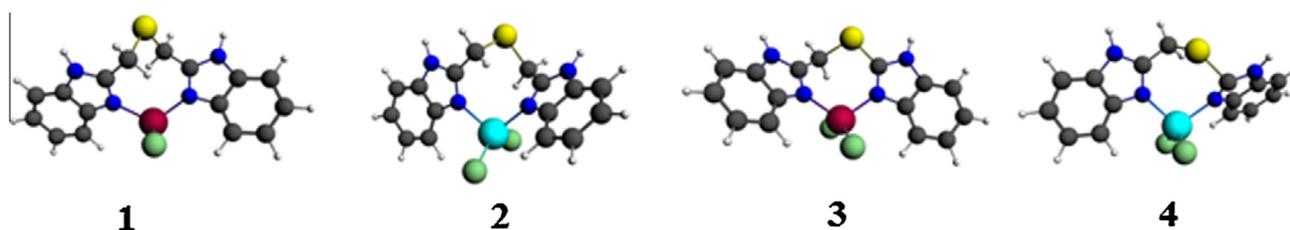


Fig. 6. Optimized structures of complexes **1**, **2**, **3** and **4**.

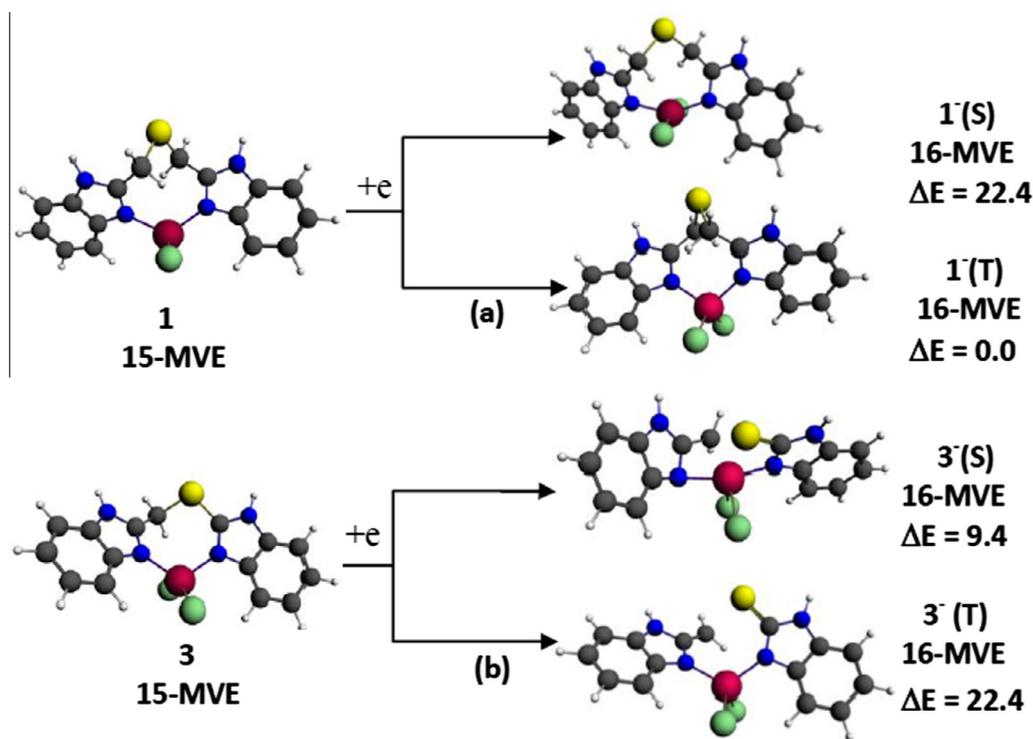


Fig. 7. Reduction mechanisms for neutral **1** (a) and **3** (b) complexes of 15-MVE giving rise to singlet and triplet species of 16-MVE.

$$IE(\%) = \frac{I_{\text{corr}(0)} - I_{\text{corr}}}{I_{\text{corr}(0)}} \times 100 \quad (1)$$

$$\theta = 1 - \frac{I_{\text{corr}}}{I_{\text{corr}(0)}} \quad (2)$$

The values of the corrosion current density ( $I_{\text{corr}}$ ) and the corrosion potential ( $E_{\text{corr}}$ ) were obtained from the intersection of the

anodic and cathodic curves through extrapolation of the Tafel line, where  $I_{\text{corr}}$  and  $I_{\text{corr}(0)}$  are the corrosion current density with and without inhibitor in the 0.5 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  solutions, respectively.

As shown in Table 5, the result shows that all compounds inhibit the corrosion of steel in 0.5 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  solution and the inhibitive ability increase when btmb was used instead of bsbm. In addition, the nature of metal doesn't have a significant effect in inhibition efficiency. The inhibition efficiency for **3** and **4** were 91.3% and

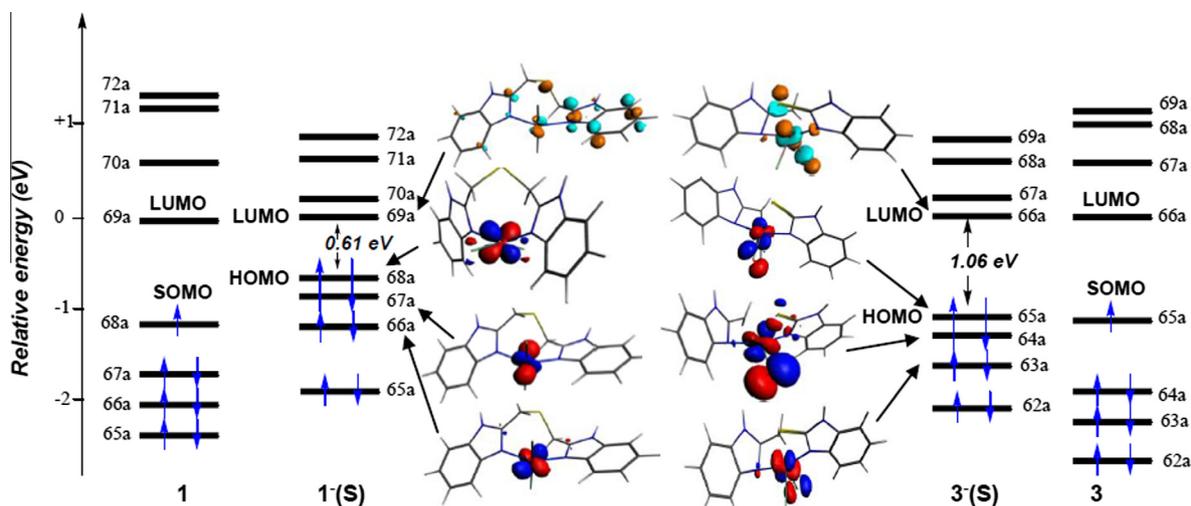


Fig. 8. MO diagrams for neutral **1** and **3** and anionic **3<sup>-</sup>** and **3<sup>-</sup>(S)** species. LUMO energies are set arbitrary to zero for comparison facilities.

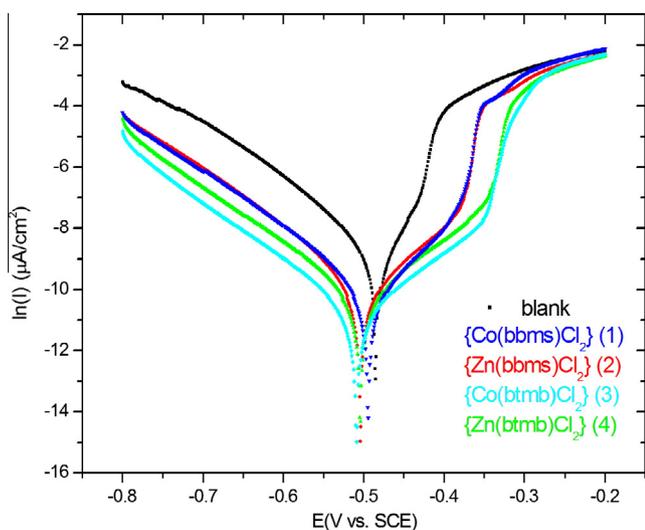


Fig. 9. Polarization curves of steel in 0.5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> without and with  $5 \times 10^{-3}$  M of compounds **1–4** at 298 K.

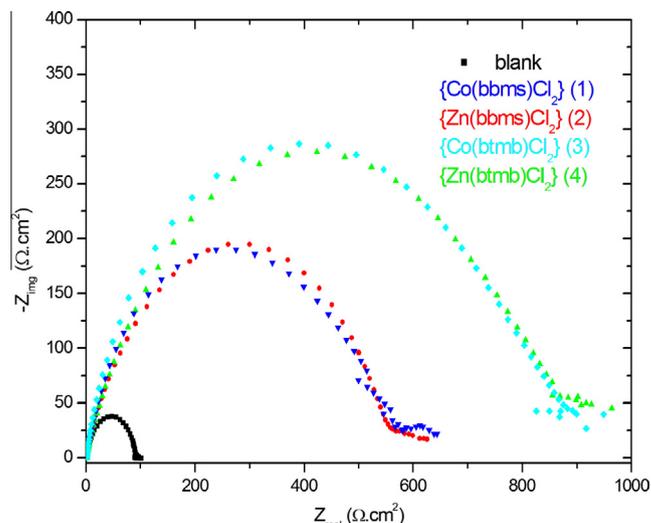


Fig. 10. Nyquist plots for steel in 0.5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solutions without and with  $5 \times 10^{-3}$  M of compounds **1–4** at 298 K.

88.6%, respectively, which is higher than that obtained for **1** (86.5%) and **2** (86.7%) at the same concentration ( $5 \times 10^{-3}$  M).

### 3.4.2. Electrochemical impedance spectroscopy measurements

EIS was also used to investigate the adsorption process by calculating the double layer capacitance ( $C_{dl}$ ) and the charge transfer resistances ( $R_{ct}$ ) under different conditions [63–65]. Fig. 10 shows the Nyquist diagrams for steel in 0.5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> in the presence and absence of compounds **1–4**.

The impedance spectra in absence and presence of all compounds exhibit a single depressed capacitive loop. Clearly, the capacitive loops in the presence of all compounds are larger than that in the absence of inhibitors (blank solution), which proves that corrosion resistance of steel occurs in presence of these compounds. Furthermore, the diameters of the capacitive loops in the presence of inhibitor **3** and **4** are larger to those obtained in the presence of inhibitor **1** and **2** (Fig. 10).

The electrochemical parameters derived from the Nyquist diagram are given in Table 6. The  $R_s$  represent the resistance of solu-

tion. Double-layer capacitance ( $C_{dl}$ ) values were calculated using the following Eq. (3) [66–68].

$$C_{dl} = \left( Y_0 \times R_{ct}^{(1-n)} \right)^{1/n} \quad (3)$$

$Y_0$  and  $n$  are the magnitude of admittance of the constant phase element (CPE) and the electrode surface roughness/heterogeneity factor, respectively.

Analyze of the impedance results in Table 6 shows that the values of  $C_{dl}$  and  $Y_0$  are smaller in the presence of all compounds than in their absence. Complementarily, the values of  $R_{ct}$  increase in presence of all compounds. These results suggest that all compounds formed a protective layer on the electrode surface and act as a barrier for charge transfer [69,70].

In other hand, the values of the phase shift  $n$  decrease in presence of all compounds, when compared to that obtained in 0.5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (0.8898). This shows an increase of the surface inhomogeneity as a result of the inhibitor's adsorption [71].

The inhibition efficiencies for all compounds were calculated using the following Eq. (4):

$$IE(\%) = \frac{R_{ct} - R_{ct(0)}}{R_{ct}} \times 100 \quad (4)$$

where  $R_{ct(0)}$  and  $R_{ct}$  are charge transfer resistance in the absence and presence of inhibitor respectively.

From Table 6, the EIS measurements also shows that the all compounds can clearly inhibit the corrosion of steel in 0.5 M  $H_2SO_4$  solution and the inhibition efficiency of the investigated inhibitors increases in the following order: 3 and 4 > 1 and 2. This result is in a good agreement with this obtained from potentiodynamic polarization measurements (Table 5).

### 3.5. Antimicrobial assays

The present method used to evaluate the antimicrobial activity of the prepared complexes was carried out by replacement the paper disc, used in standard method [72], with a solid tablet of the test compound adsorbed onto an adsorbing agent (peptone). This modification was introduced as a result of the low water solubility of the tested compounds which reduce their diffusion on the agar plate. The results of the antimicrobial screening of the prepared compounds are summarized in Table 7.

The comparison of inhibition zone diameters revealed that the majority of the tested complexes were found to have moderate to good antimicrobial activities against *S. aureus*, *P. caribbica* and *P. syringae* and are more efficient vs. this latter compared with the standard drug. However, in all case, no activity was observed against *Klebsiella pneumonia*.

Furthermore, in most case, the comparison of antimicrobial activities of the complexes with theirs corresponding ligands show that the presence of metal in the molecule skeleton increase the antibacterial activity against *P. syringae*, *S. aureus* and *P. caribbica*. However, the nature of metal or the ligand type doesn't have a significant effect in inhibition zone diameters.

## 4. Conclusion

In summary, four coordination metal complexes were synthesized by simple method. Single crystal X-ray diffraction analysis of all complexes reveals their monomeric tetra-coordinated nature. The coordination polyhedron around the metal center may be described as a quasi-regular tetragonal geometry. The results of corrosion inhibition efficiency evaluation show that the prepared complexes can be effectively used as corrosion inhibitors for steel in acid medium. The order of the inhibition efficiency of the complexes as given by polarization measurements is in good agreement with that obtained from electrochemical impedance measurements. Potentiostatic polarization data indicated that these compounds are mixed-type inhibitors. In other hand, all complexes were evaluated for their *in vitro* antimicrobial activity against *P. syringae*, *S. aureus*, *Klebsiella pneumonia* and *P. caribbica*. In most cases, the prepared complexes have shown moderate to significant antimicrobial activities against *S. aureus*, *P. caribbica* and *P. syringae*. DFT/BP86 calculations carried out on neutral 1–4 complexes showed similarities between optimized models and experimental structures. Moreover, a careful analysis of their electronic structures indicated almost identical characteristics of neutral Co(II) on one hand and the Zn(II) on other hand, but the reduced Co(I) forms behave differently in accordance with the  $(CH_2)_nS$  bridge length and adopting different structures than those of the neutral ones and allowing a flexibility to the metal coordination sphere.

## Acknowledgements

This work was supported by Université des Frères Mentouri (Algeria). The authors thank MESRS and DGRST for financial support. A. Bouraiou thanks Dr. Sara Mahdjoub for his technical assistance in biological evaluation.

## Appendix A. Supplementary data

CCDC 1432478–1432481 contains the supplementary crystallographic data for {Co(bbms)Cl<sub>2</sub>}, {Co(btmb)Cl<sub>2</sub>}, {Zn(bbms)Cl<sub>2</sub>} and {Zn(btmb)Cl<sub>2</sub>}, respectively. These data can be obtained free of charge via <http://www.ccdc.cam.ac.uk/conts/retrieving.html>, or from the Cambridge Crystallographic Data Centre, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ, UK; fax: (+44) 1223-336-033; or e-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk. Supplementary data associated with this article can be found, in the online version, at <http://dx.doi.org/10.1016/j.poly.2016.08.045>. These data include MOL files and InChI-Keys of the most important compounds described in this article.

## References

- [1] C. Kus, A.G. Kilgil, B.C. Eke, M. Iscan, Arch. Pharm. Res. 27 (2004) 156.
- [2] P.N. Preston, Chem. Rev. 74 (1974) 279.
- [3] J.C. Hazelton, B. Iddon, H. Suschitzky, L.H. Woolley, Tetrahedron 51 (1995) 10771.
- [4] K. Paul, A. Sharma, V. Luxami, Bioorg. Med. Chem. Lett. 24 (2004) 624.
- [5] K. Vasantha, G. Basavarajaswamy, M.V. Rai, P. Boja, V.R. Pai, N. Shruthi, M. Bhat, Bioorg. Med. Chem. Lett. 25 (2015) 1420.
- [6] P.-J. Chen, A. Yang, Y.-F. Gu, X.-S. Zhang, K.-P. Shao, D.-Q. Xue, P. He, T.-F. Jiang, Q.-R. Zhang, H.-M. Liu, Bioorg. Med. Chem. Lett. 24 (2014) 2741.
- [7] K.F. Ansari, C. Lal, Eur. J. Med. Chem. 44 (2009) 4028.
- [8] Q.F. Li, R.H. He, J.O. Jensen, N.J. Bjerrum, Chem. Mater. 15 (2003) 4896.
- [9] Y. Abboud, A. Abourriche, T. Saffaj, M. Berrada, M. Charrouf, A. Bennamara, A. Cherqaoui, D. Takky, Appl. Surf. Sci. 252 (2006) 8178.
- [10] V.Z. Mota, G.S. de Carvalho, A.D. da Silva, L.A. Costa, P. de Almeida Machado, E. S. Coimbra, C.V. Ferreira, S.M. Shishido, A. Cuin, Biometals 27 (2014) 183.
- [11] F. Téllez, H. López-Sandoval, S.E. Castillo-Blum, N. Barba-Behrens, ARKIVOC v (2008) 245.
- [12] X. Qiao, Z.Y. Ma, J. Shao, W.G. Bao, J.Y. Xu, Z.Y. Qiang, J.S. Lou, Biometals 27 (2014) 155.
- [13] R.J. Sundberg, R.B. Martin, Chem. Rev. 74 (1974) 471.
- [14] J. Reedijk, in: G. Wilkinson (Ed.), Comprehensive Coordination Chemistry, Vol. 2, Pergamon, Oxford, U.K., 1987, Chap. 13.
- [15] M. Devereux, D. O'Shea, M. O'Connor, H. Grehan, G. Connor, M. McCann, G. Rosair, F. Lyng, A. Kellett, M. Walsh, D. Egan, B. Thati, Polyhedron 26 (2007) 4073.
- [16] M. Poyraz, M. Sari, F. Demirci, M. Kosar, S. Demirayak, O. Büyükgüngör, Polyhedron 27 (2008) 2091.
- [17] A. Kumar, A. Kumar, R.K. Gupta, R.P. Paitandi, K.B. Singh, S.K. Trigun, M.S. Hundal, D.S. Pandey, J. Organomet. Chem. 801 (2016) 68.
- [18] D. Zhang, Y. Tang, S. Qi, D. Dong, H. Cang, G. Lu, Corros. Sci. 102 (2016) 517.
- [19] M. Yadav, S. Kumar, T. Purkait, L.O. Olasunkanmi, I. Bahadur, E.E. Ebenso, J. Mol. Liq. 213 (2016) 122.
- [20] A. Dutta, S.Kr. Saha, P. Banerjee, D. Sukul, Corros. Sci. 98 (2015) 541.
- [21] N. Benhamada, R. Bouchene, S. Bouacida, B. Zouchoune, Polyhedron 91 (2015) 59.
- [22] S.-M. Zendaoui, B. Zouchoune, N. J. Chem. (2016), <http://dx.doi.org/10.1039/C5NJ02595H>.
- [23] F. Zouchoune, S.-M. Zendaoui, N. Bouchakri, A. Djedouani, B. Zouchoune, J. Mol. Struct. 945 (2010) 78.
- [24] S. Farah, H. Korichi, S.-M. Zendaoui, J.Y. Saillard, B. Zouchoune, Inorg. Chim. Acta. 362 (2009) 3541.
- [25] S. Farah, N. Bouchakri, S.M. Zendaoui, J.Y. Saillard, B. Zouchoune, J. Mol. Struct. 953 (2010) 143.
- [26] A. Saiad, B. Zouchoune, Can. J. Chem. 93 (2015) 1096.
- [27] V. Klimešová, J. Kočí, M. Pour, J. Stachel, K. Waisser, J. Kaustová, Eur. J. Med. Chem. 37 (2002) 409.
- [28] N.M. Agh-Atabay, B. Dulger, F. Gucin, Eur. J. Med. Chem. 38 (2003) 875.
- [29] P. Kopel, D. Wawrzak, V. Langer, K. Čihalova, D. Chudobova, R. Vesely, V. Adam, R. Kizek, Molecules 18 (2013) 11978.
- [30] M.C. Burla, R. Caliandro, M. Camalli, B. Carrozzini, G.L. Cascarano, L. De Caro, C. Giacovazzo, G. Polidori, R. Spagna, J. Appl. Crystallogr. 38 (2003) 381.
- [31] G.M. Sheldrick, Acta Crystallogr., Sect. A 64 (2008) 112.
- [32] L.J. Farrugia, J. Appl. Crystallogr. 45 (2012) 849.
- [33] G.M. Sheldrick, SADABS, Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA, 2002.
- [34] K. Brandenburg, M. Berndt, DIAMOND, Crystal Impact, Bonn, Germany, 2001.
- [35] L.J. Farrugia, J. Appl. Crystallogr. 30 (1997) 565.

- [36] ADF2013.01, Theoretical Chemistry, Vrije Universiteit, Amsterdam, The Netherlands, SCM.
- [37] E.J. Baerends, D.E. Ellis, P. Ros, *Chem. Phys.* 2 (1973) 41.
- [38] G. te Velde, E.J. Baerends, *J. Comput. Phys.* 99 (1992) 84.
- [39] C. Fonseca Guerra, J.G. Snijders, G. te Velde, E.J. Baerends, *Theo. Chim. Acc.* 99 (1998) 391.
- [40] F.M. Bickelhaupt, E.J. Baerends, *Rev. Comput. Chem.* 15 (2000) 1.
- [41] G. te Velde, F.M. Bickelhaupt, C. Fonseca Guerra, S.J.A. van Gisbergen, E.J. Baerends, J.G. Snijders, T. Ziegler, *J. Comput. Chem.* 22 (2001) 931.
- [42] S.D. Vosko, L. Wilk, M. Nusair, *Can. J. Chem.* 58 (1990) 1200.
- [43] A.D. Becke, *J. Chem. Phys.* 84 (1986) 4524.
- [44] A.D. Becke, *Phys. Rev. A* 38 (1988) 3098.
- [45] J.P. Perdew, *Phys. Rev. B* 33 (1986) 8822.
- [46] J.P. Perdew, *Phys. Rev. B* 34 (1986) 7406.
- [47] L. Versluis, T. Ziegler, *J. Chem. Phys.* 88 (1988) 322.
- [48] L. Fan, T. Ziegler, *J. Chem. Phys.* 96 (1992) 9005.
- [49] L. Fan, T. Ziegler, *J. Phys. Chem.* 96 (1992) 6937.
- [50] N.M. Agh-Atabay, B. Dulger, F. Gücin, *Eur. J. Med. Chem.* 40 (2005) 1096.
- [51] T. Pandiyan, J. Guadalupe Hernández, N. Trejo Medina, S. Bernés, *Inorg. Chim. Acta* 357 (2004) 2570.
- [52] W. Clegg, J.C. Lockhart, F.H. Musa, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* (1986) 47.
- [53] R. Cariou, J.J. Chirinos, V.C. Gibson, G. Jacobsen, A.K. Tomov, G.J.P. Britovsek, A.J. P. White, *Dalton Trans.* 39 (2010) 9039.
- [54] L. Mishra, A.K. Pandey, U.C. Agarwala, *Indian J. Chem., Sect. A* 32 (1993) 442.
- [55] R. Gregorzik, H. Vahrenkamp, *Chem. Ber.* 127 (1994) 1857.
- [56] C.J. Matthews, W. Clegg, S.L. Heath, N.C. Martin, M.N.S. Hill, J.C. Lockhart, *Inorg. Chem.* 37 (1998) 199.
- [57] K. Ogawa, K. Nakata, K. Ichikawa, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 70 (1997) 2925.
- [58] J. Bernstein, R.E. Davis, L. Shimoni, N.-L. Chang, *Angew. Chem. Int., Ed. Engl.* 34 (1995) 1555.
- [59] M.C. Etter, J.C. MacDonald, J. Bernstein, *Acta Crystallogr., Sect. B* 46 (1990) 256.
- [60] A.K. Satapathy, G. Gunasekaran, S.C. Sahoo, K. Amit, P.V. Rodrigues, *Corros. Sci.* 51 (2009) 2848.
- [61] Y. Yan, W.H. Li, L.K. Cai, B.R. Hou, *Electrochim. Acta* 53 (2008) 5953.
- [62] M. Farsak, H. Keleş, M. Keleş, H. Keleş, M. Keleş, *Corros. Sci.* 98 (2015) 223.
- [63] M. Mahdavian, A.M.M. Attar, *Electrochim. Acta* 50 (2005) 4645.
- [64] F. Mansfeld, M.W. Kendig, S. Tsai, *Corrosion* 38 (1982) 478.
- [65] J.R. Macdonald, *Impedance Spectroscopy*, John Wiley & Sons, New York, 1987.
- [66] L.-G. Qiu, A.-J. Xie, Y.-H. Shen, *Mat. Chem. Phys.* 91 (2005) 269.
- [67] A. Ghanbari, M.M. Attar, M. Mahdavian, *Mat. Chem. Phys.* 124 (2010) 1205.
- [68] J. Cruz, T. Pandiyan, E. Garcia-Ochoa, *J. Electroanal. Chem.* 583 (2005) 8.
- [69] S. Şafak, B. Duran, A. Yurt, G. Türkoğlu, *Corros. Sci.* 54 (2012) 251.
- [70] N. Dinodi, A.N. Shetty, *Corros. Sci.* 85 (2014) 411.
- [71] M.A. Hegazy, *J. Mol. Liq.* 208 (2015) 227.
- [72] P. Couvalin, R. Leclerc, E. Bingen (Eds.), *Antibiogramme*, 2nd ed., ESKA, France, 1985.

## STRUCTURAL CHARACTERIZATION OF A NEW COBALT(II) COMPLEX OF 1-BENZYL-5-METHYL-1H-IMIDAZOLE

M. Bouchouit<sup>1</sup>, A. Bouraiou<sup>1\*</sup>, S. Bouacida<sup>1,2</sup>,  
A. Belfaitah<sup>3</sup>, and H. Merazig<sup>1</sup>

UDC 548.73:541.49:546.73

The preparation of a cobalt(II) chloride complex with a N-donor ligand 1-benzyl-5-methyl-1*H*-imidazole of formula [CoCl<sub>2</sub>(1-benzyl-5-methyl-1*H*-imidazole)<sub>2</sub>] is described. The isolated complex was characterized by UV, IR spectroscopy and crystallographic studies. Single crystal X-ray diffraction analysis of the complex reveals its monomeric tetra-coordinated nature. The coordination polyhedron around the cobalt center can be described as a quasi-regular tetrahedron. The Co–N distances for this compound are 2.0111(17) Å and 2.0118(17) Å, while the Co–Cl distances are 2.2582(7) Å and 2.2549(7) Å. The crystal packing can be described as layers parallel to (101) plane alternating along the b axis, and it is stabilized by π–π stacking between the imidazole and phenyl rings. The shortest centroid–centroid distance is 3.6002(14) Å.

**DOI:** 10.1134/S0022476616040338

**Keywords:** X-ray crystallographic analysis, imidazole, cobalt complex, crystal structure.

The use of small molecule model complexes to understand more complex biological systems has a long history [1, 2]. The imidazole nucleus is an important pharmacophore found in a large number of compounds with a wide range of applications, which make imidazole derivatives the subject of extensive investigations [3-5]. This entity is often employed as coordination ligand in the construction of diverse functional complexes not only because of its variable coordination modes, but also due to the inherent electronic effect [6, 7].

Complexes containing cobalt(II) ions are currently attracting considerable attention for their versatile properties and potential applications [8-10]. A significant interest has been attracted to the synthesis and characterization of cobalt(II) complexes in order to understand the properties of such species in a better way [11, 12].

Halide cobalt(II) complexes have also been extensively studied [13, 14], especially those containing chloro and bromo ligands. In this paper we report the synthesis and structural characterization of a mononuclear cobalt(II) complex derived from CoCl<sub>2</sub> and 1-benzyl-5-methyl-1*H*-imidazole.

**Synthesis of 1-benzyl-5-methyl-1*H*-imidazole (L).** 10 mmol of 2-methyl-1*H*-imidazole was added to a suspension of potassium carbonate (10 mmol) in acetonitrile (10 mL), and then stirred for 15 min at r.t. 10 mmol of 1-(chloromethyl)benzene was added to the reaction mixture and the mixture was heated to 70°C and kept for 72 h. After

---

<sup>1</sup>Unité de Recherche de Chimie de l'Environnement et Moléculaire Structurale, Université des frères Mentouri, Constantine, 25000, Algérie; \*bouraiou.abdelmalek@yahoo.fr. <sup>2</sup>Département Sciences de la Matière, Université Oum El Bouaghi, 04000 Oum El Bouaghi, Algérie. <sup>3</sup>Laboratoire des Produits Naturels d'Origine Végétale et de Synthèse Organique, Université des frères Mentouri, Constantine, 25000, Algérie. The text was submitted by the authors in English. *Zhurnal Strukturnoi Khimii*, Vol. 57, No. 4, pp. 873-876, May-June, 2016. Original article submitted March 3, 2015.

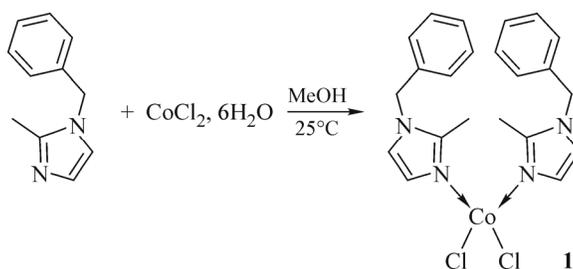
completion of the reaction, the solvent was removed and the residue was dissolved in EtOAc (20 mL), washed with H<sub>2</sub>O (2×10 mL) and concentrated under reduced pressure. The residue was purified by silica gel chromatography (eluent: CHCl<sub>3</sub>) to afford the desired product. Yield 38%; yellow oil; UV-Vis (chloroform, λ, nm): 290; IR spectrum (KBr, ν, cm<sup>-1</sup>): 2939, 1712, 1508, 1434, 1365, 1272, 1118, 983, 721; <sup>1</sup>H NMR (250.13 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ: 7.43-7.32 (m, 5H), 7.17-7.14 (m, 2H), 6.99 (d, *J* = 1.3 Hz, 1H), 6.84 (d, *J* = 1.2 Hz, 1H), 5.11 (s, 2H), 2.27 (s, 3H); <sup>13</sup>C NMR (62.9 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ: 144.3, 138.0, 129.3, 128.1, 127.5, 127.1, 120.9, 49.2, 13.4.

**Preparation of [CoCl<sub>2</sub>L<sub>2</sub>] complex I.** A solution of 238 mg of CoCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O (1 mmol) and 344 mg (2 mmol) of 1-benzyl-5-methyl-1*H*-imidazole (L) in 10 mL of MeOH was stirred overnight at room temperature. The blue precipitate of **I** formed was filtered off and dried *in vacuo*. Yield 85%; m.p. 180°C. UV-Vis (chloroform, λ, nm): 247, 580, 614, 633; IR spectrum (ATR): 3124, 2359, 1501, 1425, 1280, 1149, 1003, 727. Anal. calcd. for C<sub>22</sub>H<sub>24</sub>Cl<sub>2</sub>CoN<sub>4</sub>·0.1 CHCl<sub>3</sub> (%): C 54.59, H 5.00, N 11.52; found (%): C 54.23, H 4.98, N 11.53.

**Materials and methods.** All chemicals reagents and solvents were of analytical grade and were used as received. The melting point was determined using an Electrothermal IA9100 digital melting point apparatus. UV spectra were recorded on UV-Vis Spectrophotometer Optizen 1220; IR spectra were recorded on a JASCO FT/IR-6300 FT Infrared spectrometer and on a Shimadzu FT/IR-8201 PC spectrophotometer.

**X-ray crystallography.** The crystal of **I** was coated with Paratone oil and mounted on loops for data collection. X-ray data were collected with a Bruker Apex II CCD area detector diffractometer with a graphite-monochromated MoK<sub>α</sub> radiation source (0.71073 Å) at 298 K. The reported structure was solved by the direct methods with SIR2002 [15] to locate all the non-H atoms which were refined anisotropically with SHELXL97 [16] using full-matrix least-squares on *F*<sup>2</sup> procedure (WinGX [17] suite of software, also used to prepare material for publication). Absorption correction was performed with the SADABS program [18]. All H atoms were placed in the calculated positions and constrained to ride on their parent atoms. Crystal data and experimental parameters for compound **I** are listed in Table 1. Bond lengths and bond angles are listed in Table 2.

**Results and discussion. Synthesis.** Complex **I** was prepared as shown in Scheme 1. The ligand 1-benzyl-5-methyl-1*H*-imidazole (L) was stirred in MeOH with CoCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O overnight at room temperature. The solid Co(II) complex was filtered off and dried. It is very stable in air and melts about 180°C. The Co(II) complex is soluble in chloroform, DMF and DMSO but insoluble in water and other organic solvents, such as cold methanol. The crystals of complex **I** were obtained by slow evaporation of a chloroform solution at room temperature.



Scheme 1.

**Crystal structure description.** Complex **I** crystallizes in the triclinic crystal system (space group *P*-1). The compound [CoCl<sub>2</sub>L<sub>2</sub>] (Fig. 1) is a tetracoordinated metal complex (Table 1). Cobalt(II) ion is surrounded by two N-donor atoms of the 1-benzyl-5-methyl-1*H*-imidazole ligand and by two chloride ligand. The complex contains two organic ligands of 1-benzyl-5-methyl-1*H*-imidazole further labeled as molecules a and b. Both molecules are characterized by two rings, N1a, C2a, N2a, C3a, C4a (Ring1 with centroid Cg1) and C6a, C7a, C8a, C9a, C10a, C11a (Ring 2 with centroid Cg2) and the same for molecule B, N1b, C2b, N2b, C3b, C4b (Ring 3 with centroid Cg3) and C6b, C7b, C8b, C9b, C10b, C11b (Ring 4 with centroid Cg4).

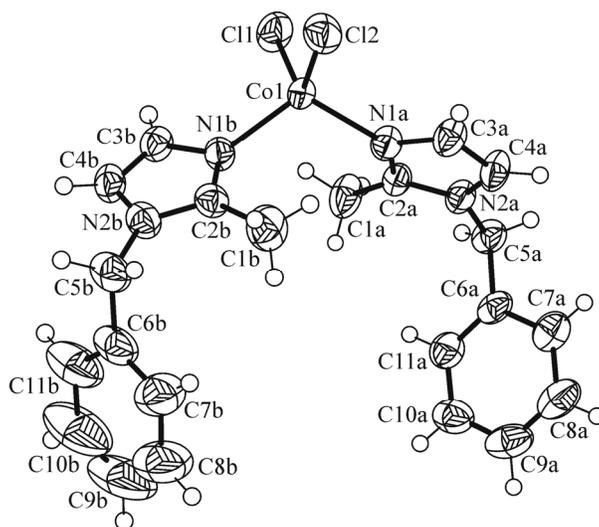
**TABLE 1.** Crystallographic Data and Refinement Parameters for the Complex I

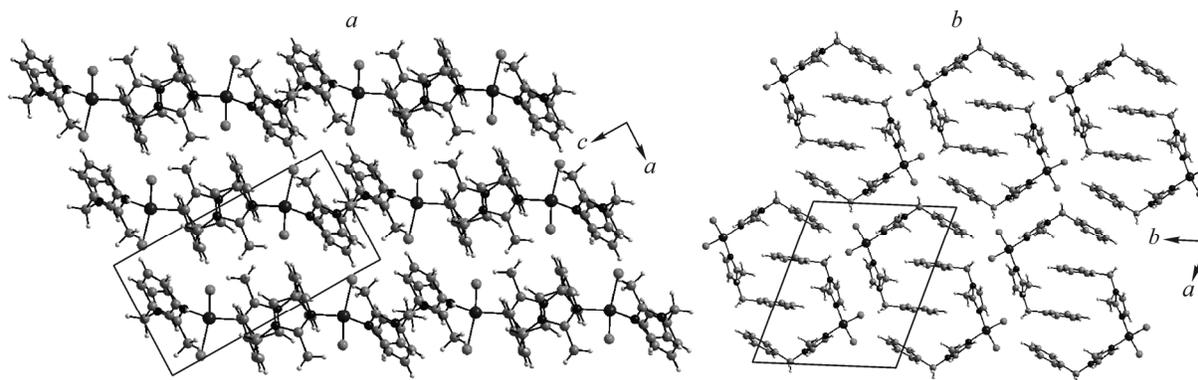
Formula	$C_{22}H_{24}Cl_2CoN_4$
<i>MW</i>	474.28
Crystal system	Triclinic
Space group	<i>P</i> -1
<i>a</i> , <i>b</i> , <i>c</i> , Å	7.0882(8), 11.9322(12), 14.1882(15)
$\alpha$ , $\beta$ , $\gamma$ , deg	71.417(5), 86.927(4), 83.489(5)
<i>V</i> , Å <sup>3</sup>	1129.9(2)
<i>Z</i> ; <i>R</i> <sub>int</sub>	2; 0.038
Param. refined	264
<i>R</i> ( <i>F</i> <sup>2</sup> ) / <i>wR</i> ( <i>F</i> <sup>2</sup> )	0.041 / 0.100
Crystal size, mm	0.03×0.04×0.12
<i>d</i> <sub>calcd</sub> , g/cm <sup>3</sup>	1.394
$\mu$ (MoK $\alpha$ ), cm <sup>-1</sup>	1.011
<i>F</i> (000)	490
<i>hkl</i> range	-10 ≤ <i>h</i> ≤ 9, -16 ≤ <i>k</i> ≤ 16, -19 ≤ <i>l</i> ≤ 19
((sin $\theta$ )/ $\lambda$ ) <sub>max</sub> , Å <sup>-1</sup>	0.706
Reflections measured / unique	23311 / 6502
<i>GOOF</i> ( <i>F</i> <sup>2</sup> )	1.030
$\Delta\rho$ (max / min), e/Å <sup>3</sup>	0.51 / -0.31

**TABLE 2.** Selected Bond Lengths (Å) and Angles (deg) for Complex I

Bond lengths				Bond angles			
Co1–N1a	2.0111(17)	C2a–N1a	1.328(3)	N1a–Co1–N1b	114.29(7)	C2b–N1b–Co1	127.53(14)
Co1–N1b	2.0118(17)	C3a–N1a	1.379(3)	C11–Co1–N1b	105.97(5)	C3a–N1a–Co1	126.64(15)
Co1–C11	2.2582(7)	C2b–N1b	1.326(3)	N1a–Co1–C12	106.34(5)	C2a–N1a–C3a	105.81(17)
Co1–C12	2.2549(7)	C2b–N1b	1.382(3)	C11–Co1–C12	116.62(3)	C2b–N1b–C3b	106.27(18)

Cobalt(II) environment exhibits a quasi-regular tetrahedral coordination. The bond distances Co1–N1a and Co1–N1b are 2.0111(17) and 2.0118(17) Å, respectively, while the distance Co1–C11 is 2.2582(7) Å and the distance Co1–C12 is

**Fig. 1.** Structure of complex I (thermal ellipsoids are shown with the probability of 50%).



**Fig. 2.** View of the crystal structure of **I** in a projection along *b* axis showing alternating layers parallel to (101) plane (*a*), packing diagram of **I** viewed along the *c* axis (*b*).

2.2549(7) Å. Bond angles N1b–Co1–Cl1 and Cl1–Co1–Cl2 are 105.97(5)° and 116.62(3)°, respectively and the bond angle N1a–Co1–N1b is 114.29(7)°. The deviation of these values from the ideal value of 109° corresponding to the perfect tetrahedral geometry indicates some distortion.

The angles between rings 1 and 2 (molecule a) and 3 and 4 (molecule b) are 65.52(7)° and 66.63(1)° respectively, while the angle formed between the rings 2 and 4 is 27.14(1)°.

The crystal packing can be described as layers parallel to (101) plane alternating along the *b* axis (Fig. 2*a*). In these layers, each molecule is *U*-shaped and overlaps with another one related by the inversion center (Fig. 2*b*). This induces weak  $\pi$ – $\pi$  intermolecular interactions where the distances are 3.6002(14) Å for Cg1...Cg1, 3.6478(16) Å for Cg2...Cg2, 3.6444(15) Å for Cg3...Cg3 and 3.9350(2) Å for Cg4...Cg4. Also the complex presents a very weak intermolecular interaction C9b–H9b...Cg2i (*i* =  $-x, -y, -z+1$ ) where the distance of C...Cg is 3.732(5) Å and the C–H...Cg angle is 151°.

Crystallographic data for the structure reported in this paper have been deposited in the Cambridge Crystallographic Data Centre with reference number 1409801. Copies of the data can be obtained free of charge on application to the CCDC, Cambridge, UK (<http://www.ccdc.cam.ac.uk/>).

**Conclusions.** The synthesis and crystal structure of [CoCl<sub>2</sub>(1-benzyl-5-methyl-1*H*-imidazole)<sub>2</sub>] (**I**) has been described. In **I**, the cobalt atom has a quasi-regular tetrahedral geometry and the imidazole ring coordinates as a monodentate ligand.

## REFERENCES

1. J. A. Ibers and R. H. Holm, *Science*, **209**, No. 4453, 223-235 (1980).
2. B. A. Greiner, N. M. Marshall, A. A. Narducci Sarjeant, and C. C. McLauchlan, *Inorg. Chim. Acta*, **360**, No. 2, 3132-3140 (2007).
3. A. Roongpisuthipong, A. Chalermchokcharoenkit, K. Sirimai, P. Wanitpongpan, A. Jaishuen, S. Foongladda, N. Kongkergkiat, and J. Prymanee, *Asian Biomed.*, **4**, No. 3, 443-448 (2010).
4. G. Bhargava, T. A. Ramanarayanan, I. Gouzman, E. Abelev, and S. L. Bemasek, *Corrosion*, **65**, No. 5, 308-317 (2009).
5. H. Sigel, A. Saha, N. Saha, P. Carloni, L. E. Kapinos, and R. Griesser, *J. Inorg. Biochem.*, **78**, No. 2, 129-137 (2000).
6. S. P. Yang, X. M. Chen, and L. N. Ji, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, No. 14, 2337-2344 (2000).
7. S.-P. Yang, H.-L. Zhu, X.-H. Yin, X.-M. Chen, and L.-N. Ji, *Polyhedron*, **19**, Nos. 20/21, 2237-2242 (2000).
8. L. Li, B.-B. Guo, J. Zhang, and G. Li, *Inorg. Chem. Commun.*, No. 36, 86-89 (2013).
9. Y. Ávila-Torres, H. López-Sandoval, E. Mijangos, L. Quintanar, E. E. Rodríguez, A. Flores-Parra, R. Contreras, R. Vicente, G. L. J. A. Rikken, and N. Barba-Behrens, *Polyhedron*, No. 51, 298-306 (2013).
10. C. Bellito and P. Day, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 511/512 (1978).
11. X. He, C.-Z. Lu, and C.-D. Wu, *J. Coord. Chem.*, **59**, No. 9, 977-984 (2006).

12. M. Murrie, *Chem. Soc. Rev.*, **39**, No. 6, 1986-1995 (2010).
13. S. R. Jebas, T. Balasubramanian, and M. E. Light, *Acta Crystallogr. E*, No. 62, m1818/m1819 (2006).
14. H. Zhang, L. Fang, and R. Yuan, *Acta Crystallogr. E*, No. 61, m677/m678 (2005).
15. M. C. Burla, R. Caliendo, M. Camalli, B. Carrozzini, G. L. Cascarano, L. De Caro, C. Giacovazzo, G. Polidori, and R. Spagna, *J. Appl. Crystallogr.*, No. 38, 381-388 (2003).
16. G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr. A*, No. 64, 112-122 (2008).
17. L. J. Farrugia, *J. Appl. Crystallogr.*, No. 45, 849-854 (2012).
18. G. M. Sheldrick, *SADABS*, Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA (2002).

# Synthesis, X-ray structure and theoretical study of benzazole thioether and its zinc complex as corrosion inhibitors for steel in acidic medium

Mezhoud Bilel<sup>1,2</sup> · Bouchouit Mehdi<sup>1</sup> ·  
Said Mohamed Elhadi<sup>1</sup> · Messaadia Lyamine<sup>3</sup> ·  
Belfaitah Ali<sup>4</sup> · Merazig Hocine<sup>1</sup> · Chibani Aissa<sup>1</sup> ·  
Bouacida Sofiane<sup>1,5</sup> · Bouraiou Abdelmalek<sup>1</sup>

Received: 23 December 2015 / Accepted: 12 April 2016 / Published online: 22 April 2016  
© Springer Science+Business Media Dordrecht 2016

**Abstract** A ligand, 2-((benzo[d]thiazol-2-ylthio)methyl)-1*H*-benzo[d]imidazole, and its zinc complex have been synthesized. The structure of these compounds have been determined by spectroscopic techniques and single crystal X-ray diffraction. The corrosion inhibition study of these compounds for steel in 0.5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> medium has also been investigated using potentiodynamic polarization and EIS techniques. The quantum calculations were applied to investigate the relationship between the electronic properties and the corrosion inhibition efficiency of the two benzazoles derivatives. Surface analysis (XRF) indicated that the rust layer formed on the Cu-containing steels was enriched with Cu compounds. Polarization curves revealed that both inhibitors acted as a mixed-type inhibitor.

**Keywords** Corrosion · Coordination compound · Polarization · EIS · Raman spectroscopy · XRF analysis · AFM

---

✉ Bouraiou Abdelmalek  
bouraiou.abdelmalek@yahoo.fr

<sup>1</sup> Unité de Recherche de CHimie de l'Environnement, et Moléculaire Structurale, CHEMS, Université des frères Mentouri, Constantine, Algeria

<sup>2</sup> Centre de Recherche Scientifique et Technique en Analyses Physico-chimiques (CRAPC), Plateau Technique d'Analyse Physico-Chimiques, Université des frères Mentouri, Constantine, Algeria

<sup>3</sup> Laboratoire Énergétique Appliquée et Matériaux, Université de Jijel, 18000 Jijel, Algeria

<sup>4</sup> Laboratoire des Produits Naturels d'Origine Végétale et de Synthèse Organique, Université des frères Mentouri, Constantine, Algeria

<sup>5</sup> Département Sciences de la Matière, Université Oum El Bouaghi, 04000 Oum El Bouaghi, Algeria

## Introduction

Corrosion of a metal results from chemical or electrochemical reactions at the interface metal/solution and has a negative effect on the performance and efficiency of the equipment [1, 2]. The use of acid solutions in industrial scales during oil well acidification, acid pickling and acid descaling highlights the need to use corrosion inhibitors to control the corrosion rate of metallic materials [3–5]. Corrosion inhibitors are chemical compounds that are used to slow down the corrosion of metal in aggressive environments. The most interesting corrosion inhibitor group consists of nitrogen, oxygen, phosphorus or sulfur-containing organic compounds. Although organic compounds containing nitrogen atoms are considered more effective in chlorhydric acid [5, 6] and sulfur-containing compounds are preferentially used in sulfuric acid [7, 8], the efficiency of organic compounds containing both nitrogen and sulfur atoms has been investigated by several workers [9, 10].

Heterocyclic compounds, especially azoles derivatives, are effective corrosion inhibitors for many metals and alloys [11–13]. The efficiency of these heterocyclic derivatives is due to the presence of a high-electron density zone including nitrogen, sulfur, and oxygen atoms [14–19]. These molecule types form an adsorbed protective film on the metal surface, which leads to isolating the metal surface from the corrosive environment.

On the other hand, the ability of some organic compounds containing donor atoms to form stable complexes introduces another class of corrosion inhibitors with variable structural possibilities. In recent years, some reports have indicated that the various metal complexes show greater inhibition efficiency than their free ligands [20–23].

In this study, we report the synthesis of two benzazole thioether derivatives namely 2-((benzo[d]thiazol-2-ylthio)methyl)-1*H*-benzo[d]imidazole (**I**) and its zinc complex dichlorido(2-((benzo[d]thiazol-2-ylthio)methyl)-1*H*-benzo[d]imidazole) Zin(II) (**II**) and their application for the first time as corrosion inhibitors on mild steel in 0.5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. The crystal structure of both inhibitors is extensively discussed and their corrosion inhibition activity is examined using electrochemical impedance spectroscopy (EIS), Tafel polarization, Langmuir isotherm calculation, fluorescence analysis (XRF), AFM, Raman spectroscopy and quantum chemical methods.

## Experimental

### Materials and instrumentation

All chemicals reagents and solvents were of analytical grade and were used as received. <sup>1</sup>H NMR and <sup>13</sup>C NMR spectra were recorded on a Brüker Avance DPX 250 spectrometer at 250 MHz for protons and at 62.9 MHz for <sup>13</sup>C. The melting point was determined using an Electrothermal IA9100 digital melting point

apparatus. UV spectra were recorded on UV/VIS Spectrophotometer Optizen 1220. IR spectra were recorded on Shimadzu FT/IR-8201 PC spectrophotometer.

### Preparation of ligand (I)

Sodium (0.276 g, 12 mmol) was added to a solution of 2-mercaptobenzothiazole (1.66 g, 10 mmol) in anhydrous methanol (10 mL) and the mixture was vigorously stirred for 15 min. 2-Chloromethylbenzimidazole (1.66 g, 10 mmol) was added by portion and the mixture was left to stir for 2 h. A yellow solid **1** was formed, filtered, washed with methanol and then dried. Yellow solid; Yield: 75 %; m.p. 75 °C; UV–Vis (chloroform,  $\lambda$  (nm)): 308; FTIR ( $\text{cm}^{-1}$ ): 3429, 1616, 1535, 1431, 1373, 1269, 1226, 999, 844, 744;  $^1\text{H-NMR}$  (DMSO-*d*6)  $\delta$  ppm: 12.59 ( $s_L$ , H, N–H), 8.01–7.98 (m, H, C-HAr), 7.92–7.88 (m, H, C-HAr), 7.54–7.33 (m, 4H, C-HAr),

**Table 1** Crystallographic data and refinement parameters for compounds **I** and **II**

	I	II
Formula	$\text{C}_{15}\text{H}_{11}\text{N}_3\text{S}_2$	$\text{C}_{30}\text{H}_{22}\text{Cl}_2\text{N}_6\text{S}_4\text{Zn}$
Formula weight	297.39	731.05
Crystal habit, color	Prism, yellow	Prism, colorless
Crystal system	Monoclinic	Triclinic
Space group	$P 2_1/c$	$P -1$
$a$ (Å)	7.0716 (8)	8.1574 (6)
$b$ (Å)	21.118 (2)	13.3077 (10)
$c$ (Å)	9.4347 (9)	16.4673 (13)
$\alpha$ (°)	90	111.590 (3)
$\beta$ (°)	94.494 (5)	96.781 (3)
$\gamma$ (°)	90	97.702 (3)
Volume (Å <sup>3</sup> )	1404.7 (3)	1619.8 (2)
$Z$	4	2
Density (calculated, $\text{g cm}^{-3}$ )	1.406	1.499
Absorption coefficient ( $\text{mm}^{-1}$ )	0.371	1.213
$F(000)$	616	744
Crystal size (mm)	$0.04 \times 0.05 \times 0.13$	$0.03 \times 0.06 \times 0.13$
$\theta$ range for data collection (°)	3.6–29.87	2.56–27.32
Reflections collected	15,619	26,233
Independent reflections	4031	7174
$R_{\text{int}}$	0.0287	0.0417
Reflections with $I \geq 2\sigma(I)$	2408	4797
Number of parameters	181	388
Goodness-of-fit on $F^2$	1.011	1.071
Final $R$ indices [ $I \geq 2\sigma(I)$ ]	0.0437	0.0519
$R$ indices [all data]	$R_1 = 0.0881, wR_2 = 0.1112$	$R_1 = 0.0893, wR_2 = 0.1195$
Largest difference peak and hole (Å <sup>-3</sup> )	0.219, –0.241	1.379, –1.505
CCDC deposition no.	1,411,595	1,411,594

7.19–7.18 (m, 2H, C-HAr), 4.91 (s, 2H, CH<sub>2</sub>-S). <sup>13</sup>C-NMR (DMSO-*d*<sub>6</sub>) δ ppm: 165.7 (C<sub>Ar</sub>-S), 152.6 (C<sub>Ar</sub>), 149.7 (C<sub>Ar</sub>-CH<sub>2</sub>-S), 138.5, 134.9, 126.5, 124.7, 122.1, 122.0, 121.4, 115.2 (C<sub>Ar</sub> + CH<sub>Ar</sub>), 30.4 (CH<sub>2</sub>-S).

### Synthesis of the metal complex **II** (ZnCl<sub>2</sub>L<sub>2</sub>)

A solution of 136.2 mg ZnCl<sub>2</sub> (2 mmol) and 594.6 mg (2 mmol) of 2-((benzo[d]thiazol-2-ylthio)methyl)-1*H*-benzo[d]imidazole (**I**) in 10 mL of MeOH was stirred overnight at room temperature. The white precipitate that formed was filtered and dried in vacuo. Yield 70 %; mp. 234 °C. UV–Vis (chloroform, λ (nm)): 310; FTIR (cm<sup>-1</sup>): 3436, 1624, 1523, 1458, 1234, 1153, 999, 748, 667; <sup>1</sup>H-NMR (DMSO-*d*<sub>6</sub>) δ ppm: 8.02 (d, 2H, C-HAr, *J* = 7.6 Hz), 7.9 (d, 2H, C-HAr, *J* = 7.6 Hz), 7.68–7.65 (m, 4H, C-HAr), 7.49 (td, 2H, C-HAr, *J* = 7.6 Hz, *J* = 1.3 Hz), 7.38 (td, 2H, C-HAr, *J* = 7.6 Hz, *J* = 1.2 Hz), 7.27–7.21 (m, 4H, C-HAr), 5.04 (s, 2H, CH<sub>2</sub>-S). <sup>13</sup>C-NMR (DMSO-*d*<sub>6</sub>) δ ppm: 165.7, 159.1, 152.9, 151.0, 137.1, 135.3, 126.9, 125.1, 123.1, 122.3, 121.8, 115.5 (C<sub>Ar</sub> + CH<sub>Ar</sub>), 30.4 (CH<sub>2</sub>-S). The single crystal structure of the complex **II** was further confirmed by X-ray.

### Crystal structure determination

The crystals of the ligand **I** and its Zn(II) complex **II** were coated with Paratone oil and mounted on loops for data collection. X-ray data were collected with a Bruker Apex II CCD area detector diffractometer with a graphite-monochromated Mo-Kα radiation source (0.71073 Å) at 298 K. The reported structure was solved by direct methods with SIR2002 [24] to locate all the non-H atoms which were refined anisotropically with SHELXL97 [25] using full-matrix least-squares on the *F*<sup>2</sup> procedure from within the WinGX [26] suite of software used to prepare material for publication. All absorption corrections were performed with the SADABS program [27]. All the H atoms were placed in the calculated positions and constrained to ride on their parent atoms. Crystal data and analysis parameters for compounds **I** and **II** are listed in Table 1. A region of electron density was treated with the SQUEEZE procedure in PLATON [28] following unsuccessful attempts to model it as plausible solvent molecule(s). The given chemical formula and other crystal data do not take into account the unknown solvent molecule. Crystallographic data for the structure reported in this paper have been deposited in the Cambridge Crystallographic Data Centre with reference numbers 1411595 and 1411594. Copies of the data can be obtained free of charge on application to the CCDC, Cambridge, UK (<http://www.ccdc.cam.ac.uk/>).

### Corrosion inhibition measurements

#### Preparation of Solutions

The acid solution of 0.5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> was prepared by dilution of analytical grade 97–98 % with distilled water. The concentrations of the inhibitors employed were 5 × 10<sup>-5</sup>, 10<sup>-4</sup>, 5 × 10<sup>-4</sup> M and 10<sup>-3</sup>M.

### Steel specimen

For galvanostatic and potentiodynamic polarization, measurements were performed using a cylindrical working electrode embedded with epoxy steel resin with an exposed surface area of  $0.64 \text{ cm}^2$ . The chemical elements content of the working electrode was determined using a Philips Analytical MagiX-PRO X-ray Fluorescence Spectrometer (XRF) with the PW2540 vrc sample changer and SuperQ analytical software package. Fluorescence photons from carbon element are too low in energy to be transmitted through air and are not efficiently detected. The relative percentage of the elements content is: Al (0.919 %), Si (0.351 %), P (0.023 %), S (0.048 %), Mn (0.524 %), Cu (0.938), and Fe (97.197 %). Before measurement, the working electrode was abraded with different emery papers, from a coarse grade 400 and proceeding in steps to fine grade 2000, degreased with ethanol, rinsed several times with distilled water, and then dried.

The electrochemical measurements were carried out in a conventional cylindrical glass cell equipped with a three-electrode system that consisted of a working electrode, a platine counter electrode and a saturated calomel electrode (SCE) as the reference electrode. Polarization and impedance measurements were performed using a potentiostat/galvanostat/ZRA–GAMRY–Reference 3000. The electrochemical cell was kept for 30 min to stabilize the steady-state potential before the EIS and potentiodynamic polarization measurements were started. The polarization measurements were performed using a scan rate of  $1 \text{ mV s}^{-1}$  in the potential range of  $-800$  to  $-200 \text{ mV}$ . Electrochemical impedance spectroscopy (EIS) was performed at open-circuit potential ( $E_{\text{corr}}$ ) over a frequency range of  $10 \text{ kHz}$ – $10 \text{ mHz}$  with AC signals of  $10 \text{ mV}$  peak-to-peak amplitude at the open-circuit potential.

### Surface analysis

In order to understand the steel surface changes in the absence and presence of both inhibitors, surface analysis was carried out. Steel specimens ( $10 \text{ mm} \times 10 \text{ mm} \times 10 \text{ mm}$ ) were first exposed to  $0.5 \text{ M H}_2\text{SO}_4$  solution in the absence and presence of  $5 \times 10^{-4} \text{ M}$  of inhibitors **I** and **II** for 18 h at  $298 \text{ K}$ . The fluorescence-X analysis experiments were performed using a Philips Analytical MagiX-PRO X-ray Fluorescence Spectrometer. Raman experiments were performed using a RENISHAW in Via Raman micro-analytical spectrometer equipped with a motorized x–y stage and autofocus. The experiments were realized at room temperature employing an excitation wavelength of  $633 \text{ nm}$  (He–Ne laser) and laser power  $20 \text{ mW}$  with an accumulation time of  $200 \text{ s}$ . The surface morphology was also characterized by atomic force microscopy (A100-AFM) in non-contact mode over two  $3 \times 3 \text{ }\mu\text{m}$  areas for each sample.

### Computational studies

Theoretical calculations were performed using the Gaussian 09 suite of program [29]. Geometry optimization for the both inhibitor studies were carried out at the DFT level of theory using the hybrid density functional B3LYP method (Becke's

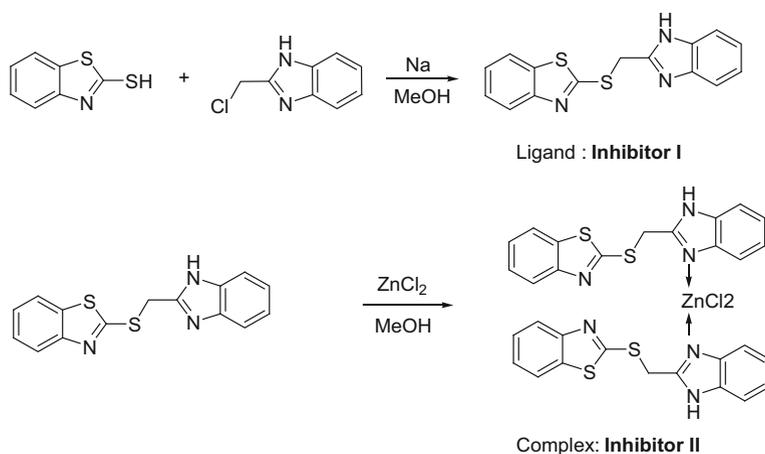
three-parameter nonlocal exchange functional [30] and the correlation functional of Lee et al. [31] with the 6-31G(p,d) basis set. Stationary points have been positively identified for local minima with the number of imaginary frequencies (NIMAG = 0). Vibrational band assignments were made using the Gauss-View molecular visualization program [32]. The quantum chemical parameters, such as  $E_{HOMO}$  (energy highest occupied orbital),  $E_{LUMO}$  (energy of lowest unoccupied molecular orbital),  $\Delta E$  (energy gap), dipole moment ( $\mu$ ), and Mulliken charges, were calculated and discussed.

## Results and discussion

### Synthesis and analysis

The ligand **I** and complex **II** were prepared as description in scheme 1. A simple modified method was adopted to synthesize a pure ligand in good yield [33]. The reaction of 2-mercaptobenzothiazole with 2-chloromethylbenzimidazole in presence of sodium in methanol give the corresponding 2-((benzo[d]thiazol-2-ylthio)methyl)-1*H*-benzo[d]imidazole **I** in 75 % yield as a pale-yellow solid. The structure of compound **I** was confirmed by  $^1\text{H}$  and  $^{13}\text{C}$  NMR, and suitable crystals for X-ray study of **I** were obtained; its structure is shown in Fig. 1.

The ligand **I** was stirred in MeOH with  $\text{ZnCl}_2$  overnight at room temperature. The solid Zn (II) complex was filtered off and dried. This latter compound is very stable in air and has a melting point of about 234 °C. The Zn (II) complex is soluble in DMF and DMSO but insoluble in water and other organic solvents, such as cold methanol. The solid obtained was recrystallized in methanol giving colorless crystals of the title compound.



**Fig. 1** Synthesis of inhibitors **I** and **II**

## Structure description

In **I**,  $C_{15}H_{22}N_3S_2$ , the asymmetric unit contains only one molecule of the benzimidazole ring linked to the benzothiazole moiety via a methylthioether spacer. The ligand **I** crystallizes in the monoclinic crystal system (space group  $P2_1/c$ ) (Fig. 2; Table 1). The benzimidazole ring is planar with a maximum deviation of 0.0168 (23) Å. The benzothiazole ring is less planar with maximum deviation of  $-0.0197$  (19) Å. The dihedral angle between these rings is  $74.59(4)^\circ$ .

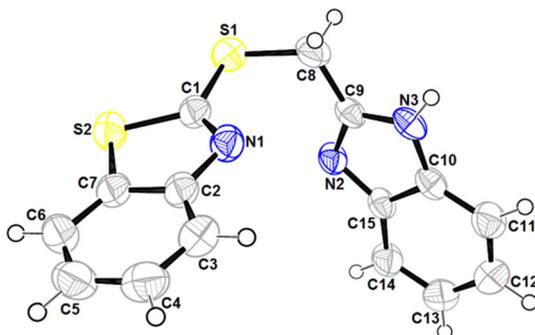
It should be mentioned that the sulfur atom, S1, is in the same plane as benzothiazole with 0.0248(6) Å of deviation. The C–N bonds, N2–C9, 1.3119 (19) Å; N3–C9, 1.347(2) Å; and N3–C10, 1.371(2) Å, indicate a partial double-bond character, while the bond length, N1–C1 1.290(2) Å, shows a single-bond character.

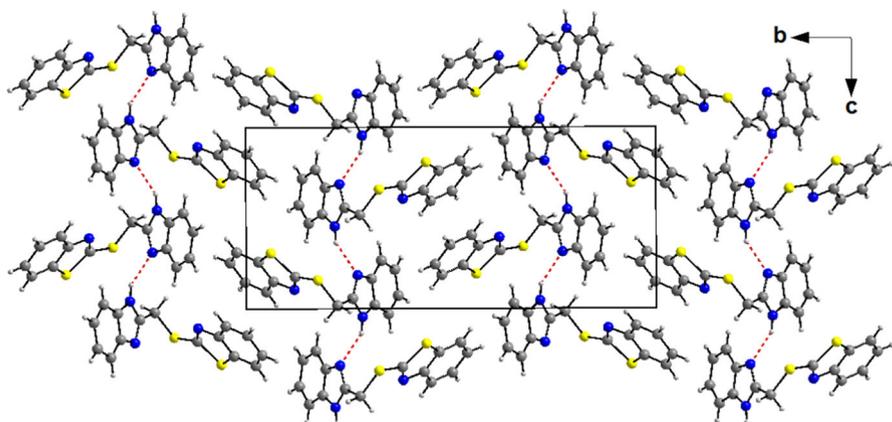
The crystal packing can be described as an alternating layer of zigzags parallel to the (001) plane along the *a* axis (Fig. 3). These layers are connected together with N–H...N hydrogen bonds interaction. The crystal structure is also stabilized by C–H... $\pi$  and weak  $\pi$ – $\pi$  stacking interactions.

The complex **II** ( $C_{30}H_{22}Cl_2N_6S_4Zn$ ) crystallizes in the triclinic crystal system (space group  $P-1$ ). The complex is a tetra-coordinate metal complex (Fig. 4; Table 1). The zinc (II) is surrounded by two N-donor atoms of the 2-((benzo[d]thiazol-2-ylthio)methyl)-1H-benzo[d]imidazole ligand and by two chloride atoms. The complex contains two organic ligands of 2-((benzo[d]thiazol-2-ylthio)methyl)-1H-benzo[d]imidazole that we have labeled as molecule a and b. Both molecules contain two rings, N1a, C1a, C2a, S2a, C3a, C4a, C5a, C6a, C7a (benzothiazole ring) and N2a, N3a, C9a, C10a, C11a, C12a, C13a, C14a, C15a (benzimidazole ring), and the same for molecule B, N1b, C1b, S2b, C3b, C4b, C5b, C6b, C7b (benzothiazole) and N2b, N3b, C9b, C10b, C11b, C12b, C13b, C14b, C15b (benzimidazole).

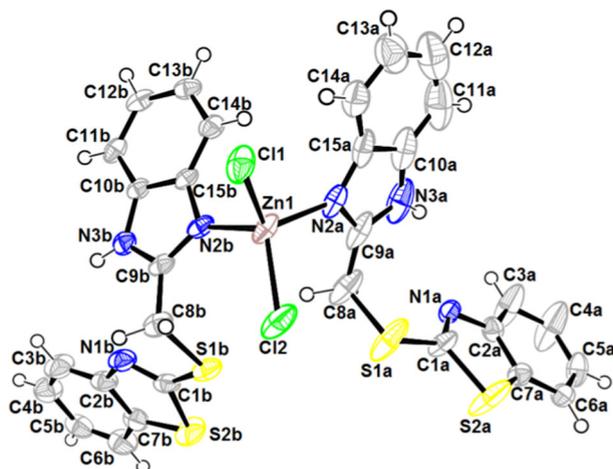
The zinc (II) environment exhibits a quasi-regular tetragonal coordination. The bond distances Zn1–N2a and Zn1–N2b are 2.056(3) Å and 2.039 (3) Å, respectively, while the distance Zn1–C11 is 2.2422(10) Å and the distance Zn1–C12 is 2.2414(11) Å. Bond angles for N2a–Zn1–N2b and for C11–Zn1–C12 are  $103.77$  (12) $^\circ$  and  $113.53(5)^\circ$ , respectively, and the bond angle N2a–Zn1–C11 is  $107.03$

**Fig. 2** The molecular structure of **I** showing the atom numbering scheme. Displacement ellipsoids are drawn at 50 % probability level





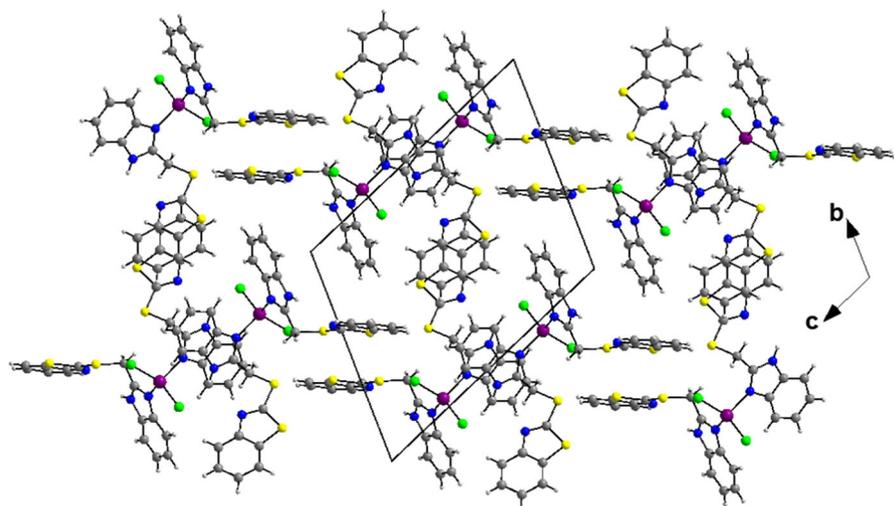
**Fig. 3** Formation of alternating layers parallel to (001) connected together with N–H...N bonds interaction in ligand **I**



**Fig. 4** The molecular structure of **II** showing the atom numbering scheme. Displacement ellipsoids are drawn at 50 % probability level

(8) Å. The deviation of these values from the ideal  $109^\circ$  corresponding to a perfect tetragonal geometry indicates a distorted tetragonal geometry. The dihedral angles between the two benzothiazole rings of molecules a and b are  $70.75(7)^\circ$ , while the angle formed between the benzimidazole rings of molecule a and b is  $84.80(8)^\circ$ .

The crystal packing can be described as alternating layers parallel to the (01–1) plane (Fig. 5). In these layers, the arrangement of each molecule induces a strong  $\pi$ – $\pi$  staking intermolecular interactions. The shortest centroid–centroid distance is  $3.502(2)$  Å. Also, the complex presents N–H...Cl hydrogen bonds and C–H... $\pi$  interactions.



**Fig. 5** Formation of alternating layers parallel to (01–1) connected together with N–H...Cl hydrogen bonds (also N–H...Cl) in complex **II**

## Corrosion test

### *Polarization measurements*

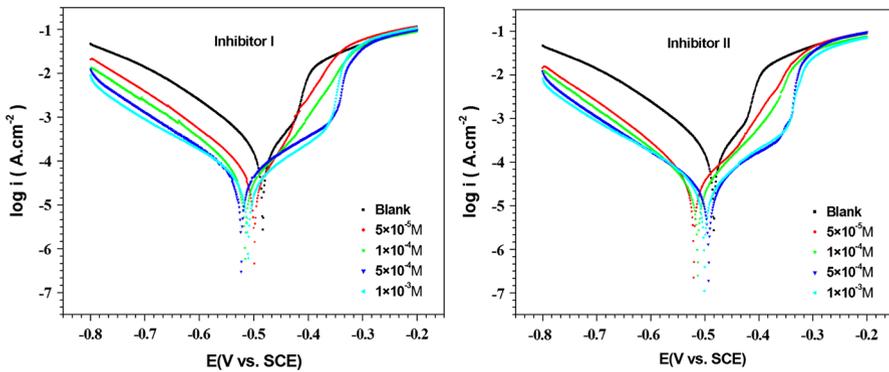
The potentiodynamic polarization curves (Tafel curves) for steel in 0.5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> in the absence and presence of both inhibitors **I** and **II** using different concentrations are shown in Fig. 6.

It is clear from Fig. 6 that the presence of both inhibitors causes a decrease in the corrosion rate, i.e., shifts both anodic and cathodic curves to lower current densities. At the same time, this change is associated with a negative shift in  $E_{\text{corr}}$  compared with that of the blank solution (not more than 45 mV vs. SCE). The results suggest that both inhibitors act as mixed-type inhibitors for steel in 0.5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solution with predominant cathodic effectiveness for inhibitor **I** [34, 35].

It should be noted that the cathodic current–potential curves give rise to parallel Tafel lines in the presence and the absence of **I** and **II**. This indicates that the adsorbed inhibitors do not affect the mechanism of hydrogen evolution [36]. However, the change in the anodic Tafel slopes with the concentration of both inhibitors suggests that **I** or **II** affect the dissolution mechanism of steel.

The corrosion parameters, such as corrosion current density ( $I_{\text{corr}}$ ), corrosion potential ( $E_{\text{corr}}$ ), Tafel slopes ( $bc$ ), surface coverage  $\theta$  and inhibition efficiency (IE %) are given in Table 3.  $I_{\text{corr}}$  and  $I_{\text{corr}(0)}$  are the corrosion current density with and without an inhibitor in the 0.5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solutions, respectively.

The surface coverage  $\theta$  values and the inhibition efficiency were determined from Eqs. 1 and 2, respectively [37]:



**Fig. 6** Polarization curves of steel in 0.5 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  without and with various concentrations of inhibitors **I** and **II** at 298 K

$$\text{IE (\%)} = \frac{I_{\text{corr}(0)} - I_{\text{corr}}}{I_{\text{corr}(0)}} \times 100 \quad (1)$$

$$\theta = \frac{1 - I_{\text{corr}}}{I_{\text{corr}(0)}} \quad (2)$$

For both concentrations,  $5 \times 10^{-5}$  M and  $1 \times 10^{-4}$  M, the values of the corrosion current density ( $I_{\text{corr}}$ ) and the corrosion potential ( $E_{\text{corr}}$ ) were obtained from the intersection of the anodic and cathodic curves through extrapolation of the Tafel line. However, corrosion parameters such as  $I_{\text{corr}}$  and  $E_{\text{corr}}$  were determined by Tafel extrapolation of just the cathodic polarization curve, which produces a longer and better-defined Tafel region at elevated concentrations ( $5 \times 10^{-4}$  and  $1 \times 10^{-3}$  M).

As shown in Table 2, the result shows that both inhibitors inhibit the corrosion of steel in 0.5 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  solution, and that the inhibitive ability increases with the increase in the inhibitors concentrations. The inhibition efficiency for **II** was

**Table 2** Polarization parameters and IE % for steel corrosion in 0.5 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  with and without various concentrations of inhibitors **I** and **II** at 298 K

	$C_{\text{inh}}$ (M)	$E_{\text{corr}}$ (mV)	$I_{\text{corr}}$ ( $\mu\text{A cm}^{-2}$ )	$b_c$ (mV $\text{dec}^{-1}$ )	IE (%)	$\theta$
Blank	0	-483	283.7	135	–	–
Inhibitor I	$5 \times 10^{-5}$	-499	65.2	115	77.10	0.771
	$1 \times 10^{-4}$	-516	44.4	110	84.34	0.843
	$5 \times 10^{-4}$	-523	38.04	113.7	86.59	0.865
	$1 \times 10^{-3}$	-509	28.46	123.7	89.96	0.899
Inhibitor II	$5 \times 10^{-5}$	-520	38.1	102	86.57	0.865
	$1 \times 10^{-4}$	-513	30.2	108.1	89.35	0.893
	$5 \times 10^{-4}$	-493	20.54	118.6	92.75	0.927
	$1 \times 10^{-3}$	-500	22.41	121.7	92.10	0.921

92.10 %, which is higher than that obtained for **I** (89.96 %) at the concentration of  $1 \times 10^{-3}$  M.

### Electrochemical impedance spectroscopy measurements

EIS was also used to investigate the adsorption process by calculating the double-layer capacitance ( $C_{dl}$ ) and the charge transfer resistances ( $R_{ct}$ ) under different conditions [38–40]. Figure 7 shows the Nyquist diagrams for steel in 0.5 M  $H_2SO_4$  in the presence and absence of inhibitors **I** or **II**.

The impedance spectra in the absence and presence of both inhibitors **I** and **II** with various concentrations exhibit a single depressed capacitive loop. Clearly, the capacitive loops in the presence of both inhibitors are larger than those in the absence of inhibitors (blank solution), which proves that the corrosion resistance of steel occurs in the presence of both inhibitors. Furthermore, the diameters of the capacitive loops in the presence of inhibitor **II** are larger than those obtained in the presence of inhibitor **I** (Fig. 7).

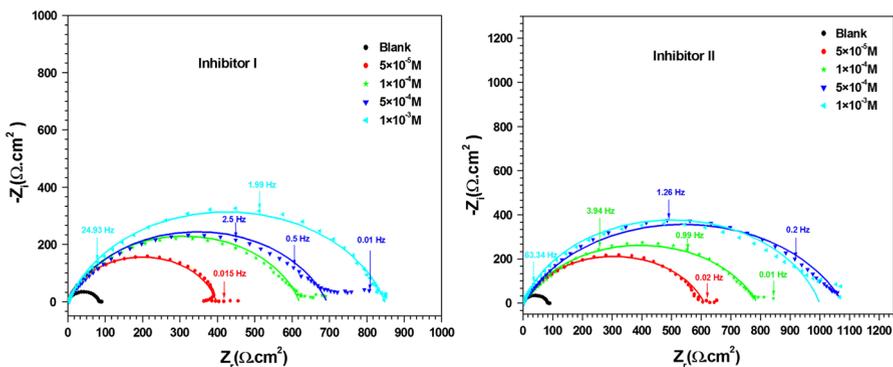
Figure 8 presents the electrical equivalent circuit proposed by model EIS spectra where  $R_s$  represents the solution resistance,  $R_{ct}$  the charge transfer resistance and CPE the constant phase element. In the circuit, CPE has been introduced to account for the frequency depression phenomenon.

Some elements extracted from EIS data are listed in Table 3. To calculate inhibition efficiency and double-layer capacitance, Eqs. (3) and (4) were used, respectively [41–43].

$$C_{dl} = \left( Y_0 \times R_{ct}^{(1-n)} \right)^{1/n} \tag{3}$$

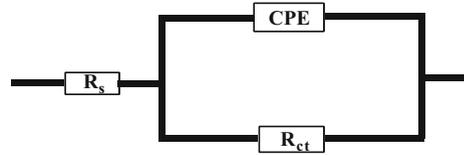
$Y_0$  and  $n$  are the magnitude of admittance of the constant phase element (CPE) and the electrode surface roughness/heterogeneity factor, respectively.

Analysis of the impedance results in Table 4 shows that the values of  $C_{dl}$  and  $Y_0$  are smaller in the presence of both inhibitors than in their absence. Complementarily, the values of  $R_{ct}$  increase as the concentrations of both inhibitors are increased, since



**Fig. 7** Nyquist plots for steel in 0.5 M  $H_2SO_4$  solutions with and without various concentrations of inhibitors **I** and **II** at 298 K (solid lines show fitted results)

**Fig. 8** Equivalent circuit used to fit the capacitive loop with and without different concentrations of inhibitors **I** and **II**



more inhibitor molecules electrostatically adsorb on the electrode surface. These results suggest that both inhibitors formed a protective layer on the electrode surface and acted as a barrier for charge transfer [44, 45].

On the other hand, the values of the phase shift decrease with inhibitor concentration compared to those obtained in 0.5 M  $H_2SO_4$  (0.88). This shows an increase of the surface inhomogeneity as a result of the inhibitor's adsorption [46].

The inhibition efficiency for both inhibitors was calculated using Eq. (4) [41–43]:

$$IE (\%) = \frac{R_{ct} - R_{ct(0)}}{R_{ct}} \times 100 \quad (4)$$

where  $R_{ct(0)}$  and  $R_{ct}$  are the charge transfer resistance in the absence and presence of an inhibitor, respectively.

From Table 3, the inhibition efficiencies of the two inhibitors increase with the increase of their concentrations. The EIS measurements also show that the two inhibitors can obviously inhibit the corrosion of steel in 0.5 M  $H_2SO_4$  solution, and that the inhibition efficiency of the investigated inhibitors increases in the following order: **II** > **I** (Table 3). This result is in a good agreement with that obtained from potentiodynamic polarization measurements.

### Adsorption isotherms and thermodynamic functions of the adsorption process

The adsorption isotherm can give information on the interaction of the inhibitor with the metal surface. In order to clarify the mode/type of adsorption, various

**Table 3** Impedance parameters and inhibition efficiency for steel in 0.5 M  $H_2SO_4$  with and without inhibitors **I** and **II** at 298 K

	$C_{inh}$ (M)	$R_s$ ( $\Omega$ cm <sup>2</sup> )	$R_{ct}$ ( $\Omega$ cm <sup>2</sup> )	CPE		$C_{dl}$ ( $\mu F$ cm <sup>-2</sup> )	IE (%)
				n	$Y_0$ (s <sup>n</sup> /cm <sup>2</sup> $\Omega$ )		
Blank	0	1.3	83.3	0.88	$259 \times 10^{-6}$	153.5	–
Inhibitor <b>I</b>	$5 \times 10^{-5}$	1.2	396.4	0.85	$120.9 \times 10^{-6}$	70.7	78.98
	$1 \times 10^{-4}$	1.4	618.2	0.81	$103.1 \times 10^{-6}$	54.0	86.52
	$5 \times 10^{-4}$	1.3	691.4	0.78	$121.8 \times 10^{-6}$	60.6	87.95
	$1 \times 10^{-3}$	1.7	846.88	0.81	$114.7 \times 10^{-6}$	66.3	90.16
Inhibitor <b>II</b>	$5 \times 10^{-5}$	1.2	610.0	0.77	$177.5 \times 10^{-6}$	91.3	86.34
	$1 \times 10^{-4}$	1.2	788.8	0.75	$178.0 \times 10^{-6}$	92.5	89.43
	$5 \times 10^{-4}$	1.5	1077.1	0.74	$180.6 \times 10^{-6}$	101.6	92.26
	$1 \times 10^{-3}$	1.1	998.46	0.82	$75.36 \times 10^{-6}$	42.7	91.65

**Table 4** Values of  $K_{ads}$ ,  $R^2$  and  $\Delta G^\circ_{ads}$  recorded for inhibitors **I** and **II** on the steel in 0.5 M  $H_2SO_4$  at 298 K

Inhibitor	$R^2$	$K_{ads}$ ( $M^{-1}$ )	$\Delta G^\circ_{ads}$ (KJ $mol^{-1}$ )
<b>I</b>	0.99	$9.64 \times 10^4$	-38.38
<b>II</b>	0.99	$6.01 \times 10^5$	-42.92

adsorption isotherms such as Langmuir, Frumkin and Temkin have been tested graphically. The Langmuir isotherm (Fig. 9) which is fitted to the experimental data for both inhibitors can be expressed by the following equation [47]:

$$\frac{C_{inh}}{\theta} = \frac{1}{K_{ads}} + C_{inh} \tag{5}$$

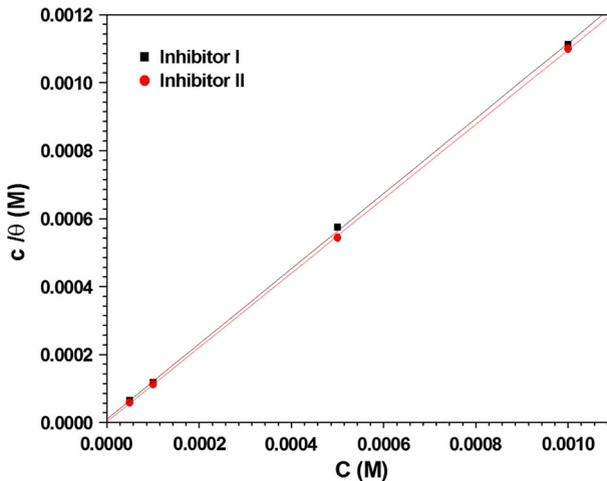
where  $C_{inh}$  is the concentration of the inhibitor and  $\theta$  is the surface coverage, which was determined from Tafel. Figure 9 shows straight line plots for  $C/\theta$  versus the concentration of the inhibitors, while the thermodynamic parameters derived from Langmuir adsorption isotherms for the studied compounds are given in Table 4.

The values of the adsorption equilibrium constants ( $K_{ads}$ ) are calculated from the intercepts of the straight lines with the  $C_{inh}/\theta$  axis and are  $9.64 \times 10^4$  and  $6.01 \times 10^5 M^{-1}$  for inhibitors **I** and **II**, respectively. These values reflect a stable adsorbed layer formation and strong interaction between both inhibitors and the metal surface.

The standard free energy of adsorption,  $\Delta G^\circ_{ads}$ , on the steel surface is related to the  $K_{ads}$  by the following equation [48]:

$$\Delta G^\circ_{ads} = -RT \ln(55.5 K_{ads}) \tag{6}$$

where  $R$  is the universal gas constant,  $T$  is the absolute temperature and 55.5 is the concentration of water in solution expressed in mole.



**Fig. 9** Langmuir adsorption isotherm plots for the adsorption of inhibitors **I** and **II** on steel in 0.5 M  $H_2SO_4$  solution at 298 K

The literature shows that the values of  $\Delta G^{\circ}_{ads}$  around  $-20 \text{ kJ mol}^{-1}$  or lower (more positive) are consistent with the electrostatic interaction between the molecules and the metal (physical adsorption), while those more negative than about  $-40 \text{ kJ mol}^{-1}$  involve charge sharing between the molecules and the metal (chemisorption). The calculated values of  $\Delta G^{\circ}_{ads}$  ( $-38.38 \text{ kJ mol}^{-1}$  for **I** and  $-42.92 \text{ kJ mol}^{-1}$  for inhibitor **II**) indicate that the adsorption of both inhibitors on the steel surface is more chemical than physical adsorption [49]. This is in fact possible in view of the presence of unshared electron pairs in both inhibitors and taking into consideration the behavior of Fe as an electrons acceptor.

### Effect of temperature and thermodynamic activation functions of the corrosion process

The effect of temperature was determined between 298 and 338 K in the absence and presence of  $5 \times 10^{-4} \text{ M}$  of the studied inhibitors in  $0.5 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ . Table 5 shows that both inhibitors have inhibiting properties at these temperatures and that the inhibition efficiencies of both inhibitors increase slightly with increase in temperature.

The increase in inhibition efficiencies observed with increased temperature for both inhibitors is suggestive of the existence of strong chemical adsorption of the inhibitors on the steel surface [50].

The activation parameters for the corrosion process are calculated from the Arrhenius equation [14]:

$$I_{\text{corr}} = A \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) \quad (7)$$

where  $E_a$  represents apparent activation energy,  $R$  is the gas constant and  $A$  is the pre-exponential factor. Arrhenius plots for the corrosion rate of steel are given in Fig. 9a. Values of  $E_a$  for steel in  $0.5 \text{ M H}_2\text{SO}_4$  in the absence and presence of the studied inhibitors are calculated by linear regression between  $\ln(I)$  and  $1000/T$ , and the results are listed in Table 6.

The values of  $E_a$  in the presence of both inhibitors are smaller, compared to that in pure  $0.5 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ . Both inhibitors **I** and **II** preserve their very good protective effect, which even increases with the temperature increase (Table 5). It is well

**Table 5** Corrosion parameters obtained from polarization measurements at different temperatures in  $0.5 \text{ M H}_2\text{SO}_4$  containing  $5 \times 10^{-4} \text{ M}$  of inhibitors **I** and **II**

$T^{\circ}$ (K)	298		313		328		338	
	$I_{\text{corr}}$ ( $\mu\text{A cm}^{-2}$ )	IE (%)						
Blank	283.7	–	728.6	–	1627.9	–	4263.5	–
Inhibitor <b>I</b>	38.4	86.59	81.2	88.85	133.6	91.79	209.3	95.09
Inhibitor <b>II</b>	20.54	92.75	44.4	93.9	81.9	94.96	154.1	96.38

**Table 6** Activation parameters for steel dissolution in 0.5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> in the absence and presence of 5 × 10<sup>-4</sup> M of the investigated inhibitors **I** and **II**

	$E_a$ (kJ mol <sup>-1</sup> )	$\Delta H_a$ (kJ mol <sup>-1</sup> )	$\Delta S_a$ (J mol <sup>-1</sup> )
Blank	54.63	51.99	-138.91
Inhibitor <b>I</b>	34.65	32.02	-221.80
Inhibitor <b>II</b>	40.97	38.37	-206.07

recognized that the increase of the inhibiting effect with temperature corresponds to a value of the apparent activation energy which is lower than that in blank (Table 6) [51]. This demonstrates that both inhibitors **I** and **II** adsorb on the metal surface forming strong chemisorption bonds.

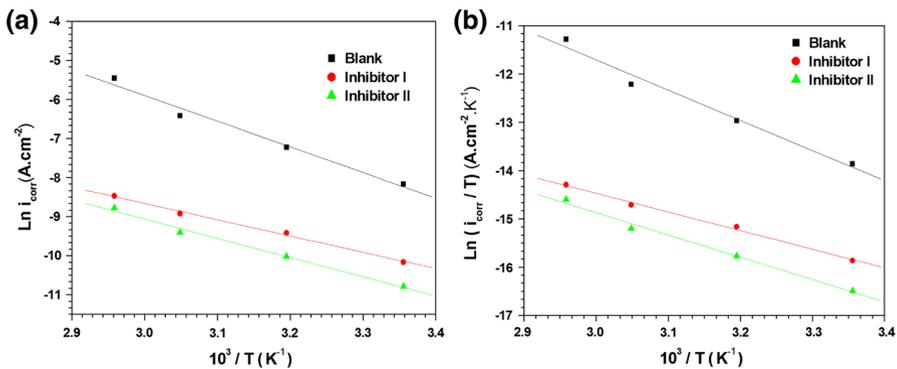
An alternative formula of the Arrhenius equation is used to calculate the enthalpy and entropy of activation [52, 53]:

$$I_{\text{corr}} = \frac{RT}{Nh} \exp\left(\frac{\Delta S_a}{R}\right) \exp\left(-\frac{\Delta H_a}{RT}\right) \tag{8}$$

where  $N$  is Avogadro’s constant,  $h$  is Planck’s constant,  $\Delta S_a$  is the change of entropy for activation, and  $\Delta H_a$  is the change of enthalpy for activation.

From the plots of  $\ln(I_{\text{corr}}/T)$  versus  $1000/T$  which yielded straight lines (Fig. 10b),  $\Delta H_a$  is deduced from the slope (slope =  $-\Delta H_a/R$ ) and  $\Delta S_a$  is evaluated from the intercept [intercept =  $\ln(R/Nh) + \Delta S_a/R$ ]. The values of  $\Delta H_a$  and  $\Delta S_a$  were calculated and are listed in Table 6.

The values of  $\Delta H_a$  and  $E_a$  are close to each other as expected from the concept of transition state theory and are higher in the absence of both inhibitors than in their presence. It is also clear that the activation enthalpies vary in the same manner as the activation energies, supporting the previously proposed inhibition mechanisms. In addition, large and negative values of the entropy for both inhibitors imply that the activated complex in the rate-determining step represents an association rather than a dissociation step, meaning that a decrease in disordering takes place on going from reactants to the activated complex [51].



**Fig. 10** **a** Arrhenius plots of  $\ln I_{\text{corr}}$  versus  $10^3/T$  and **b**  $\ln I_{\text{corr}}/T$  versus  $10^3/T$  for steel corrosion in 0.5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> for inhibitors **I** and **II** at concentration 5 × 10<sup>-4</sup>M

## Surface analysis

Fluorescence-X technique was used to determine which elements are present on the studied steel surface before and after exposure to the corrosive solution with and without inhibitors. The presence of different elements in the surface sample is confirmed through observation of corresponding peaks centered at energies very close to their tabulated line energies.

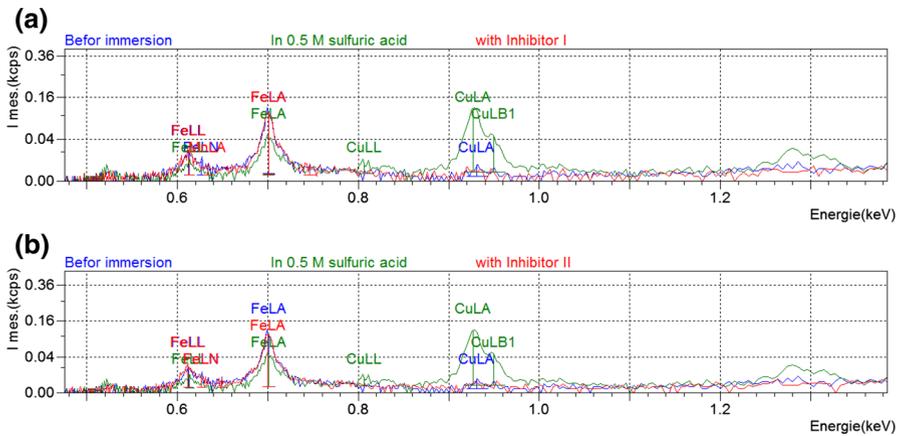
Steel specimens were immersed in 0.5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> with and without  $5 \times 10^{-4}$  M of inhibitors **I** and **II** for 18 h. The surface compositions were determined by fluorescence-X. The percentages of chemical elements are displayed in Table 7 and a section of XRF spectra are shown in Fig. 10. From Table 7, comparison of the composition of the steel surface before and after immersion of the specimen in 0.5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> shows that the Cu percentage on the corroded surface increased from 0.938 to 11.543 % (Fig. 11a, b; Table 7).

This result indicates that the rust layer formed on the Cu-containing steel was enriched with Cu compounds. Enrichment of the copper on the surface of the Cu-containing steel by selective dissolution and re-deposition of copper was confirmed previously by Yoon et al. [54]. However, Fig. 10 shows that there were no significant differences between the steel surface before and after immersion in both inhibited solutions. The Fe percent on the steel specimens' surfaces that emerged in both inhibited solutions did not vary significantly. These data show that the studied steel surfaces are free from corrosion compounds in both inhibited solutions. This is due to the formation of an adsorbed film of inhibitors on the surface.

Raman microscopy was used to characterize the studied steel surfaces before and after exposure to the corrosive solution with and without inhibitors, as shown in Fig. 11. Three specimens (10 mm × 10 mm × 10 mm) were immersed in 0.5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> with or without inhibitors **I** and **II** for 18 h, taken out of the solution, rinsed with distilled water, dried, and then tested in air by Raman spectroscopy. One freshly polished specimen was tested in air by Raman spectroscopy for comparison.

**Table 7** Percentage in mass obtained from XRF analyses of the different elements composing the studied steel surface exposed to three conditions

Elements	% mass			
	Steel before immersion	Steel after 18 h in 0.5 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Steel after 18 h in 0.5 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + $5 \times 10^{-4}$ Inhibitor <b>I</b>	Steel after 18 h in 0.5 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + $5 \times 10^{-4}$ Inhibitor <b>II</b>
Al	0.919	0.379	0.456	0.737
Si	0.351	0.198	0.175	0.293
P	0.023	0.963	0.016	0.061
S	0.048	0.381	0.098	0.108
Mn	0.524	0.685	0.479	0.556
Fe	97.197	85.851	98.040	97.758
Cu	0.938	11.543	0.736	0.487



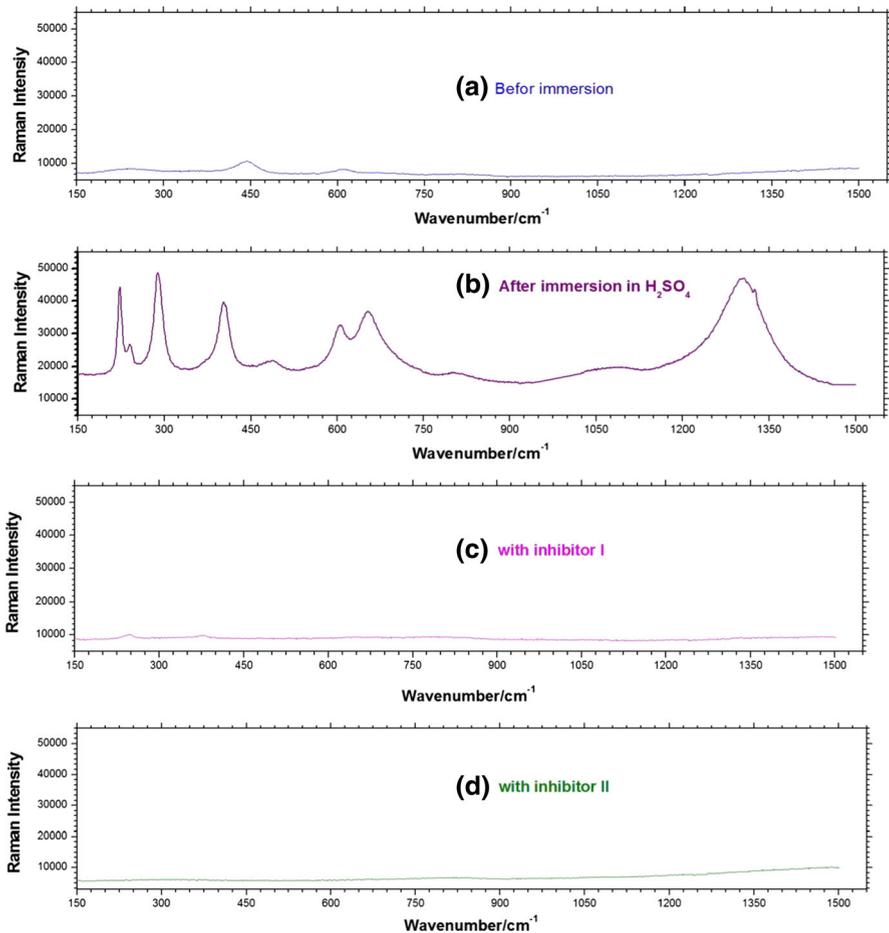
**Fig. 11** Section of the XRF spectra for the studied steel: **a** before immersion, after immersion in 0.5 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  and after immersion with 0.5 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  in the presence of inhibitor **I**; and **b** before immersion, after immersion in 0.5 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  and after immersion with 0.5 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  in the presence of inhibitor **II**

To confirm the homogeneity of the surface of each specimen, diverse spectra were recorded over the Raman shift range of  $1550\text{--}150\text{ cm}^{-1}$  from different regions under the same conditions (633 nm, 200 s, 20 mW). Minor changes to the band position or intensity were observed.

It can clearly be observed that the surface of the specimen in the 0.5 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (Fig. 12b) is seriously damaged as compared to that before immersion (Fig. 12a). The spectrum of steel in 0.5 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  confirms the presence of goethite  $\alpha\text{-FeOOH}$  ( $289, 402, 476, 560$  and  $654\text{ cm}^{-1}$ ), hematite  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  ( $222, 242, 289, 487, 608$  and  $1328\text{ cm}^{-1}$ ) and  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  ( $654$  and  $1328\text{ cm}^{-1}$ ) [55]. Compositions of corrosion products such as  $\alpha\text{-FeOOH}$ ,  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  and  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  were observed previously by Raman testing when the tests were conducted in air [55].

The examination of the specimens immersed with both inhibitors **I** and **II** by Raman spectroscopy with the same measurement parameters indicates that there is very much less corrosion products. The absence of the ferric compounds peaks from the obtained spectra confirms that, in the presence of both inhibitors, the damage to the steel surfaces is significantly reduced (Fig. 12c, d). This demonstrates that the inhibitors have formed a protective film on the steel surfaces and as a result have reduced the extent of corrosion.

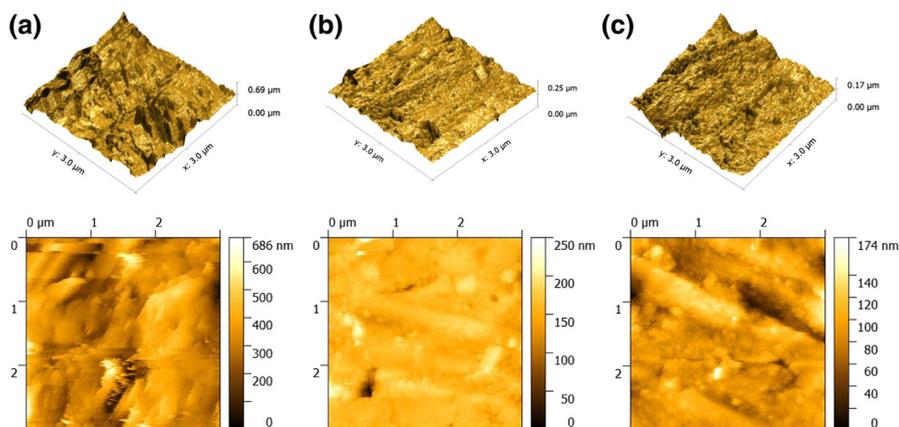
Atomic force microscopy images of the steel, after 4 days immersion in 0.5 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  solution with and without inhibitors, are shown in Figs. 13a–c. In the absence of inhibitor (Fig. 13a), the surface displayed a very irregular topography due to corrosion attack. The average roughness  $R_a$  of the steel in 0.5 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  solution without inhibitor was calculated to be 65.6 nm by atomic force microscopy (Fig. 13a). In the presence of inhibitors **I** and **II**, smoother surfaces were obtained and the  $R_a$  values decreased to 11.1 nm and 14.5 nm, respectively (Fig. 13b, c) as a consequence of low corrosion damage and the protective formation of an inhibitor layer on the steel surface.



**Fig. 12** Raman spectra for the studied steel: **a** before immersion, **b** after immersion in 0.5 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , **c** after immersion with 0.5 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  in the presence of inhibitor **I**, and **d** after immersion with 0.5 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  in the presence of inhibitor **II**

## Quantum chemistry method

The quantum chemical parameters, such as the energies of the molecular orbitals,  $E_{\text{HOMO}}$  (highest occupied molecular energy) and  $E_{\text{LUMO}}$  (lowest unoccupied molecular orbital energy),  $\Delta E_{\text{L-H}} = E_{\text{LUMO}} - E_{\text{HOMO}}$  (energy of the gap), dipole moment ( $\mu$ ), as well as some other structural parameters, have been determined for possible relationships with the inhibitor efficiency of our inhibitors. The optimized structures, HOMO and LUMO of the inhibitors are shown in Fig. 13. Table 8 contains various electronic parameters, i.e.  $E_{\text{HOMO}}$ ,  $E_{\text{LUMO}}$ ,  $\Delta E_{\text{L-H}}$  and dipole moment ( $\mu$ ).



**Fig. 13** 2D/3D of steel electrode surface by atomic force microscopy after 4 days immersion in: **a**  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (0.5 M), **b**  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (0.5 M) +  $5 \times 10^{-4}$  M of Inhibitor **I**, **c**  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (0.5 M) +  $5 \times 10^{-4}$  M of Inhibitor **II**

**Table 8** Calculated quantum chemical parameters of inhibitors **I** and **II** calculated at the DFT level using the B3LYP/6-31G (p, d) basis set

Inhibitor	$E_{\text{HOMO}}$ (eV)	$E_{\text{LUMO}}$ (eV)	$\Delta E$ (eV)	$\mu$ Dipole movement (D)
I	-5.909	-1.357	4.552	4.5602
II	-6.305	-1.485	4.820	11.8462

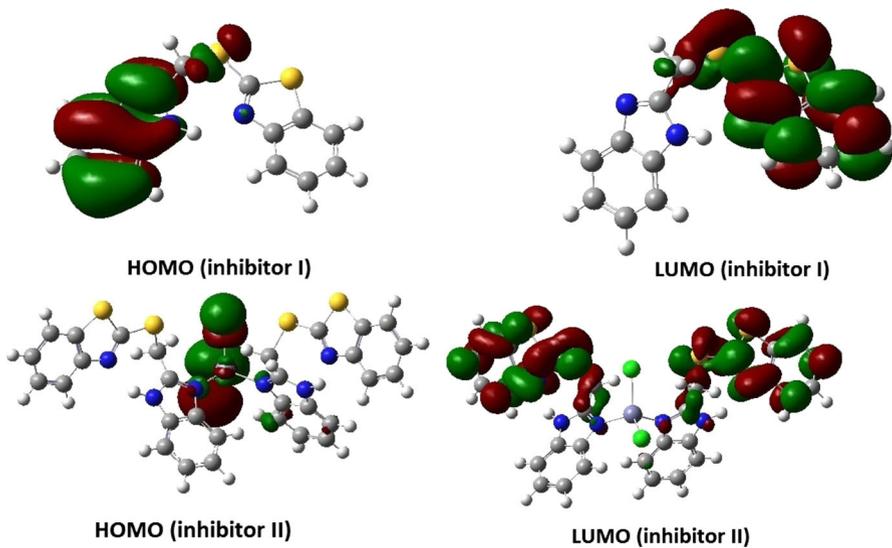
It is clear from Table 9, that inhibitor **II** has the highest value of dipole moment ( $\mu$ ) as compared to inhibitor **I**. This highest value increases its polarizability. It has also been reported that increasing values of ( $\mu$ ) may facilitate adsorption of inhibitor on the metal surface by influencing the transport process through the adsorbed layer and therefore inhibition efficiency enhanced [56].

On the other hand, the highest values of the surface area and the molecular weight enhance the effective coverage of inhibitor **II** molecules onto the metal surface leading to the increase in inhibition efficiency. While inhibitor **I** has the lowest inhibition efficiency, this is because it has the lowest molecular area and molecular weight [57, 58]. This is in a good agreement with the experimental observations, suggesting that inhibitor **II** has the highest inhibition efficiency when compared to **I**.

The frontier molecule orbital density distributions of the two inhibitors are presented in Fig. 13, from which it can be seen that the population of the LUMO of inhibitor **II** is focused around the benzothiazole methylthioether moiety. The presence of sulfur in the organic structures makes possible the formation of the  $d\pi$ - $d\pi$  bond resulting from overlap of 3d electrons from Fe atoms to the 3d vacant orbital of the sulfur atom, which enhances the adsorption of the compounds on the metal surface [59]. In this context, the quantum chemical calculation shows that inhibitor **II** has a lower value of  $E_{\text{LUMO}}$  as compared to inhibitor **I** and therefore has

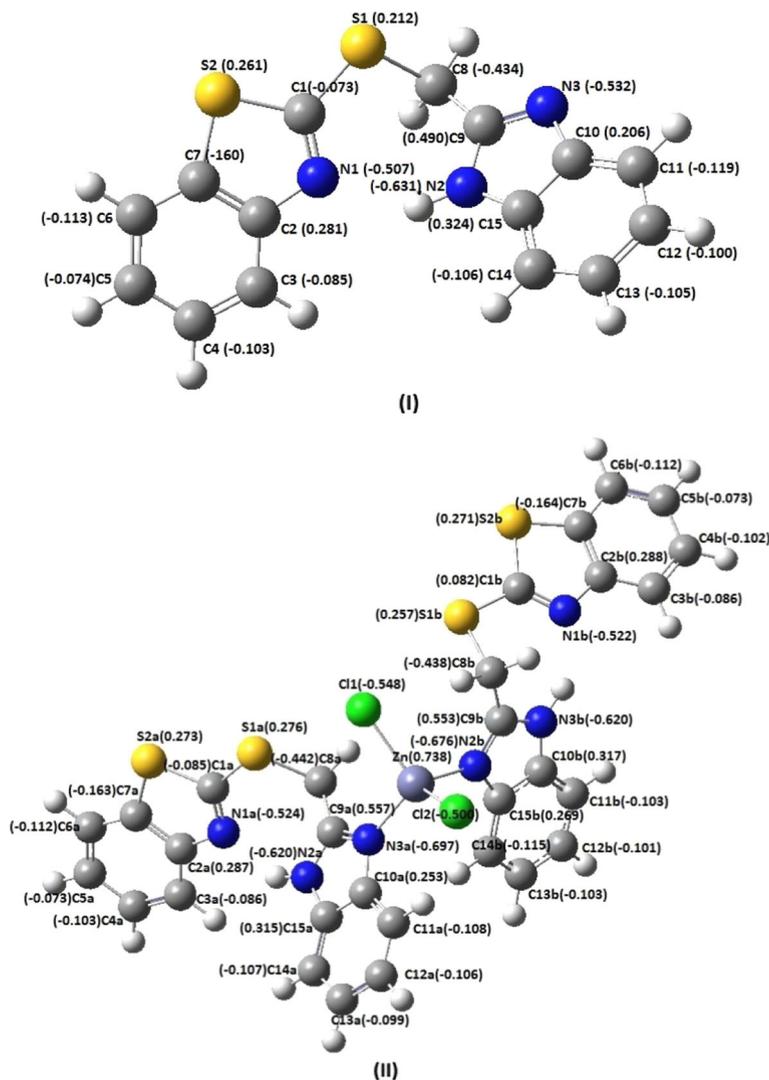
**Table 9** Mulliken charges of heteroatoms for inhibitors **I** and **II**

Inhibitors	Mulliken charges
<b>I</b>	
N(1)	-0.507
S(1)	0.212
S(2)	0.261
N(2)	-0.631
N(3)	-0.532
<b>II</b>	
Zn	0.738
N(1a)	-0.524
N(2a)	-0.620
N(3a)	-0.697
N(2b)	-0.676
N(3b)	-0.620
N(1b)	-0.522
S(1a)	0.276
S(2a)	0.273
S(1b)	0.257
S(2b)	0.271
Cl(1)	-0.548
Cl(2)	-0.500

**Fig. 14** HOMO and LUMO of the inhibitors **I** and **II** at the B3LYP/6-31G (p, d)

the highest electron-receiving tendency. This means that the benzothiazole methylthioether moiety in inhibitor **II**, with the lowest LUMO density, is probably more oriented towards anodic sites and that the adsorption occurs by receiving electrons from the steel surface. Therefore, it can be concluded that the adsorption system of **II** is more stable and yields a better inhibition performance.

On the other hand, it can be seen in Fig. 14 that the HOMO location of inhibitor **I** is distributed throughout the benzimidazole methylthioether moiety, while the HOMO location of inhibitor **II** is localized on the halogen region. According to the HOMO distributions, it can be said that inhibitor **II** carries its rich negative centers



**Fig. 15** The charge density of the inhibitors **I** and **II** at 6-31G (p, d)

in a small region in comparison with inhibitor **I**, and therefore its adsorption on the cathodic sites of steel is facilitated due to their partial HOMO distribution compared to **I**.

However, inhibitor **I** has the lowest value of  $\Delta E_{L-H}$ , which means that **I** is a better inhibitor than **II** which is opposite to our experimental finding. Thus, it is clear that all the quantum chemical parameters cannot be correlated with the experimental inhibition efficiency and hence the interaction of the inhibitor in the corrosion process is complex in nature [49].

By comparing the Mulliken charges on the atoms of both inhibitors obtained from the optimized structure, the larger negative atoms are found in the N atoms (Table 9; Fig. 15), which are active adsorptive atoms. So, these atoms act as an electronic donor and there is an electrostatic attraction between the surface of metal and the inhibitor molecules in both cases.

## Conclusion

Corrosion inhibition efficiency of ligand (**I**) and its Zn(II) complex (**II**) increase as the concentrations of both inhibitors increase. The order of the inhibition efficiency of the inhibitors as given by polarization measurements is in good agreement with that obtained from electrochemical impedance measurements. Potentiostatic polarization data indicated that these compounds are mixed-type inhibitors. The adsorption of inhibitor molecules follows the Langmuir adsorption isotherm with a chemisorption mechanism. Surface analyses (XRF) of the corroded surfaces conducted after the immersion tests indicated that the rust layer formed on the surface was enriched with Cu compounds. Quantum chemical calculations were carried out and there is a good correlation between the quantum chemical calculations and the experimentally obtained results.

**Acknowledgments** We thank MESRS (Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique) and ATRST (Agence Thématique de Recherche Scientifique et Technologique) for financial support. BS thanks Professor M. Zaabat (Laboratory of active components and materials, University Larbi Ben M'hidi Oum El Bouaghi) for his assistance in the evaluation of surface morphology.

## References

1. B. Sanyal, Prog. Org. Coat. **9**, 165 (1981)
2. E.-S.M. Sherif, Appl. Surf. Sci. **292**, 190 (2014)
3. P.A.L. Anawe, C.U. Obi, S.S. Mehdi, K.O. Ogunniranc, B.I. Ita, C.O. Ehi-Eromosele, Prot. Met. Phys. Chem. Surf. **51**, 458 (2015)
4. G. Moretti, F. Guidi, F. Fabris, Corros. Sci. **76**, 216 (2013)
5. M. Lagrenée, B. Mernari, M. Bouanis, M. Traisnel, F. Bentiss, Corros. Sci. **44**, 573 (2002)
6. S. Kertit, J. Aride, A. Ben-Bachir, A. Sghiri, A. Elkholy, M. Etman, J. Appl. Electrochem. **19**, 83 (1989)
7. M. Özcan, İ. Dehri, M. Erbil, Appl. Surf. Sci. **236**, 155 (2004)
8. R. Agrawal, T.K.G. Namboodhiri, Corros. Sci. **30**, 37 (1990)
9. V.V. Torres, V.A. Rayol, M. Magalhães, G.M. Viana, L.C.S. Aguiar, S.P. Machado, H. Orofino, E. D'Elia, Corros. Sci. **79**, 108 (2014)
10. A. Popova, M. Christov, A. Vasilev, Corros. Sci. **94**, 70 (2015)

11. B.P. Markhali, R. Naderi, M. Mahdavian, M. Sayebani, S.Y. Arman, *Corros. Sci.* **75**, 269 (2013)
12. N. Kovačević, A. Kokalj, *Corros. Sci.* **73**, 7 (2013)
13. A. Popova, M. Christov, A. Zvetanova, *Corros. Sci.* **49**, 2131 (2007)
14. A. Popova, *Corros. Sci.* **49**, 2144 (2007)
15. N. Kovačević, I. Miloshev, A. Kokalj, *Corros. Sci.* **98**, 457 (2015)
16. N.C. Subramanyam, S.M. Matanna, *Corros. Sci.* **25**, 163 (1985)
17. L. Guo, S. Zhu, S. Zhang, Q. He, W. Li, *Corros. Sci.* **87**, 366 (2014)
18. E.M. Sherif, S.-M. Park, *Corros. Sci.* **48**, 4065 (2006)
19. E.-S.M. Sherif, R.M. Erasmus, J.D. Comins, *Corros. Sci.* **50**, 3439 (2008)
20. M. Mishra, K. Tiwari, A.K. Singh, V.P. Singh, *Polyhedron* **77**, 57 (2014)
21. M. Mishra, K. Tiwari, P. Mourya, M.M. Singh, V.P. Singh, *Polyhedron* **89**, 29 (2015)
22. P. Singh, A.K. Singh, V.P. Singh, *Polyhedron* **65**, 73 (2013)
23. A.A. Massoud, A. Hefnawy, V. Langer, M.A. Khatab, L. Öhrstrom, M.A.M. Abu-Youssef, *Polyhedron* **28**, 2794 (2009)
24. M.C. Burla, R. Caliendo, M. Camalli, B. Carrozzini, G.L. Cascarano, L. De Caro, C. Giacovazzo, G. Polidori, R. Spagna, *J. Appl. Cryst.* **38**, 381 (2003)
25. G.M. Sheldrick, *Acta Cryst. A* **64**, 112 (2008)
26. L.J. Farrugia, *J. Appl. Cryst.* **45**, 849 (2012)
27. G.M. Sheldrick, *SADABS Bruker AXS Inc* (Madison, Wisconsin, 2002)
28. A.L. Spek, *Acta Cryst. C* **71**, 9 (2015)
29. 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, T. Keith, 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. Crossi, 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 C.01; Gaussian Inc., Wallingford CT. (2009)
30. A.D. Becke, *J. Chem. Phys.* **98**, 5648 (1993)
31. C. Lee, W. Yang, R.G. Parr, *Phys. Rev. B* **37**, 785 (1988)
32. R. Dennington, T. Keith, J. Millam, *GaussView Version 5.0.9* (Semichem Inc., Shawnee Mission, 2009)
33. L. Mishra, K.A. Pandey, U.C. Agarwala, *Indian J. Chem. Sect. A* **32**, 442 (1993)
34. A.K. Satapathy, G. Gunasekaran, S.C. Sahoo, K. Amit, P.V. Rodrigues, *Corros. Sci.* **51**, 2848 (2009)
35. Y. Yan, W.H. Li, L.K. Cai, B.R. Hou, *Electrochim. Acta* **53**, 5953 (2008)
36. M. Farsak, H. Keleş, M. Keleş, *Corros. Sci.* **98**, 223 (2015)
37. H. Hamani, T. Douadi, M. Al-Noaimi, S. Issaadi, D. Daoud, S. Chafaa, *Corros. Sci.* **88**, 234 (2014)
38. M. Mahdavian, A.M.M. Attar, *Electrochim. Acta* **50**, 4645 (2005)
39. F. Mansfeld, M.W. Kendig, S. Tsai, *Corrosion* **38**, 478 (1982)
40. J.R. Macdonald, *Impedance Spectroscopy* (Wiley, New York, 1987)
41. L.-G. Qiu, A.-J. Xie, Y.-H. Shen, *Mat. Chem. Phys.* **91**, 269 (2005)
42. A. Ghanbari, M.M. Attar, M. Mahdavian, *Mat. Chem. Phys.* **124**, 1205 (2010)
43. J. Cruz, T. Pandiyan, E. Garcia-Ochoa, *J. Electroanal. Chem.* **583**, 8 (2005)
44. S. Şafak, B. Duran, A. Yurt, G. Türkoğlu, *Corros. Sci.* **54**, 251 (2012)
45. N. Dinodi, A.N. Shetty, *Corros. Sci.* **85**, 411 (2014)
46. M.A. Hegazy, *J. Mol. Liq.* **208**, 227 (2015)
47. S. Deng, X. Li, X. Xie, *Corros. Sci.* **80**, 276 (2014)
48. J. Aljourani, K. Raieisi, M.A. Golozar, *Corros. Sci.* **51**, 1836 (2009)
49. K.R. Ansari, M.A. Quraishi, A. Singh, *Corros. Sci.* **95**, 62 (2015)
50. S.A. Umoren, I.B. Obot, A. Madhankumar, Z.M. Gasem, *Carbohydr. Polym.* **124**, 280 (2015)
51. M.A. Amin, M.A. Ahmed, H.A. Arida, T. Arslan, M. Saracoglu, F. Kandemirli, *Corros. Sci.* **53**, 540 (2011)
52. G.E. Badr, *Corros. Sci.* **51**, 2529 (2009)
53. B.G. Ateya, B.E. El-Anadoul, F.M. El-Nizamy, *Corros. Sci.* **24**, 509 (1984)
54. J.H. Hong, S.H. Lee, J.G. Kim, J.B. Yoon, *Corros. Sci.* **54**, 174 (2012)

55. X. Zhang, K. Xiao, C. Dong, J. Wua, X. Li, Y. Huang, *Eng. Fail. Anal.* **18**, 1981 (2011)
56. H. Wang, X. Wang, H. Wang, L. Wang, A. Liu, *J. Mol. Model.* **13**, 147 (2007)
57. I.B. Obot, N.O. Obi-Egbedi, S.A. Umoren, *Corros. Sci.* **51**, 1868 (2009)
58. M.N. EL-Haddad, A.S. Fouda, *Prot. Met. Phys. Chem. Surf* **49**, 753 (2013)
59. H.D. Leçe, K.C. Emregül, O. Atakol, *Corros. Sci.* **50**, 1460 (2008)



## Crystal structure of {bis[(1*H*-benzimidazol-2-yl- $\kappa$ N<sup>3</sup>)methyl]sulfane}dichloridomercury(II)

Mehdi Bouchouit, Saida Benzerka, Abdelmalek Bouraiou, Hocine Merazig, Ali Belfaitah and Sofiane Bouacida

*Acta Cryst.* (2015). **E71**, m253–m254



**IUCr Journals**  
CRYSTALLOGRAPHY JOURNALS ONLINE

This open-access article is distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Licence <http://creativecommons.org/licenses/by/2.0/uk/legalcode>, which permits unrestricted use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original authors and source are cited.





# Crystal structure of {bis[(1*H*-benzimidazol-2-yl- $\kappa$ N<sup>3</sup>)methyl]sulfane}dichlorido-mercury(II)

Mehdi Bouchouit,<sup>a</sup> Saida Benzerka,<sup>b</sup> Abdelmalek Bouraiou,<sup>a</sup> Hocine Merazig,<sup>a</sup> Ali Belfaitah<sup>c</sup> and Sofiane Bouacida<sup>a,d,\*</sup>

<sup>a</sup>Unité de Recherche de Chimie de l'Environnement et Moléculaire Structurale CHEMS, Université Frères Montouri, Constantine 25000, Algeria, <sup>b</sup>Laboratoire de Synthèse des Molécules d'Intérêts Biologiques, Université des Frères Mentouri, Constantine 25000, Algeria, <sup>c</sup>Laboratoire des Produits Naturels d'Origine Végétale et de Synthèse Organique, PHYSYNOR, Université Frères Montouri, Constantine 25000, Algeria, and <sup>d</sup>Département Sciences de la Matière, Faculté des Sciences Exactes et Sciences de la Nature et de la Vie, Université Oum El Bouaghi, Algeria.

\*Correspondence e-mail: bouacida\_sofiane@yahoo.fr

Received 2 December 2015; accepted 7 December 2015

Edited by W. Imhof, University Koblenz-Landau, Germany

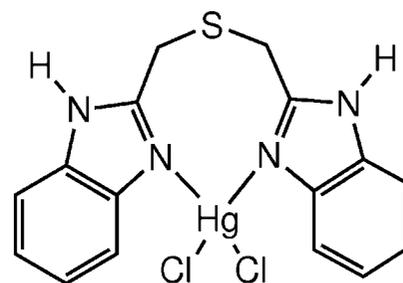
In the asymmetric unit of the title compound, [HgCl<sub>2</sub>(C<sub>16</sub>H<sub>14</sub>N<sub>4</sub>S)], the Hg<sup>II</sup> cation is linked to two Cl atoms and two imidazole N atoms of the chelating bis[(1*H*-benzimidazol-2-yl)methyl]sulfane ligand, forming a slightly distorted tetrahedral environment. The substituted imidazole rings of the ligand are almost perfectly planar [with maximum deviations of 0.017 (3) and 0.012 (3) Å] and form a dihedral angle of 42.51 (5)°. The crystal packing can be described as alternating layers parallel to (010). In this arrangement, N—H...Cl hydrogen bonds between the N—H groups of the benzimidazole moieties and chloride ligands are responsible for the formation of the chain-like packing pattern along [010] exhibiting a C(6) graph-set motif.

**Keywords:** crystal structure; benzimidazole derivatives; mercury(II); hydrogen-bond patterns.

**CCDC reference:** 1440754

## 1. Related literature

For the synthesis and applications of benzimidazole derivatives, see: Tiwari *et al.* (2007); Gowda *et al.* (2009); Sondhi *et al.*, (2010). For the coordination of benzimidazole derivatives, see: Téllez *et al.* (2008); Sundberg & Martin (1974); Reedijk (1987).



## 2. Experimental

### 2.1. Crystal data

[HgCl<sub>2</sub>(C<sub>16</sub>H<sub>14</sub>N<sub>4</sub>S)]  
*M<sub>r</sub>* = 565.86  
 Orthorhombic, *Pbca*  
*a* = 13.8558 (3) Å  
*b* = 15.4983 (4) Å  
*c* = 16.1108 (4) Å

*V* = 3459.66 (14) Å<sup>3</sup>  
*Z* = 8  
 Mo *K*α radiation  
 $\mu$  = 9.33 mm<sup>-1</sup>  
*T* = 295 K  
 0.16 × 0.11 × 0.09 mm

### 2.2. Data collection

Bruker APEXII diffractometer  
 Absorption correction: multi-scan  
 (SADABS; Sheldrick, 2002)  
*T<sub>min</sub>* = 0.646, *T<sub>max</sub>* = 0.746

78309 measured reflections  
 5594 independent reflections  
 4351 reflections with *I* > 2σ(*I*)  
*R<sub>int</sub>* = 0.035

### 2.3. Refinement

$R[F^2 > 2\sigma(F^2)] = 0.020$   
 $wR(F^2) = 0.046$   
*S* = 1.01  
 5594 reflections

217 parameters  
 H-atom parameters constrained  
 $\Delta\rho_{\max} = 0.86 \text{ e \AA}^{-3}$   
 $\Delta\rho_{\min} = -0.93 \text{ e \AA}^{-3}$

**Table 1**  
Hydrogen-bond geometry (Å, °).

<i>D</i> —H... <i>A</i>	<i>D</i> —H	H... <i>A</i>	<i>D</i> ... <i>A</i>	<i>D</i> —H... <i>A</i>
N3—H3N...Cl1 <sup>i</sup>	0.86	2.35	3.178 (2)	163
N4—H4N...Cl2 <sup>ii</sup>	0.86	2.76	3.508 (2)	147

Symmetry codes: (i)  $-x, y + \frac{1}{2}, -z + \frac{1}{2}$ ; (ii)  $x, -y + \frac{1}{2}, z + \frac{1}{2}$ .

Data collection: APEX2 (Bruker, 2011); cell refinement: SAINT (Bruker, 2011); data reduction: SAINT; program(s) used to solve structure: SIR2002 (Burla *et al.*, 2005); program(s) used to refine structure: SHELXT (Sheldrick, 2015); molecular graphics: ORTEP-3 for Windows (Farrugia, 2012) and DIAMOND (Brandenburg & Berndt, 2001); software used to prepare material for publication: WinGX (Farrugia, 2012) and CRYSCAL (T. Roisnel, local program).

## Acknowledgements

Thanks are due to MESRS and DG-RSDT (Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique et la Direction Générale de la Recherche – Algérie) for financial support.

Supporting information for this paper is available from the IUCr electronic archives (Reference: IM2475).

### References

- Brandenburg, K. & Berndt, M. (2001). *DIAMOND*. Crystal Impact, Bonn, Germany.
- Bruker (2011). *APEX2* and *SAINT*. Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA.
- Burla, M. C., Caliandro, R., Camalli, M., Carrozzini, B., Cascarano, G. L., De Caro, L., Giacovazzo, C., Polidori, G. & Spagna, R. (2005). *J. Appl. Cryst.* **38**, 381–388.
- Farrugia, L. J. (2012). *J. Appl. Cryst.* **45**, 849–854.
- Gowda, N. R. T., Kavitha, C. V., Chiruvella, K. K., Joy, O., Rangappa, K. S. & Raghavan, S. C. (2009). *Bioorg. Med. Chem. Lett.* **19**, 4594–4600.
- Reedijk, J. (1987). *Comprehensive Coordination Chemistry*, Vol. 2, edited by G. Wilkinson, ch. 13. Oxford: Pergamon.
- Sheldrick, G. M. (2002). *SADABS*. University of Göttingen, Germany.
- Sheldrick, G. M. (2015). *Acta Cryst.* **A71**, 3–8.
- Sondhi, S. M., Rani, R., Singh, J., Roy, P., Agrawal, S. K. & Saxena, A. K. (2010). *Bioorg. Med. Chem. Lett.* **20**, 2306–2310.
- Sundberg, R. J. & Martin, R. B. (1974). *Chem. Rev.* **74**, 471–517.
- Téllez, F., López-Sandoval, H., Castillo-Blum, S. E. & Barba-Behrens, N. (2008). *ARKIVOC*, (v), 245–275.
- Tiwari, A. K., Mishra, A. K., Bajpai, A., Mishra, P., Singh, S., Sinha, D. & Singh, V. K. (2007). *Bioorg. Med. Chem. Lett.* **17**, 2749–2755.

## supporting information

*Acta Cryst.* (2015). E71, m253–m254 [doi:10.1107/S205698901502349X]

## Crystal structure of {bis[(1*H*-benzimidazol-2-yl- $\kappa$ N<sup>3</sup>)methyl]-sulfane}dichloridomercury(II)

Mehdi Bouchouit, Saida Benzerka, Abdelmalek Bouraiou, Hocine Merazig, Ali Belfaitah and Sofiane Bouacida

### S1. Chemical context

Benzimidazole derivatives are reported to be physiologically and pharmacologically active (Tiwari, *et al.*, 2007) and have shown different therapeutic properties such as antihypertensive, anticoagulant, antiallergic, analgesic, anti-inflammatory, antimicrobial, antiparasitic and antioxidant (Thimme Gowda, *et al.*, 2009). Because of their significant medicinal importance, the synthesis of substituted benzimidazoles has become a focus of synthetic organic chemistry (Sondhi, *et al.*, 2010). Benzimidazoles act as good ligands towards transition metal ions and give place to a variety of metal-ligand coordination modes. Their reactions with metal salts have played a significant role in the development of coordination chemistry of this class of ligands (Téllez, *et al.*, 2008). Several research groups have investigated the coordination behavior of benzimidazole derivatives towards transition metal ions (Sundberg & Martin 1974; Reedijk, 1987) and numerous studies concerned with the biological activity of coordination compounds containing benzimidazole derivatives are also in progress.

### S2. Structural commentary

Herein, we report the synthesis and structure determination of a new complex based on mercury and a chelating bis-benzimidazole ligand. The molecular structure of (I) together with the atomic numbering scheme is illustrated in Fig. 1.

In the asymmetric unit of [HgCl<sub>2</sub>(C<sub>16</sub>H<sub>14</sub>N<sub>4</sub>S)], (I), the Hg<sup>II</sup> cation is linked to two chlorine atoms and two imidazole N atoms of the chelating ligand bis((1*H*-benzo[*d*]imidazol-2-yl)methyl)sulfane forming a slightly distorted tetrahedral environment [Hg—N = 2.2991 (19) and 2.2471 (19) Å; Hg—Cl = 2.4459 (7) and 2.4554 (7) Å].

Substituted imidazole rings of the ligand are almost perfectly planar [with maximum deviation of 0.0170 (26) Å at C13 and 0.0121 (28) Å at C5] and form a dihedral angle of 42.51 (5)°.

### S3. Supramolecular features

The crystal packing can be described by alternating layers parallel to (010) (Figure 2). In this arrangement N—H⋯Cl hydrogen bonds between amine moieties and chloride ligands are responsible for the formation of the one-dimensional chain-like packing pattern exhibiting a C<sub>1</sub><sup>1</sup>(6) graph set motif (Etter *et al.*, 1990; Bernstein *et al.*, 1995). Additional hydrogen-bonding parameters are listed in Table 1. The packing is consolidated by  $\pi$ - $\pi$  stacking interactions with centroid to centroid distances of 3.5525 (14) to 3.6963 (14) Å between benzimidazole rings. These interactions link the molecules within the layers and also link the layers together reinforcing the cohesion of the complex structure.

#### S4. Synthesis and crystallization

Complex I was prepared by stirring 294 mg (1 mmol) of bis((1*H*-benzo[*d*]imidazol-2-yl)methyl)sulfane and 271 mg (1 mmol) HgCl<sub>2</sub> in 20 ml of methanol for 24 h. The obtained solid was filtered and recrystallized by diffusion of diethyl ether into a DMF solution of the title compound at room temperature. Colorless crystals (yield: 83%) suitable for the X-ray diffraction study were obtained by this procedure.

#### S5. Refinement

Crystal data, data collection and structure refinement details are summarized in Table 1. H atoms were localized on Fourier maps but introduced into calculated positions and treated as riding on their parent atom (C or N) with C—H = 0.93 Å (aromatic), C—H = 0.97 Å (methylene) and N—H = 0.86 Å (amine) with  $U_{\text{iso}}(\text{H}) = 1.2U_{\text{eq}}(\text{C or N})$ .

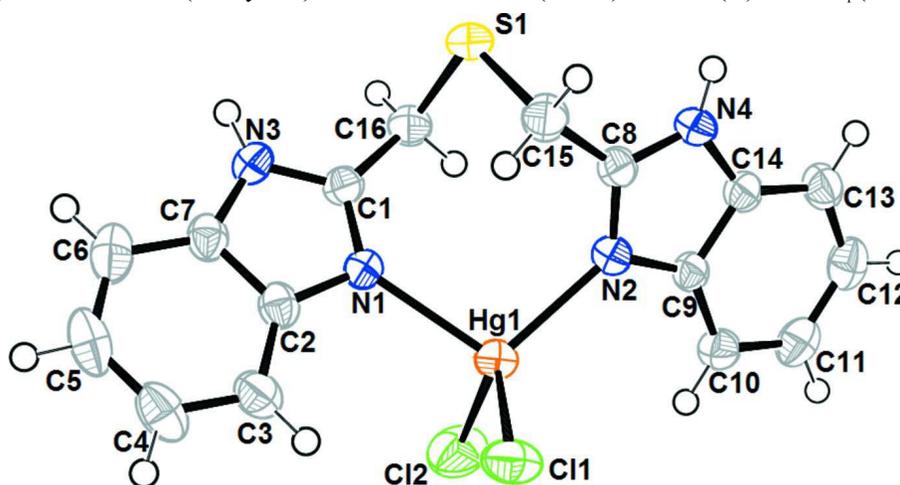


Figure 1

The molecular structure of the title compound with the atomic labelling scheme. Displacement ellipsoids are drawn at the 50% probability level. H atoms are represented as small spheres of arbitrary radii.

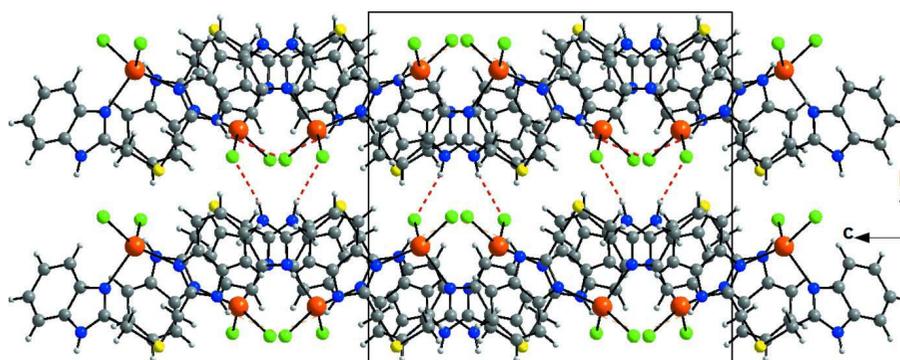


Figure 2

Alternating layers parallel to (010) plane of (I) at  $b = 1/4$  and  $b = 3/4$ , viewed down the  $a$  axis.

{Bis[(1*H*-benzimidazol-2-yl- $\kappa$ N<sup>3</sup>)methyl]sulfane}dichloridomercury(II)

#### Crystal data

[HgCl<sub>2</sub>(C<sub>16</sub>H<sub>14</sub>N<sub>4</sub>S)]  
 $M_r = 565.86$

Orthorhombic, *Pbca*  
 $a = 13.8558(3)$  Å

$b = 15.4983$  (4) Å  
 $c = 16.1108$  (4) Å  
 $V = 3459.66$  (14) Å<sup>3</sup>  
 $Z = 8$   
 $F(000) = 2144$   
 $D_x = 2.173$  Mg m<sup>-3</sup>  
 Mo  $K\alpha$  radiation,  $\lambda = 0.71073$  Å

Cell parameters from 9958 reflections

$\theta = 2.3$ – $29.6^\circ$   
 $\mu = 9.33$  mm<sup>-1</sup>  
 $T = 295$  K  
 Prism, colorless  
 $0.16 \times 0.11 \times 0.09$  mm

*Data collection*

Bruker APEXII  
 diffractometer  
 Radiation source: Enraf Nonius FR590  
 Graphite monochromator  
 CCD rotation images, thick slices scans  
 Absorption correction: multi-scan  
 (SADABS; Sheldrick, 2002)  
 $T_{\min} = 0.646$ ,  $T_{\max} = 0.746$

78309 measured reflections  
 5594 independent reflections  
 4351 reflections with  $I > 2\sigma(I)$   
 $R_{\text{int}} = 0.035$   
 $\theta_{\text{max}} = 31.2^\circ$ ,  $\theta_{\text{min}} = 2.5^\circ$   
 $h = -20 \rightarrow 20$   
 $k = -22 \rightarrow 22$   
 $l = -22 \rightarrow 23$

*Refinement*

Refinement on  $F^2$   
 Least-squares matrix: full  
 $R[F^2 > 2\sigma(F^2)] = 0.020$   
 $wR(F^2) = 0.046$   
 $S = 1.01$   
 5594 reflections  
 217 parameters  
 0 restraints  
 Primary atom site location: structure-invariant  
 direct methods

Secondary atom site location: difference Fourier  
 map  
 Hydrogen site location: inferred from  
 neighbouring sites  
 H-atom parameters constrained  
 $w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.0162P)^2 + 4.119P]$   
 where  $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$   
 $(\Delta/\sigma)_{\text{max}} = 0.001$   
 $\Delta\rho_{\text{max}} = 0.86$  e Å<sup>-3</sup>  
 $\Delta\rho_{\text{min}} = -0.93$  e Å<sup>-3</sup>

*Special details*

**Geometry.** All e.s.d.'s (except the e.s.d. in the dihedral angle between two l.s. planes) are estimated using the full covariance matrix. The cell e.s.d.'s are taken into account individually in the estimation of e.s.d.'s in distances, angles and torsion angles; correlations between e.s.d.'s in cell parameters are only used when they are defined by crystal symmetry. An approximate (isotropic) treatment of cell e.s.d.'s is used for estimating e.s.d.'s involving l.s. planes.

**Refinement.** Refinement of  $F^2$  against ALL reflections. The weighted  $R$ -factor  $wR$  and goodness of fit  $S$  are based on  $F^2$ , conventional  $R$ -factors  $R$  are based on  $F$ , with  $F$  set to zero for negative  $F^2$ . The threshold expression of  $F^2 > \sigma(F^2)$  is used only for calculating  $R$ -factors(gt) etc. and is not relevant to the choice of reflections for refinement.  $R$ -factors based on  $F^2$  are statistically about twice as large as those based on  $F$ , and  $R$ -factors based on ALL data will be even larger.

*Fractional atomic coordinates and isotropic or equivalent isotropic displacement parameters (Å<sup>2</sup>)*

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	$U_{\text{iso}}^*/U_{\text{eq}}$
C1	-0.02521 (16)	0.28013 (15)	0.20752 (14)	0.0275 (5)
C2	-0.08439 (18)	0.21383 (18)	0.17932 (16)	0.0350 (5)
H2	-0.0882	0.1613	0.207	0.042*
C3	-0.13721 (19)	0.2296 (2)	0.10828 (17)	0.0425 (7)
H3	-0.1779	0.1868	0.088	0.051*
C4	-0.1311 (2)	0.3079 (2)	0.06612 (17)	0.0447 (7)
H4	-0.1673	0.3155	0.0181	0.054*
C5	-0.07323 (19)	0.3743 (2)	0.09337 (17)	0.0404 (6)
H5	-0.0696	0.4266	0.0652	0.048*
C6	-0.02053 (17)	0.35897 (16)	0.16529 (15)	0.0289 (5)

C7	0.07692 (16)	0.36125 (15)	0.27412 (15)	0.0272 (5)
C8	0.14891 (18)	0.39298 (16)	0.33483 (16)	0.0332 (5)
H8A	0.193	0.4319	0.3068	0.04*
H8B	0.1862	0.3444	0.3551	0.04*
C9	0.0330 (2)	0.36181 (17)	0.47575 (17)	0.0355 (5)
H9A	-0.0062	0.3861	0.5198	0.043*
H9B	-0.0101	0.3339	0.4366	0.043*
C10	0.09852 (17)	0.29578 (15)	0.51189 (14)	0.0272 (4)
C11	0.17866 (16)	0.17664 (14)	0.53263 (14)	0.0247 (4)
C12	0.21845 (18)	0.09428 (16)	0.52899 (16)	0.0321 (5)
H12	0.2047	0.0568	0.4855	0.039*
C13	0.27933 (19)	0.07089 (18)	0.59296 (17)	0.0388 (6)
H13	0.3068	0.0161	0.5925	0.047*
C14	0.30100 (19)	0.12684 (19)	0.65845 (17)	0.0394 (6)
H14	0.3426	0.1085	0.7001	0.047*
C15	0.26224 (19)	0.20829 (18)	0.66267 (16)	0.0362 (6)
H15	0.277	0.2458	0.7059	0.043*
C16	0.19957 (16)	0.23173 (15)	0.59886 (14)	0.0274 (5)
N1	0.03651 (14)	0.28386 (12)	0.27585 (12)	0.0272 (4)
N2	0.11618 (14)	0.21920 (12)	0.47882 (12)	0.0268 (4)
N3	0.04426 (15)	0.40839 (13)	0.20965 (13)	0.0311 (4)
H3N	0.061	0.4605	0.1981	0.037*
N4	0.14764 (15)	0.30614 (13)	0.58354 (12)	0.0310 (4)
H4N	0.1468	0.3514	0.6144	0.037*
S1	0.09600 (6)	0.44882 (4)	0.42297 (4)	0.04249 (16)
Cl1	-0.09138 (5)	0.08943 (4)	0.37366 (4)	0.04179 (15)
Cl2	0.17398 (6)	0.08112 (5)	0.27101 (5)	0.0583 (2)
Hg1	0.063397 (7)	0.164790 (6)	0.357762 (6)	0.03372 (3)

Atomic displacement parameters ( $\text{\AA}^2$ )

	$U^{11}$	$U^{22}$	$U^{33}$	$U^{12}$	$U^{13}$	$U^{23}$
C1	0.0263 (10)	0.0325 (12)	0.0237 (11)	0.0028 (9)	0.0011 (9)	-0.0008 (9)
C2	0.0365 (13)	0.0382 (14)	0.0305 (13)	-0.0066 (10)	-0.0014 (10)	-0.0039 (11)
C3	0.0328 (13)	0.0611 (19)	0.0336 (14)	-0.0083 (12)	-0.0045 (11)	-0.0068 (13)
C4	0.0345 (13)	0.072 (2)	0.0279 (13)	0.0039 (13)	-0.0069 (11)	0.0007 (13)
C5	0.0421 (14)	0.0491 (16)	0.0301 (13)	0.0088 (12)	0.0002 (11)	0.0075 (12)
C6	0.0299 (11)	0.0332 (12)	0.0236 (11)	0.0046 (9)	0.0023 (9)	0.0005 (9)
C7	0.0309 (11)	0.0238 (10)	0.0268 (11)	0.0003 (8)	0.0015 (9)	0.0001 (9)
C8	0.0380 (12)	0.0284 (12)	0.0331 (13)	-0.0074 (10)	-0.0037 (10)	-0.0004 (10)
C9	0.0421 (13)	0.0332 (12)	0.0311 (13)	0.0104 (11)	0.0032 (11)	-0.0015 (10)
C10	0.0309 (11)	0.0270 (11)	0.0238 (11)	0.0008 (9)	0.0030 (9)	-0.0001 (9)
C11	0.0265 (10)	0.0259 (11)	0.0216 (10)	-0.0032 (8)	0.0019 (8)	0.0019 (8)
C12	0.0374 (12)	0.0281 (11)	0.0309 (13)	0.0009 (10)	0.0024 (10)	-0.0010 (10)
C13	0.0382 (13)	0.0357 (13)	0.0426 (15)	0.0062 (11)	0.0017 (11)	0.0098 (11)
C14	0.0355 (13)	0.0461 (15)	0.0366 (15)	-0.0004 (12)	-0.0050 (11)	0.0117 (12)
C15	0.0407 (14)	0.0405 (14)	0.0274 (12)	-0.0082 (11)	-0.0055 (10)	0.0009 (10)
C16	0.0299 (11)	0.0272 (11)	0.0250 (11)	-0.0042 (9)	0.0020 (9)	0.0019 (9)

N1	0.0315 (9)	0.0242 (9)	0.0259 (10)	-0.0014 (7)	-0.0034 (8)	0.0016 (8)
N2	0.0299 (9)	0.0253 (9)	0.0252 (10)	-0.0001 (7)	0.0000 (8)	-0.0015 (8)
N3	0.0395 (11)	0.0247 (9)	0.0291 (10)	-0.0005 (8)	-0.0004 (8)	0.0045 (8)
N4	0.0426 (11)	0.0249 (9)	0.0254 (10)	-0.0004 (8)	0.0015 (9)	-0.0043 (8)
S1	0.0708 (5)	0.0221 (3)	0.0345 (3)	0.0013 (3)	-0.0047 (3)	-0.0040 (3)
C11	0.0454 (3)	0.0340 (3)	0.0460 (4)	-0.0095 (3)	0.0061 (3)	-0.0095 (3)
C12	0.0735 (5)	0.0413 (4)	0.0601 (5)	0.0137 (4)	0.0196 (4)	-0.0056 (3)
Hg1	0.04398 (6)	0.02599 (5)	0.03120 (5)	-0.00193 (4)	-0.00583 (4)	-0.00131 (4)

*Geometric parameters (Å, °)*

C1—C2	1.391 (3)	C9—H9B	0.97
C1—N1	1.395 (3)	C10—N2	1.324 (3)
C1—C6	1.400 (3)	C10—N4	1.350 (3)
C2—C3	1.380 (4)	C11—N2	1.391 (3)
C2—H2	0.93	C11—C12	1.392 (3)
C3—C4	1.393 (4)	C11—C16	1.397 (3)
C3—H3	0.93	C12—C13	1.380 (4)
C4—C5	1.378 (4)	C12—H12	0.93
C4—H4	0.93	C13—C14	1.398 (4)
C5—C6	1.390 (4)	C13—H13	0.93
C5—H5	0.93	C14—C15	1.373 (4)
C6—N3	1.380 (3)	C14—H14	0.93
C7—N1	1.324 (3)	C15—C16	1.394 (3)
C7—N3	1.348 (3)	C15—H15	0.93
C7—C8	1.481 (3)	C16—N4	1.382 (3)
C8—S1	1.817 (3)	N1—Hg1	2.2991 (19)
C8—H8A	0.97	N2—Hg1	2.2471 (19)
C8—H8B	0.97	N3—H3N	0.86
C9—C10	1.487 (3)	N4—H4N	0.86
C9—S1	1.818 (3)	C11—Hg1	2.4554 (7)
C9—H9A	0.97	C12—Hg1	2.4459 (7)
C2—C1—N1	130.5 (2)	N2—C11—C16	108.38 (19)
C2—C1—C6	120.9 (2)	C12—C11—C16	120.7 (2)
N1—C1—C6	108.6 (2)	C13—C12—C11	116.8 (2)
C3—C2—C1	116.9 (3)	C13—C12—H12	121.6
C3—C2—H2	121.5	C11—C12—H12	121.6
C1—C2—H2	121.5	C12—C13—C14	122.1 (3)
C2—C3—C4	121.8 (3)	C12—C13—H13	118.9
C2—C3—H3	119.1	C14—C13—H13	118.9
C4—C3—H3	119.1	C15—C14—C13	121.6 (2)
C5—C4—C3	122.1 (3)	C15—C14—H14	119.2
C5—C4—H4	119	C13—C14—H14	119.2
C3—C4—H4	119	C14—C15—C16	116.5 (2)
C4—C5—C6	116.3 (3)	C14—C15—H15	121.7
C4—C5—H5	121.8	C16—C15—H15	121.7
C6—C5—H5	121.8	N4—C16—C15	132.4 (2)

N3—C6—C5	132.7 (2)	N4—C16—C11	105.41 (19)
N3—C6—C1	105.2 (2)	C15—C16—C11	122.2 (2)
C5—C6—C1	122.0 (2)	C7—N1—C1	106.27 (19)
N1—C7—N3	111.4 (2)	C7—N1—Hg1	132.12 (16)
N1—C7—C8	124.9 (2)	C1—N1—Hg1	121.26 (15)
N3—C7—C8	123.7 (2)	C10—N2—C11	106.81 (19)
C7—C8—S1	113.73 (18)	C10—N2—Hg1	128.73 (16)
C7—C8—H8A	108.8	C11—N2—Hg1	124.43 (14)
S1—C8—H8A	108.8	C7—N3—C6	108.5 (2)
C7—C8—H8B	108.8	C7—N3—H3N	125.8
S1—C8—H8B	108.8	C6—N3—H3N	125.8
H8A—C8—H8B	107.7	C10—N4—C16	108.43 (19)
C10—C9—S1	113.62 (19)	C10—N4—H4N	125.8
C10—C9—H9A	108.8	C16—N4—H4N	125.8
S1—C9—H9A	108.8	C8—S1—C9	101.89 (12)
C10—C9—H9B	108.8	N2—Hg1—N1	104.46 (7)
S1—C9—H9B	108.8	N2—Hg1—C12	119.40 (5)
H9A—C9—H9B	107.7	N1—Hg1—C12	101.48 (5)
N2—C10—N4	111.0 (2)	N2—Hg1—C11	111.85 (5)
N2—C10—C9	124.9 (2)	N1—Hg1—C11	107.47 (5)
N4—C10—C9	124.1 (2)	C12—Hg1—C11	110.77 (3)
N2—C11—C12	130.9 (2)		
N1—C1—C2—C3	-179.5 (2)	C2—C1—N1—Hg1	5.2 (3)
C6—C1—C2—C3	0.3 (4)	C6—C1—N1—Hg1	-174.53 (15)
C1—C2—C3—C4	0.6 (4)	N4—C10—N2—C11	1.2 (3)
C2—C3—C4—C5	-0.9 (5)	C9—C10—N2—C11	-178.4 (2)
C3—C4—C5—C6	0.3 (4)	N4—C10—N2—Hg1	-176.69 (15)
C4—C5—C6—N3	179.2 (3)	C9—C10—N2—Hg1	3.7 (3)
C4—C5—C6—C1	0.5 (4)	C12—C11—N2—C10	178.5 (2)
C2—C1—C6—N3	-179.8 (2)	C16—C11—N2—C10	-1.2 (2)
N1—C1—C6—N3	0.0 (3)	C12—C11—N2—Hg1	-3.4 (3)
C2—C1—C6—C5	-0.8 (4)	C16—C11—N2—Hg1	176.80 (14)
N1—C1—C6—C5	178.9 (2)	N1—C7—N3—C6	-0.9 (3)
N1—C7—C8—S1	-91.1 (3)	C8—C7—N3—C6	179.1 (2)
N3—C7—C8—S1	88.9 (3)	C5—C6—N3—C7	-178.3 (3)
S1—C9—C10—N2	-102.2 (3)	C1—C6—N3—C7	0.6 (3)
S1—C9—C10—N4	78.2 (3)	N2—C10—N4—C16	-0.8 (3)
N2—C11—C12—C13	179.7 (2)	C9—C10—N4—C16	178.9 (2)
C16—C11—C12—C13	-0.6 (3)	C15—C16—N4—C10	179.2 (3)
C11—C12—C13—C14	-0.3 (4)	C11—C16—N4—C10	0.0 (3)
C12—C13—C14—C15	0.3 (4)	C7—C8—S1—C9	67.4 (2)
C13—C14—C15—C16	0.7 (4)	C10—C9—S1—C8	67.0 (2)
C14—C15—C16—N4	179.2 (2)	C10—N2—Hg1—N1	26.7 (2)
C14—C15—C16—C11	-1.6 (4)	C11—N2—Hg1—N1	-150.88 (17)
N2—C11—C16—N4	0.8 (2)	C10—N2—Hg1—C12	139.14 (18)
C12—C11—C16—N4	-179.0 (2)	C11—N2—Hg1—C12	-38.46 (19)
N2—C11—C16—C15	-178.6 (2)	C10—N2—Hg1—C11	-89.2 (2)

C12—C11—C16—C15	1.6 (3)	C11—N2—Hg1—C11	93.18 (17)
N3—C7—N1—C1	0.9 (3)	C7—N1—Hg1—N2	29.2 (2)
C8—C7—N1—C1	-179.1 (2)	C1—N1—Hg1—N2	-158.52 (16)
N3—C7—N1—Hg1	173.99 (16)	C7—N1—Hg1—Cl2	-95.5 (2)
C8—C7—N1—Hg1	-6.0 (4)	C1—N1—Hg1—Cl2	76.74 (17)
C2—C1—N1—C7	179.2 (3)	C7—N1—Hg1—Cl1	148.2 (2)
C6—C1—N1—C7	-0.5 (3)	C1—N1—Hg1—Cl1	-39.57 (18)

Hydrogen-bond geometry (Å, °)

<i>D</i> —H $\cdots$ <i>A</i>	<i>D</i> —H	H $\cdots$ <i>A</i>	<i>D</i> $\cdots$ <i>A</i>	<i>D</i> —H $\cdots$ <i>A</i>
N3—H3N $\cdots$ C11 <sup>i</sup>	0.86	2.35	3.178 (2)	163
N4—H4N $\cdots$ C12 <sup>ii</sup>	0.86	2.76	3.508 (2)	147

Symmetry codes: (i)  $-x, y+1/2, -z+1/2$ ; (ii)  $x, -y+1/2, z+1/2$ .

## Résumé :

Les travaux réalisés dans le cadre de cette thèse ont comme but la préparation et la caractérisation de quelques ligands hétérocycliques azotés dérivés d'imidazole et de benzimidazole ainsi que leurs complexes de coordination 3d<sup>n</sup>. L'étude de leur potentiel anticorrosif ainsi que leur activité antimicrobienne a été également abordées.

Les ligands bis ((1*H*-benzo[d]imidazol-2-yl)méthyl)sulfane (**bbms**), 2-((1*H*-benzo[d]imidazol-2-ylthio))-1*H*-benzo[d]imidazole (**btmb**), 1-benzyl-2-méthyl-1*H*-imidazole (**bmi**), 2-((benzo[d]thiazol-2-ylthio)méthyl)1*H*-benzo[d]imidazole (**btmbt**) réagissent avec les chlorures de cobalt(II), de zinc (II) et de mercure(II) pour conduire à des complexes de coordination. Les structures des ligands et des complexes ont été élucidées par la spectroscopie infrarouge, la résonance magnétique nucléaire, l'UV-visible, l'analyse élémentaire et la diffraction des rayons X sur monocristal.

La caractérisation structurale par RX nous a révélé l'environnement tétraédrique des complexes et la stabilité de l'édifice cristallin par des liaisons hydrogène et les interactions  $\pi$ - $\pi$ . Des calculs théoriques pour quelques complexes ont été réalisés afin de comprendre la géométrie et l'aspect électronique des composés étudiés.

Le potentiel anticorrosif sur l'acier en milieu H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (0.5M) de certains complexes précédemment préparés a été démontré par l'utilisation des techniques électrochimiques. En parallèle, l'activité antimicrobienne de certains complexes a été évaluées envers quatre souches : *Pseudomonas syringae*, *Staphylococcus aureus*, *Klebsiella pneumonia* et *Pichia caribbica*.

## Mots clés :

Complexes de coordination; Benzimidazole; Imidazole; Inhibiteur de corrosion; Etude électrochimique ; Activité antimicrobienne; Structure électronique.

## Abstract:

The aim of this work was the preparation and characterization of new heterocyclic nitrogen donor ligands derived from imidazole and benzimidazole and their coordination compounds  $3d^n$  in order to evaluate their corrosion inhibition efficiency and their antimicrobial activity.

The ligands ((1*H*-benzo[d]imidazol-2-yl)methyl)sulfane (**bbms**), 2-((1*H*-benzo[d]imidazol-2-ylthio))-1*H*-benzo[d]imidazole (**btmb**), 1-benzyl-2-methyl-1*H*-imidazole (**bmi**), 2-((benzo[d]thiazol-2-ylthio)methyl)-1*H*-benzo[d]imidazole (**btmbt**) react with cobalt(II)chloride, zinc(II)chloride and mercury(II)chloride to give various complexes. The structures of the ligands and the corresponding complexes were determined by IR, UV-vis,  $^1\text{H}$  NMR,  $^{13}\text{C}$  NMR, elemental analysis and X-ray diffraction.

The structural characterization revealed the tetrahedral environment of the complexes and the stability of the crystalline structure by hydrogen bonds and  $\pi$ - $\pi$  interactions. Theoretical calculations for some complexes were carried out in order to understand the geometry and the electronic structure of some compounds.

The anticorrosive properties of some prepared compounds on steel in (0.5M)  $\text{H}_2\text{SO}_4$  medium were studied. In other hand, their antimicrobial properties were tested against four microbial strains: *Pseudomonas syringae*, *Staphylococcus aureus*, *Klebsiella pneumoniae* et *Pichia caribbica*.

## Keywords

Complexes; Benzimidazole; Imidazole; Corrosion inhibitors; Electrochemical technique; Antimicrobial activity; Electronic structure.

## ملخص:

تهدف هاته الاطروحة الى تصنيع مركبات حلقيه غير متجانسة مشتقة من الإيميدازول والبنزإيميدازول وكذلك المعقدات التساندية الموافقة لها، وهذا بهدف دراسة خواصها كمضادات لتأكل معدن الحديد الصلب وخواصها البيولوجية كمضادات الميكروبات.

المركبات **bbms** و **btmb** و **bmi** و **btmbt** تتفاعل مع كلوريد الزنك الثنائي وكلوريد الكوبالت الثنائي وكلوريد الزئبق الثنائي لتعطي مجموعة من المعقدات الموافقة. جميع المركبات والمعقدات المصنعة قد تم إثبات بنيتها الكيميائية بواسطة التقنيات الطيفية (IR، UV-visible،  $^{13}\text{C}$  و  $^1\text{H}$  RMN) والبعض منها قد تم إثبات بنيتها بطرق أخرى (حياد الأشعة السينية، التحليل الكمي العنصري).

مناقشة الهيكل البلوري كشفت لنا المحيط الرباعي للمعقدات واستقرارية الصرح البلوري بواسطة الروابط الهيدروجينية والتداخلات  $\pi-\pi$ . اجريت بعض العمليات الحسابية النظرية لبعض هياكل المعقدات من أجل فهم الهندسة والشكل الإلكتروني لهاته الأخيرة.

في الأخير تم دراسة قدرات هاته المركبات على تثبيط تأكل معدن الحديد الصلب في وسط حامضي  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (0.5M). كما قمنا أيضا بدراسة قدرة المركبات المصنعة كمضادات للميكروبات. تم دراسة فعالية هاته المركبات على أربع سلالات، *Pseudomonas syringae* و *aureus Staphylococcus* و *pneumonia Klebsiella* و *Pichia caribbica*.

## مفاتيح اللفظ:

معقد تساندي، إيميدازول، بنزإيميدازول، مضادات التآكل، تقنيات الكهروكيميائية، مضادات الميكروبات، البنية الالكترونية.