



REPUBLIQUE ALGÉRIENNE DÉMOCRATIQUE ET POPULAIRE

MINISTÈRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR

ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITÉ FRÈRES MENTOURI – CONSTANTINE 1

FACULTÉ DES SCIENCES EXACTES

DÉPARTEMENT DE CHIMIE

N°d'ordre33/DS/2023

N°Série05/CH/2023

THÈSE Présentée par

Chafai BOUKENTOUCHA

En vue de l'obtention du diplôme de Doctorat en Sciences

Spécialité : Chimie organique

Option : Chimie organique

Intitulée :

**Synthèse de nouveaux précurseurs de
porphyrines et application des dérivés
substitués de phosphonium**

Soutenue le 22 /06 /2023

Devant le jury :

Président	Pr. Youcef MECHEHOUD	U. frères Mentouri Constantine-1
Directeur de Thèse	Pr. Abdelmalek BOURAIYOU	U. frères Mentouri Constantine-1
Examineurs	Dr. Mina BOULKEROUNE	U. frères Mentouri Constantine-1
	Pr. Amel DJEDOUANI	ENS Assia Djébar-Constantine
	Pr. Raouf BOULCINA	U. Batna 2
	Dr. Smail TERCHI	U. Mohamed Boudiaf, M'sila



*À l'âme pure de mon père mon modèle et mon idéal
dans la vie.*

*À ma chère mère, je ne trouve pas les mots qui lui
rendent hommage, car elle est l'épopée de l'amour et
de la joie de vivre, et l'exemple de dévouement.*

À tous mes frères

À mes sœurs

À tous ce qui me sont chers.

À tous mes collègues et ami

AVANT-PROPOS

Ce travail a été effectué au niveau d'Unité de Recherche de Chimie de l'Environnement et Moléculaire Structurale (UR-CHEMS), Université Frères Mentouri - Constantine 1, dirigé par monsieur le professeur Hocine MERAZIG à qui j'exprime mes sincères remerciements pour m'avoir permis de réaliser mes travaux dans les meilleures conditions possibles.

Je remercie également vivement monsieur le Professeur Ali BENBOUDIAF, ancien directeur de thèse, et se tiens à lui exprimer le réconfort de mes sentiments respectés et sincères.

J'adresse mes plus vifs remerciements à Monsieur Abdelmalek BOURAIYOU, Professeur à l'Université frères Mentouri Constantine 1 pour avoir accepté, de prendre en charge l'encadrement, dont j'ai bénéficié, pour son aide lors de la rédaction de ce mémoire et pour le soutien moral.

Je tiens à adresser mes remerciements à Monsieur Youcef MECHEHOUD, Professeur à l'Université frères Mentouri Constantine 1 de m'avoir fait l'honneur de présider le jury de cette thèse.

J'exprime mon gratitude au Docteur Mina BOULKEROUNE, Maître de conférences (M.C.A) à l'Université frères Mentouri Constantine 1 pour avoir accepté de participer au jury de thèse en tant qu'examinatrice.

Je tiens également à remercier Monsieur Raouf BOULCINA, Professeur à l'université Batna 2, pour avoir accepté d'examiner ce travail de thèse.

Je voudrais également remercier vivement Monsieur Smail TERCHI, Maître de Conférences (M.C.A) à l'Université de Mohamed Boudiaf, M'sila, pour avoir accepté d'examiner ce travail.

Je tiens à remercier sincèrement Madame Amel DJEDOUANI, Professeur à l'Ecole Normale Supérieure Assia DEJEBAR Constantine, pour avoir accepté d'être examinatrice dans le jury de thèse.

J'adresse mes vifs remerciements aux messieurs Dr. Mohamed El Hadi SAID et au Dr. Billel MEZHOUD de l'unité CHEMS pour m'avoir suivi et leurs disponibilités

Je tiens tout particulièrement à adresser mes plus vifs remerciements à Monsieur Abdelmadjid KHERROUBA, pour son dévouement et sa contribution à la partie calculs théoriques qui m'ont été des plus bénéfiques.

Je voudrais particulièrement adresser mes sincères remerciements à M. Ali BENOSMANE pour son dévouement et sa contribution à la partie cristallographique.

Je me permets d'exprimer ma haute considération et mon profond respect pour le professeur Zahia KABOUCHE pour ses encouragements.

Je n'oublie pas tous ceux qui ont contribué de près ou de loin pour la réalisation ce travail, et je tiens à les remercier sincèrement, en particulier Dr Ramzi MAADADI. Dr. Mohamed amine BENAOUIDA. Monsieur Maamar HAFFAS. Dr. Mohamed Imed CHOUITER.

Table des matières

Introduction générale.....	01
Références bibliographiques.....	03
Partie I : Préparation et étude structurale de nouveaux méso-dipyrrométhanés	
I.1. Introduction.....	04
I.2. Synthèse de méso-dipyrrométhanés.....	05
I.2.1.1. Synthèse de dipyrrométhane catalysé à l'acide trifluoroacétique.....	06
I.2.1.2. Synthèse de dipyrrométhane catalysée au chlorure (III) d'indium.....	09
I.2.1.3. Synthèse du dipyrrométhane catalysé par le Et ₂ O-BF ₃	11
I.2.1.4. Synthèse dipyrrométhane catalysée par l'acide p-toluènesulfonique.....	14
I.2.1.5. Synthèse des dipyrrométhane catalysé par acide acétique.....	14
I.2.1.6. Catalysé par des nanoparticules de cuivre (CuNPs) :.....	15
I.2.1.7. Synthèse des dipyrrométhanés catalysée par l'iode :.....	16
I.2.1.8. Synthèse des dipyrrométhanés catalysée par un liquide ionique fonctionnalisé.....	16
I.2.1.9. Synthèse des dipyrrométhanés catalysée par un sel zwitterionique fondu...	17
I.2.1.10. Autres méthodes	17
I.3. Intérêt et application des dipyrrométhane.....	19
I.3.1. En chimie	19
I.3.2. Intérêt biologique des dipyrrométhanés.....	23
I.3.3 intérêt des dipyrrométhanés comme agent colorimétrique	24
II.1. Généralités expérimentales.....	26
II.1.1 Instruments et méthodes	26
II.1.2 Les méthodes de calcul	26
II.1.3. Méthode générale de synthèse des dipyrrométhanés.....	27
II.2. Résultats et discussion :.....	30
II.2.1. Synthèse des dipyrrométhanés.....	30
II.2.2. Analyse spectrale.....	32
II.2.3. Analyse cristallographique.....	33
II.2.4. Analyse d'Hirshfeld.....	36
II.2.5. Analyse computationnelle des résultats	38
II.2.5.1. Optimisation des structures	38
II.2.5.2. Spectroscopie UV-Visible.....	39
II.2.5.3 Analyse vibrationnelle	40
II.3. Conclusion.....	42
Références bibliographique.....	43
Partie II : Evaluation de l'efficacité inhibitrice de deux sels de phosphonium sur la corrosion de l'acier en milieu acide	
I. 1. Introduction.....	52
I.2. Définition de la corrosion.....	53
I.3. Différents modes de corrosion.....	53
I.3.1. Corrosion chimique.....	53
I.3.2. Corrosion bactérienne.....	53
I.3.3. Corrosion électrochimique.....	54

I.3.4. Corrosion en présence d'une sollicitation mécanique.....	54
I.4. Morphologie de la corrosion.....	54
I.4.1. Corrosion uniforme ou généralisée.....	54
I.4.2. Corrosion localisée.....	54
I.4.2.1. Corrosion par piqûres.....	55
I.4.2.2. Corrosion par crevasse.....	55
I.4.2.3. Corrosion galvanique.....	55
I.4.2.4. Corrosion sélective.....	56
I.4.2.5. Corrosion sous contrainte.....	56
I.4.2.6. Corrosion inter granulaire.....	57
I.5. Les facteurs influents sur la corrosion.....	57
I.6. Protection contre la corrosion.....	57
I.6.1. Applications de revêtements.....	57
I.6.2. Emploi d'alliage passivable.....	57
I.6.3 Inhibiteurs de la corrosion.....	58
I.6.3.1. Définition.....	58
I.6.3.2. Classification des inhibiteurs de corrosion.....	58
I.6.3.2.1. Selon la nature.....	59
I.6.3.2.2. Selon le mécanisme d'action électrochimique.....	60
I.6.3.2.3. Selon le mécanisme d'action interfaciale.....	61
I.7. Acier : corrosion et protection.....	61
I.7.1. Stabilité de l'acier en milieu aqueux.....	62
I.8. Les inhibiteurs de corrosion spécifiques aux métaux ferreux en milieu acide...	63
II.1. Généralités expérimental.....	71
II.1.1. Synthèse d'inhibiteurs.....	71
II.1.2. Expériences de la perte de masse.....	72
II.1.3. Paramètres des mesures électrochimiques.....	72
II.1.4. Méthodes computationnelles.....	72
II.2. Résultats et discussion.....	73
II.2.1. Méthode gravimétrique (la perte de masse).....	73
II.2.2. Potentiel en circuit ouvert (OCP).....	74
II.2.3. Mesures des courbes de polarisation.....	75
II.2.4. Spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS).....	76
II.2.5. Isothermes d'adsorption.....	81
II.2.6. Effet de la température.....	83
II.2.7. Méthode de chimie quantique.....	87
II.2.8. Mécanisme d'adsorption	90
II.3. Conclusion.....	90
Références bibliographiques.....	91
Conclusion générale	101

Liste des abréviations

cm	Centimètre
mesiph	2,4,6-triméthylphényl
TFA	Acide trifluoroacétique
THF	Tétrahydrofurane
DCM	Dichlorométhane
ccm	Chromatographie sur couche mince
anhy	Anhydre
<i>m</i> -CPBA	Acide métachloroperoxybenzoïque
sel d'Eschenmoser	Iodure de diméthylméthylénammonium
BODIPY	Bore-dipyrrométhène
DFT	Théorie de la fonctionnelle de la densité
XRD	Diffraction des rayons X
CCDC	Cambridge Crystallographic Data Centre
HOMO	Orbitale moléculaire occupée de plus haute énergie
LUMO	Orbitale moléculaire vacante de plus basse énergie
IR	Rayonnement infrarouge
RMN	Résonance magnétique nucléaire
COSY	Corrélation homonucléaire
HMBC	Heteronuclear Multiple Bond Coherence
HSQC	Heteronuclear single quantum coherence spectroscopy
λ_{max}	Longueur d'onde maximale d'absorption
T _{fus}	Température de fusion
T _{amb}	Température ambiante
UV-vis	Spectrométrie ultraviolet-visible
IE%	L'efficacité d'inhibition
C _{inh}	Concentration d'inhibiteur
pH	Potentiel hydrogène
d	doublet
g	gramme
Hz, MHz	Hertz, Mega Hertz
J	constante de couplage
m	multiplet
S	singulet
δ	déplacement chimique

Introduction générale

Introduction générale:

Les matériaux sont utilisés à la construction des objets, machines, bâtiments, etc. Les matériaux peuvent être classés en: métaux, céramiques, verres, textiles, polymères, pierres et bétons, matériaux composites naturels [bois, os] ou artificiels.). Les matériaux font partie de la vie et de l'histoire humaine depuis l'âge de pierre. Au fil du temps, ils sont devenus plus résilients et intelligents, apportant de nouvelles fonctions aux objets qui nous entourent. Ils s'inscrivent dans une démarche de développement durable en prenant en compte, dès leur conception, leur recyclage mais aussi en économisant de la matière et de l'énergie.

Le type de liaison entre les atomes d'un matériau ainsi que leur structure déterminent largement ses propriétés. Les matériaux métalliques sont donc très différents des matériaux non métalliques. En outre, les matériaux non métalliques sont répartis entre les matériaux inorganiques et organiques (les plastiques, le caoutchouc, les matériaux complexes, les élastomères de silicone, les laques, les adhésifs, les encres d'imprimerie...).

La présente thèse contient deux parties :

Dans la première partie de ce travail, nous allons présenter la synthèse de nouvelles molécules à base de méso-dipyrrométhane. Les dipyrrométhanes méso ou 5-substitués sont largement utilisés comme blocs de construction essentiels pour la synthèse des porphyrines fonctionnelles et d'analogues de porphyrines (contractés et expansés) [1-4]. Plusieurs méthodes ont été rapportées pour la synthèse des dipyrrométhanes 5-substitués par la condensation d'un aldéhyde et du pyrrole en utilisant diverses combinaisons d'acides et de solvants. Dans la plupart des cas, un excès de pyrrole a été utilisé sans aucun autre solvant afin d'éviter de la polymérisation et former ainsi les dipyrrométhanes avec des rendements modérés. Dans cette première partie, nous allons présenter une méthode facile pour la préparation de nouveaux dipyrrométhanes *méso*-substitués catalysés par l'iode à partir de divers aldéhydes aromatiques et 1,2-diméthyl-1H-pyrrole-3-carboxylate d'éthyle par doubles réactions de Friedel-Crafts. Afin de déterminer les structures des composés préparés, nous allons présenter les données analytiques issues des différentes méthodes telles que la RMN ^1H , ^{13}C , la RMN 2D, la spectrométrie de masse, l'IR, l'UV, la diffraction des rayons X, les calculs théoriques (analyse de Hirshfeld, études DFT et TD-DFT).

Dans la deuxième partie de ce travail, nous allons étudier l'efficacité protectrice contre la corrosion de deux sel de phosphonuim sur l'acier en milieu acide.

L'acier de construction est largement utilisé dans de nombreuses industries telles que l'automobile, la plomberie et la chimie. Cependant, les métaux se corrodent lorsqu'ils sont en

contact avec des solutions acides dans un processus appelé décapage. D'une autre part, les inhibiteurs de corrosion constituent un moyen à part entière de protection contre la corrosion de métaux. Les composés organiques contenant des liaisons insaturées et /ou des atomes polaires comme O, N, S et P, sont généralement considérés comme étant des inhibiteurs de corrosion efficaces [5-7].

Cette partie sera donc consacrée à l'effet anticorrosion des deux sels de phosphonium sur l'acier en solution 0.5 M H₂SO₄ par des méthodes gravimétriques et des méthodes électrochimiques. Nous allons mener des investigations à différentes concentrations des inhibiteurs étudiés et à différentes températures expérimentales. Cette étude sera complétée par un calcul théorique de certains paramètres quantiques à l'aide du programme Gaussian09. Les résultats auxquels nous sommes parvenue, seront exposés et commentés dans partie résultats et discussion.

Chaque partie se terminera par une section expérimentale où seront détaillés les protocoles expérimentaux, ainsi que les caractéristiques spectroscopiques et physiques des composés obtenus.

Références bibliographiques:

- [1] (a) Lindsey, J. S. (1994). The synthesis of meso-substituted porphyrins. *Metalloporphyrins Catalyzed Oxidations*, 49-86. (b) Jasat, A., & Dolphin, D. (1997). Expanded porphyrins and their heterologs. *Chemical reviews*, 97(6), 2267-2340.
- [2] Naik, R., Joshi, P., Kaiwar, S. P., & Deshpande, R. K. (2003). Facile synthesis of meso-substituted dipyrromethanes and porphyrins using cation exchange resins. *Tetrahedron*, 59(13), 2207-2213.
- [3] Drain, C. M., Hupp, J. T., Suslick, K. S., Wasielewski, M. R., & Chen, X. (2002). A perspective on four new porphyrin-based functional materials and devices. *J. Porphyr. Phthalocyanines*, 6(04), 243-258.
- [4] Okura, I. (2002). Overview of optical sensors using porphyrins. *J. Porphyr. Phthalocyanines*, 6(04), 268-270
- [5] Hamani, H., Douadi, T., Al-Noaimi, M., Issaadi, S., Daoud, D., & Chafaa, S. (2014). Electrochemical and quantum chemical studies of some azomethine compounds as corrosion inhibitors for mild steel in 1 M hydrochloric acid. *Corros. Sci.*, 88, 234-245.
- [6] Seifzadeh, D., Valizadeh-Pashabeigh, V., & Bezaatpour, A. (2016). 5-CM-Salophen Schiff base as an effective inhibitor for corrosion of mild steel in 0.5 M HCl. *Chem. Eng. Commun.*, 203(10),

1279-1287.

[7] Zehra, S., Mobin, M., Aslam, R. (2022) “Corrosion prevention and protection methods”, in “Eco-Friendly Corrosion Inhibitors”, Ed. Guo, L., Verma, C., Zhang, D., Elsevier, Pages 13-26.

**Partie I : Préparation et
étude structurale de
nouveaux méso-
dipyrrométhanes**

I.1 Introduction :

Les dipyrrométhanés méso ou 5-substitués constituent des précurseurs essentiels pour la synthèse des porphyrines méso-substituées et des composés apparentés [1]. Ils ont été utilisés comme un élément crucial dans la synthèse des porphyrines liés à des macrocycles [2] et ont joué un rôle important dans la préparation de porphyrines synthétiques et de composés apparentés (dipyrines, calixpyrroles, chlorines, corroles) [3]. Les dérivés du dipyrrométhane ont également trouvé diverses applications dans différents domaines tels que la science des matériaux [4], l'optique [5], la médecine [6] et la chimie de coordination supramoléculaire [7]. Dans des études récentes, les dérivés du dipyrrométhane ont montré des activités biologiques intéressantes comme des agents anti-tuberculeux et anti-inflammatoires [3, 7-9] (**Figure I.1**).

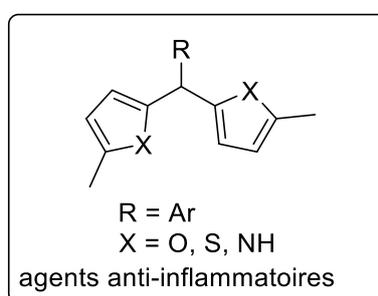


Figure I.1 : Les dipyrrométhanés comme agents anti-inflammatoires.

Généralement, le dipyrrométhane méso-substitué est synthétisé par condensation d'un aldéhyde aromatique avec un excès de pyrrole en utilisant différentes combinaisons de catalyseurs et de solvants [10-12]. Les méthodes les plus couramment utilisées consistent en une réaction de condensation facile entre un aldéhyde et le pyrrole dans un solvant organique acidifié [13, 14] tel que $\text{BF}_3(\text{OEt})_2/\text{CH}_2\text{Cl}_2$, [15] l'acide p-toluènesulfonique/MeOH [16], l'acide acétique/DMF [17], etc. La formation d'oligomères influence les performances de la réaction, ce qui nécessite des méthodes de purification strictes pour éliminer les sous-produits [13]. Parfois, la réaction nécessite le reflux dans l'éthanol ou le toluène [18, 19].

L'accès au dipyrrométhane est favorisé, en milieu acide acétique, lorsque les 1H-pyrroles de départ sont fortement basiques ou lorsque les aldéhydes portent un substituant donneur d'électrons [20], contrairement à ce qui a été démontré par Treibs et al. [21], où la formation de dipyrrométhane méso-substitué est défavorable en présence d'acides. La condensation directe du pyrrole non substitué, avec des aldéhydes aromatiques dans des conditions variées (à reflux dans l'acide acétique [22], en présence d'un acide de Lewis [24a] ou sous irradiation micro-onde [24b]), a conduit à des tétraphénylporphyrines et autres oligomères.

L'étude de la bibliographie montre que le dipyrrométhane N-méthylé n'a pas été rapporté auparavant. Dans cette partie nous rapportons une synthèse facile et efficace pour préparer de nouveaux dipyrrométhanes méso-substitués à partir de divers aldéhydes aromatiques et du 1,2-diméthyl-1*H*-pyrrole-3-carboxylate. En raison de son faible coût, de sa non-toxicité et de son respect de l'environnement, l'iode moléculaire a suscité beaucoup d'intérêt dans la synthèse chimique et pharmaceutique. En utilisant l'iode moléculaire comme catalyseur dans cette réaction, nous avons évité l'utilisation des acides forts et les réactifs coûteux, tels que le TFA [23, 24c]. Pour mieux comprendre la structure des composés préparés, des études structurales détaillées ont été réalisées à l'aide de différentes méthodes analytiques, telles que la RMN ¹H, ¹³C, la RMN 2D, la spectrométrie de masse, l'IR, l'UV, la diffraction des rayons X sur monocristal. Des calculs théoriques (analyse de Hirshfeld, études DFT et TD-DFT) sont également réalisées.

I.2. Synthèse de méso-dipyrrométhanes :

Les dipyrrométhanes méso-substitués peuvent être obtenus à partir de la condensation d'aldéhydes (ou de cétones) avec des dérivés du pyrrole. L'inconvénient de cette approche est la formation compétitive de tripyrrométhanes et d'oligopyrrométhanes. En conséquence, des efforts importants ont été fournis au cours des années pour résoudre ce problème [25-29].

La première synthèse d'un dipyrrométhane portant un seul substituant en position *meso* a été décrite en 1974 [30] (Schéma 1). Cette entité est un élément de base important pour la synthèse de porphyrines et d'analogues de porphyrines. La réaction du pyrrole avec le pyridine-4-carboxaldéhyde dans une solution méthanolique en présence d'acide chlorhydrique donne le dipyrrométhane **1** avec un rendement de 70%.

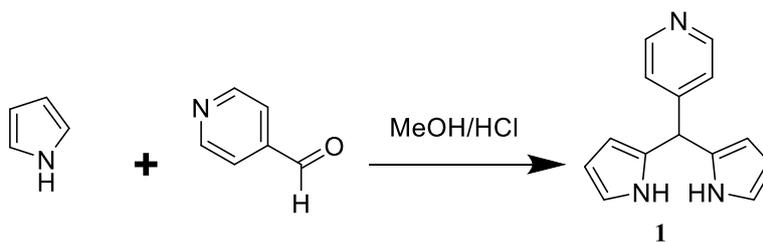


Schéma 1. Synthèse de 5-(pyrid-4-yl)dipyrrométhane.

En 1992, Casiraghi et ses collaborateurs [31] ont rapporté que le sel de pyrrole-magnésium généré *in situ* réagissait avec glyceraldéhyde, en présence de TiCl₄ pour donner du méso-substitué dipyrrométhane **2** avec un rendement de 60%. Depuis lors, l'utilisation de plusieurs catalyseurs tels que BF₃•Et₂O, *p*-TsOH, SnCl₄, TFA, InCl₃ et MgBr₂ entre autres pour la condensation du pyrrole avec des aldéhydes ont été explorés [32] (Schéma 2).

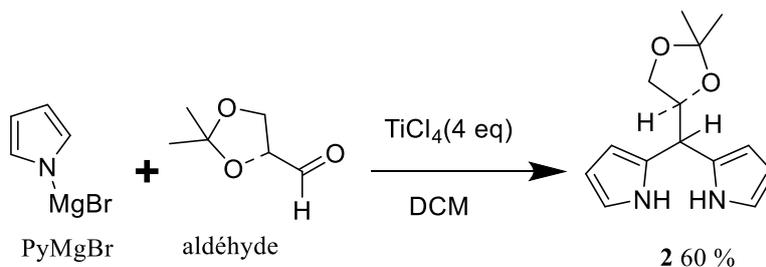


Schéma 2. Synthèse des dipyrrométhanes via des réactifs de Grignard dérivés du pyrrole.

I.2.1.1. Synthèse de dipyrrométhane catalysé à l'acide trifluoroacétique :

En 1994, C-H Lee' et J. S. Lindsey [33] ont préparé neuf dipyrrométhanes **3a-i** avec des rendements de 47-86% à partir de benzaldéhyde (1 mmol) dans 3 mL de pyrrole (43 mmol) et en présence d'une quantité catalytique d'acide trifluoroacétique (0.1 mmol) à température ambiante. Le produit brut est obtenu par dilution avec CH_2Cl_2 suivi d'un lavage avec NaOH dilué. L'excès de pyrrole est récupéré par distillation sous vide à température ambiante. La chromatographie sur colonne donne le méso-phényldipyrrométhane (Schéma 3).

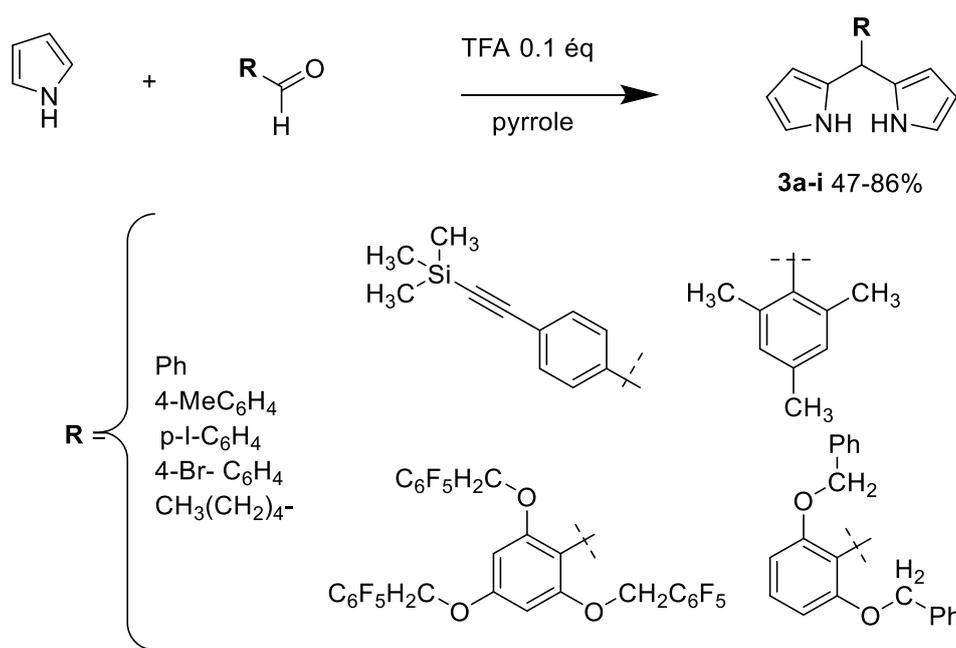


Schéma 3. Synthèse en *one-pot* des méso-substitués dipyrrométhanes.

L'utilisation de l'acide trifluoroacétique comme catalyseur dans la préparation des dipyrrométhanes **6** and **7** par condensation des propanoates **4** et **5** en présence d'un excès de pyrrole a été rapportée par A. Barattucci, et collaborateurs (Schéma 4). [34]

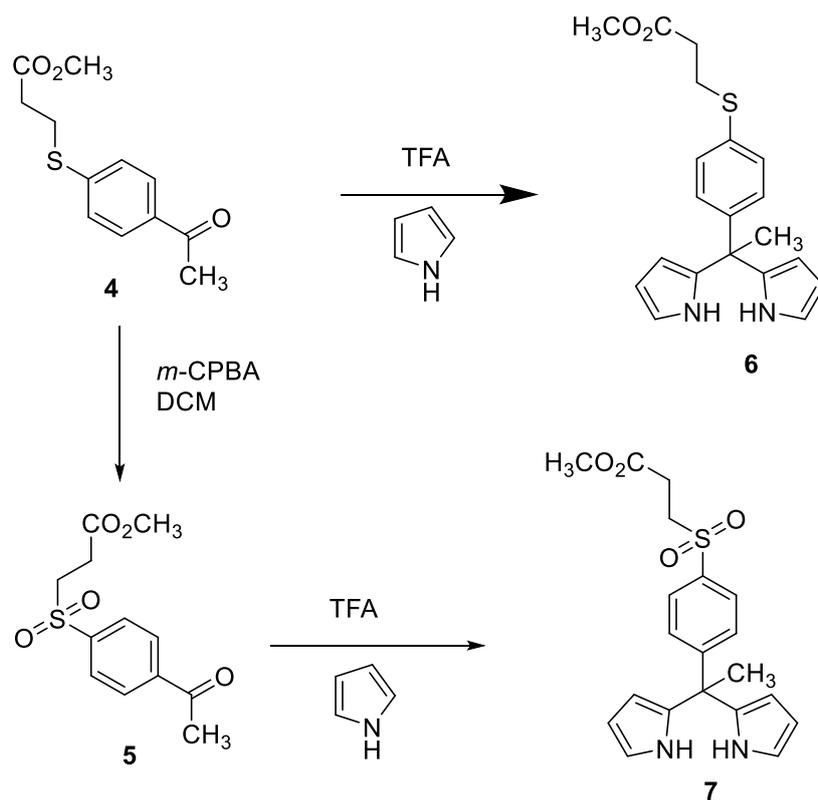


Schéma 4. Synthèse des dérivés du dipyrrométhane (C) et (D).

S. P. Mahanta et P. K. Panda, ont envisagé la préparation de tripyrrane **9** en présence d'une faible concentration d'acide trifluoroacétique (0.1 équiv.), à partir du pyrrole et de 2,3-butanedione **8** (rapport 3 : 1). Cependant, cette réaction a conduit à la formation d'un produit inattendu dipyrrométhane **10** (30%) (Schéma 5). [35]

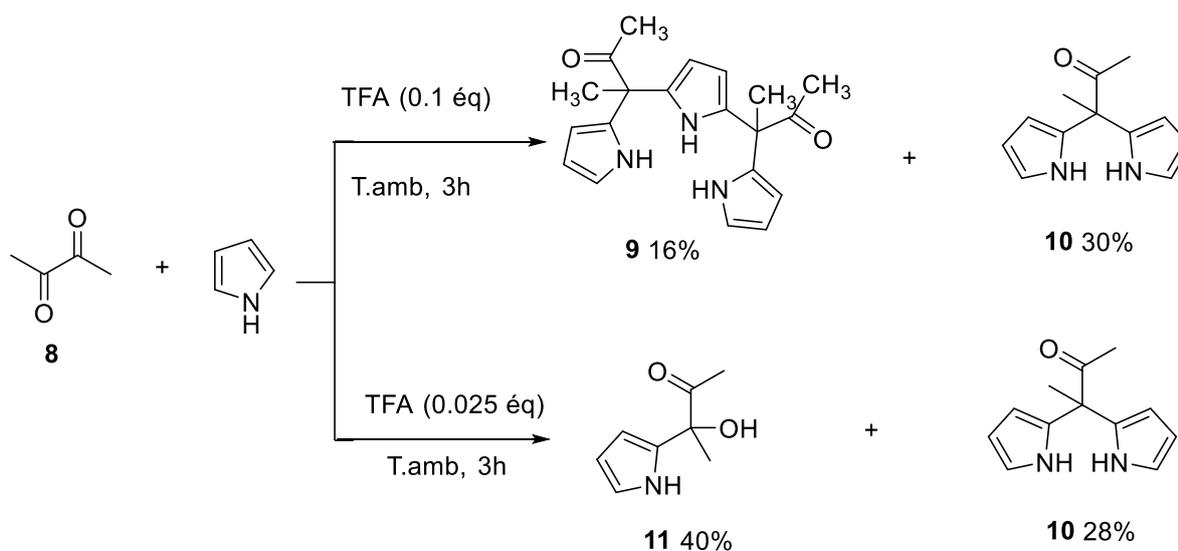


Schéma 5. Synthèse du tripyrrane B. et dipyrrométhane C

Le dérivé de 4-(2-mésio-BODIPY-phénoxy)phtalonitrile (**15**) a été synthétisé à partir du complexe $\text{BF}_3\text{-OEt}_2$ et du 4-(2-mésio-dipyrrrométhène-phénoxy)phtalonitrile (**14**), préparé par l'oxydation du 4-(2-mésio-dipyrrrométhane-phénoxy)phtalonitrile (**13**). Ce dernier, le dipyrrrométhane (**13**), a été préparé avec un rendement de 53% par la condensation d'un dérivé du benzaldéhyde **12** avec 25 équivalents de pyrrole fraîchement distillé en présence de quantité catalytique d'acide trifluoroacétique (TFA) à la température ambiante (Schéma 6). Le pyrrole a été utilisé comme solvant dans cette réaction. [36]

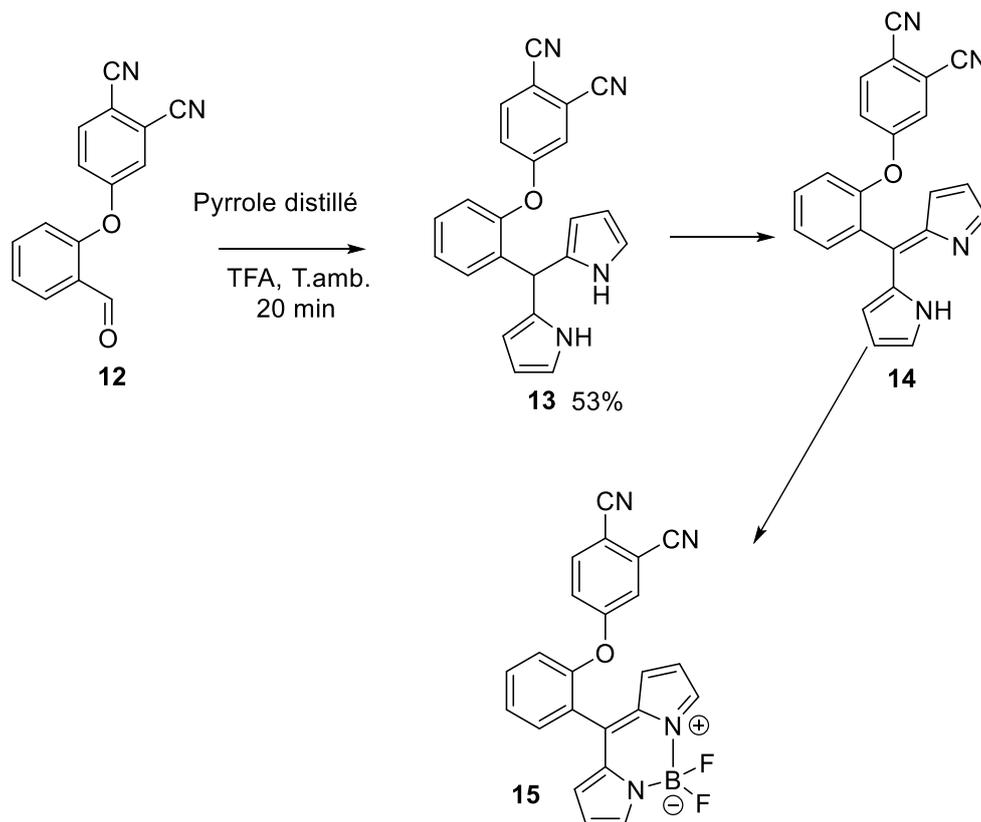


Schéma 6. Synthèse de BODIPY (**4**) à partir de dipyrrrométhane (**2**)

P. Sen et collaborateurs [37] ont décrit la synthèse d'un nouveau dérivé dipyrrrométhène très fluorescent. Le difluoroboradipyrrrométhène (BODIPY) (**19**) portant un groupe phtalonitrile en position méso a été synthétisé à partir de 4-(4-mésodipyrrrométhène-phénoxy)phtalonitrile (**18**) qui a été préparé par l'oxydation du 4-(2-mésio-dipyrrrométhane-phénoxy)phtalonitrile (**17**). Ce dernier a été préparé avec un rendement de 61% par condensation du benzaldéhyde (**16**) avec 25 équivalent de pyrrole fraîchement distillé en présence d'une quantité catalytique d'acide trifluoroacétique (TFA) à température ambiante.

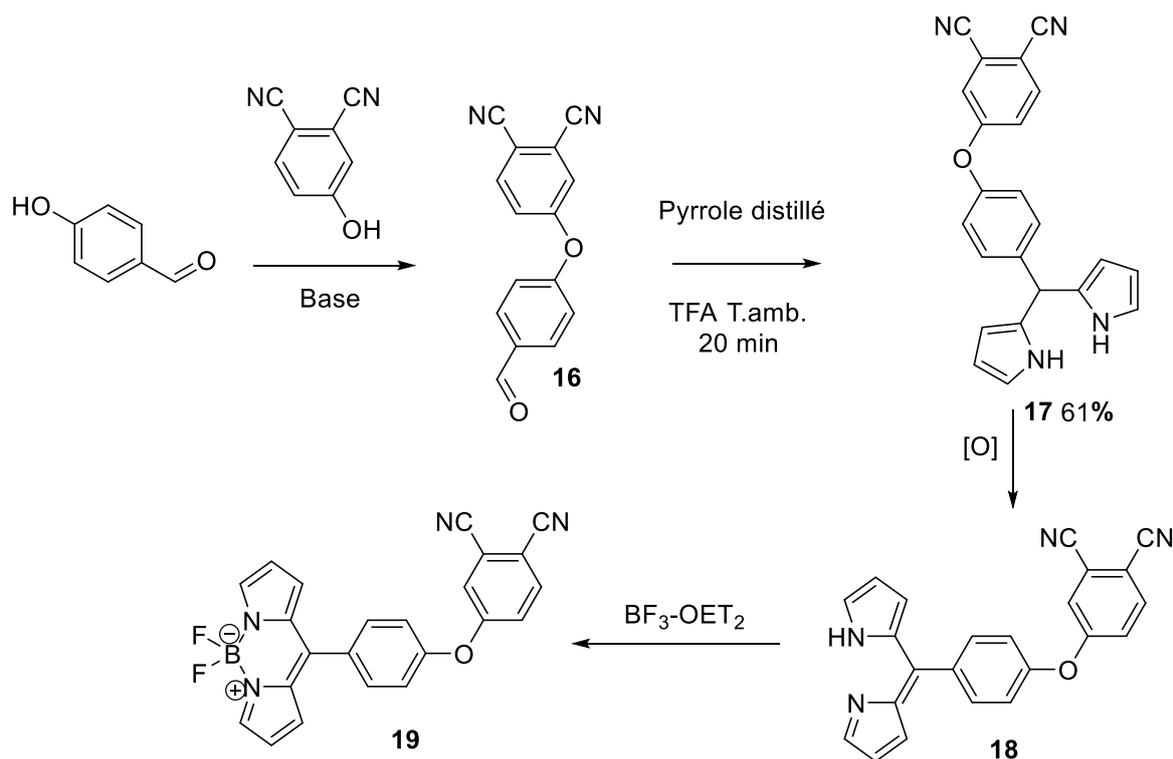


Schéma 7. Synthèse de difluoroboradipyrrométhène BODIPY (**19**) à partir de dipyrrométhane (**17**)

I.2.1.2. Synthèse de dipyrrométhane catalysée au chlorure (III) d'indium :

T. Sahin et collaborateurs ont synthétisés quelques dérivés dipyrrométhanes *méso*-substitués par une méthode sans solvant à partir d'aldéhydes différemment substitués en présence d'un excès de pyrrole et par l'utilisation du chlorure d'indium comme catalyseur acide de lewis (Schéma 8) [38]. La réaction de l'aldéhyde **20** ou **21** avec le pyrrole en présence de 10% d'InCl₃ donne les dipyrrométhanes **22** ou **23** avec un rendement de 33% et 35%, respectivement.

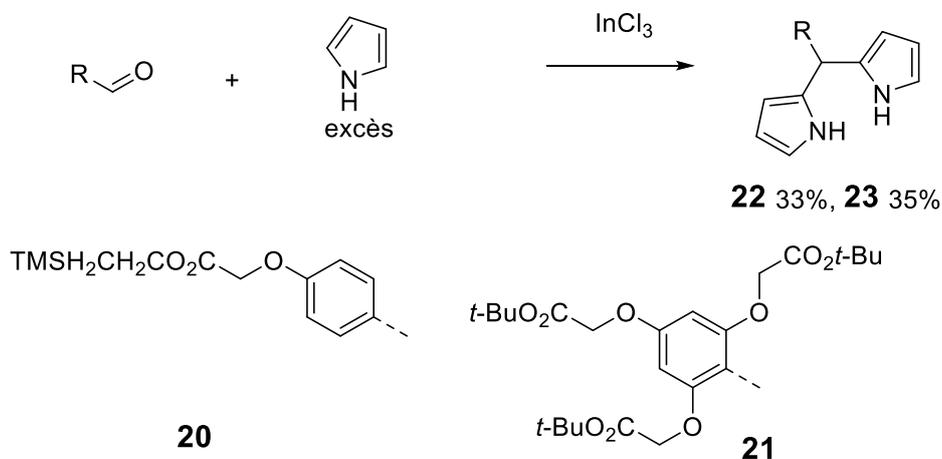


Schéma 8. Synthèse des dérivés dipyrrométhanes *méso*-substitués par le chlorure d'indium.

La synthèse de la porphyrine commence par la préparation des dipyrrométhanés appropriés en utilisant les conditions adéquates. S. Smoleń et ses collaborateurs [39] ont rapportés la synthèse du 5-nonyldipyrrométhane **24** à partir du décanal et du pyrrole en présence de chlorure d'indium(III). Le dipyrrométhane **24** est obtenu avec un rendement de 78%. Ce dernier est convertit par la réaction avec le sel d'Eschenmoser en 1,9-bis(N,N-diméthylaminométhyl)-dipyrrométhane **25**, qui est utilisé ultérieurement dans la préparation des porphyrines (Schéma 9).

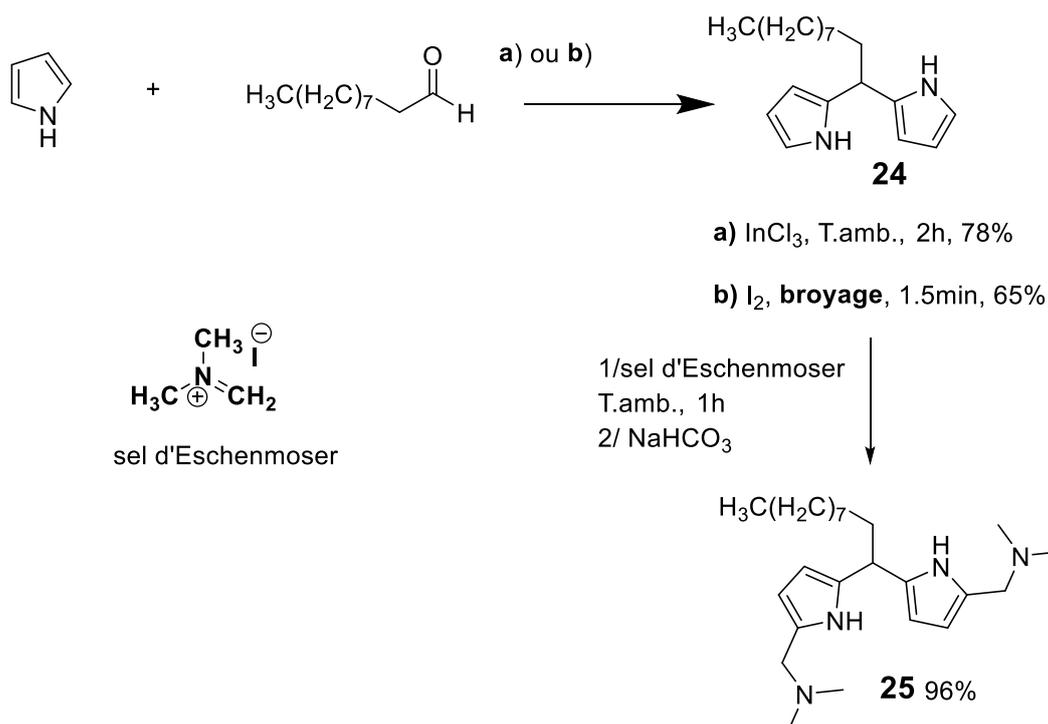


Schéma 9. Synthèse de 1,9-bis(N,N-diméthylaminométhyl)-dipyrrométhane **25**

La synthèse du dipyrrométhane **27** a été préparée par la réaction du pyrrole avec 2-formyltriptycène **26** en présence de InCl_3 comme catalyseur à température ambiante (Schéma 10). [40] Le dipyrrométhane **27** est obtenu après un temps de réaction de 15 min avec un rendement de 60% et représente un produit crucial pour l'obtention de plusieurs composés. Par exemple, le traitement de **27** par le DDQ, le diisopropyléthylamine et $\text{BF}_3\text{-Et}_2\text{O}$ donne le complexe **28** avec un rendement de 45%. Cependant, la condensation de 2-formyltriptycényle **26** avec le méso-dipyrrométhane **29** en présence d'acide propionique donne la porphyrine **30** (18%).

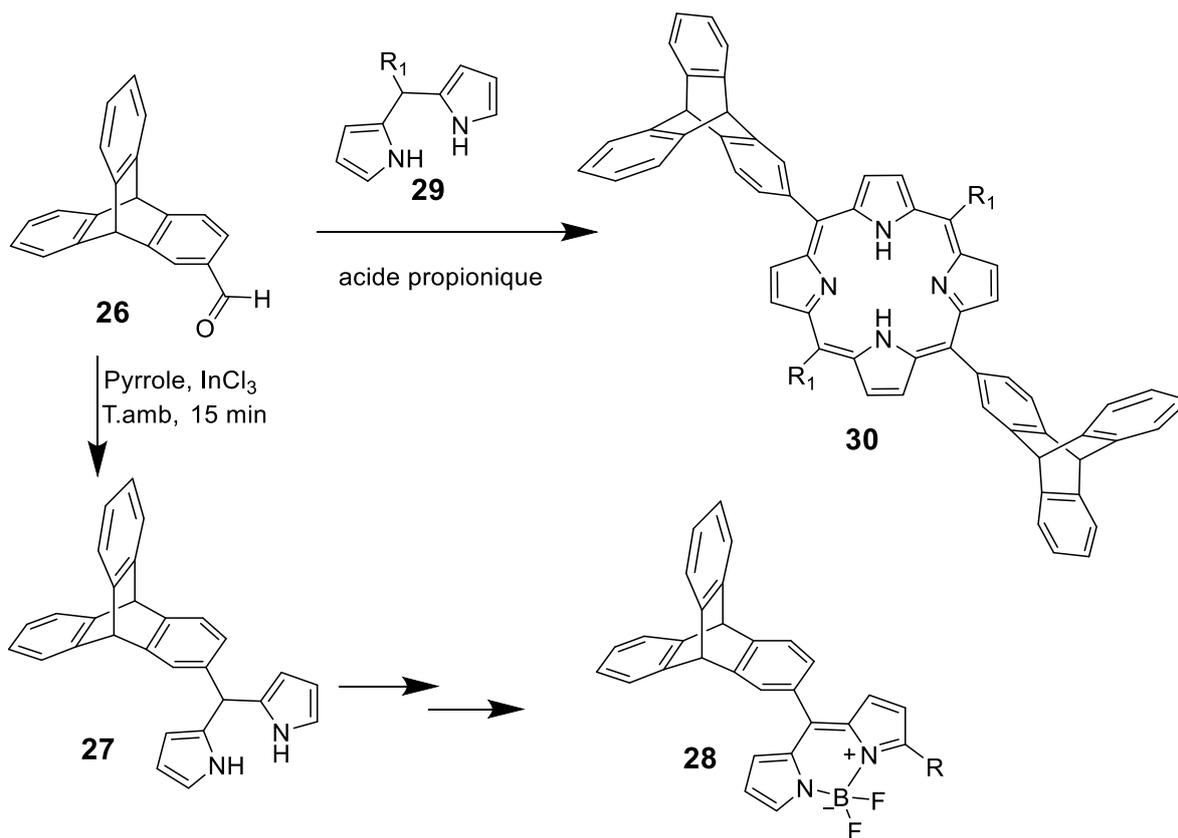


Schéma 10. Synthèses et réactivité du triptycényldipyrrométhane **27**.

I.2.1.3. Synthèse du dipyrrométhane catalysé par le Et₂O-BF₃ :

Une série de (hétéro/aryl)dipyrrolylméthane contenant un carbocycle aromatique **31** ou un hétérocycle (phénothiazin-3-yl) **32** a été obtenu avec succès par la condensation du (hétéro)aryl-carbaldéhyde correspondant avec du pyrrole dans le CH₂Cl₂ en utilisant le BF₃.Et₂O comme catalyseur [41]. La réaction a été effectuée à la température ambiante et dans l'obscurité sous atmosphère inerte afin d'éviter toute oxydation ou dégradation du produit. La réaction est représentée sur le schéma 11.

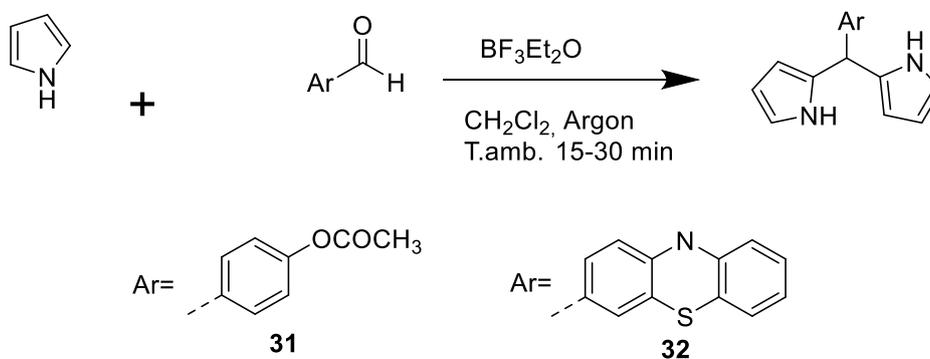


Schéma 11. Synthèse des (hétéro/aryl)dipyrrolylméthanes en présence du BF₃.Et₂O.

La synthèse de quatre nouveaux triarylborane–dipyrrométhane conjugués a été rapporté par P. C. A. Swamy et ses collaborateurs [42] par une de condensation catalysée par $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ du pyrrole avec benzaldéhyde/acétophénone fonctionnalisés borylés correspondants. Les composés cibles présentent une réponse fluorogénique sélective vis-à-vis de l'ion F^- . Les réactions sont représentées dans schéma 12.

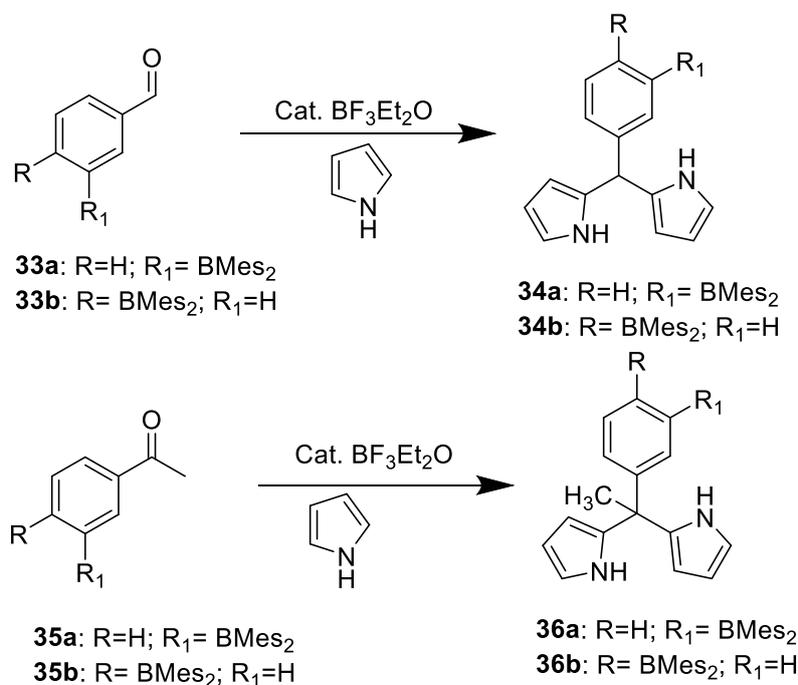


Schéma 12. Synthèse des triarylborane-dipyrrométhane

La condensation du pyrrole avec divers aldéhydes substitués par des groupes donneurs ou attracteurs d'électrons dans l'eau en présence d'éthérate de BF_3 comme catalyseur acide donne plusieurs dipyrrométhane **37** avec de bons rendements [43]. Ainsi, la présence de substituants volumineux à la fois attracteurs d'électrons (2,6-dichlorophényl) ou donneurs d'électrons (2,4,6-triméthylphényl) en position méso conduit à des rendements plus élevés en dipyrrométhane et n'entraîne aucune décomposition.

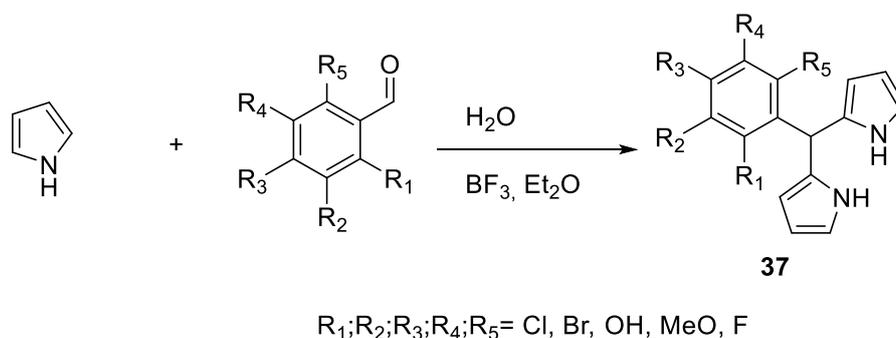


Schéma 13. : Synthèse des dipyrrométhane dans l'eau.

E. A. Kataev et ses collaborateurs [44] ont préparé des récepteurs à base de guanidinium et de dipyrrométhane pour une reconnaissance des ions inorganiques en solution aqueuse. La structure du noyau de dipyrrométhane a une influence significative sur la sélectivité du récepteur. Le récepteur à base du dipyrrométhane **40** contenant deux chaînes propyle démontre une sélectivité plus élevée pour les ions orthophosphate. Le dipropyl dipyrrométhane **39** de départ est synthétisé à partir de la réaction du 4-heptanone **38** avec le pyrrole dans l'eau bouillante en présence de HCl concentré. Le schéma synthétique est représenté dans le schéma 14.

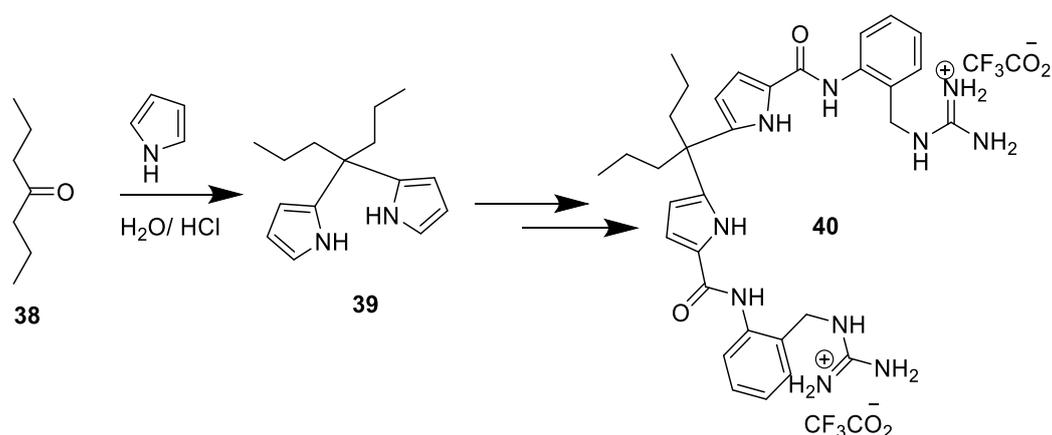


Schéma 14. Synthèse des récepteurs à base de guanidinium et de dipyrrométhane.

P. K. Muwal et ses collaborateurs [45] ont préparé un nouveau récepteur des ions F⁻ et Cu²⁺ à base de dipyrrométhane *méso*-disubstitués **42**. Ce dernier est obtenu selon la séquence de réactions donnée dans le schéma 15. Le traitement d'acétophénone avec du pyrrole en présence de HCl dans l'eau conduit à la formation de *méso*-méthyl-*méso*-phényl-2,2'-pyrrométhane **41**.

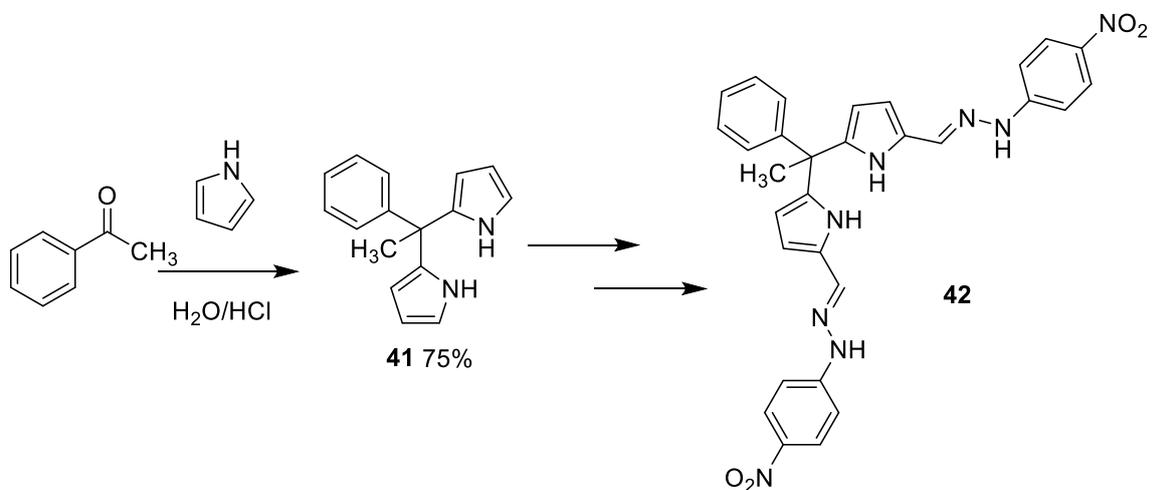


Schéma 15. Synthèse des dipyrrométhanes *méso*-disubstitués.

I.2.1.4. Synthèse dipyrrométhane catalysée par l'acide *p*-toluènesulfonique

R. N. Singh et ses collaborateurs [46] ont préparé le 1,9-bis (2-cyano-2-éthoxycarbonylvinyloxy)-5-(2-furanyl)-dipyrrométhane **44** par une réaction entre le furan-2-carboxaldéhyde et l'éthyl-2-cyano-3-(1*H*-pyrrol-2-yl)-acrylate **43** dans dichlorométhane en présence d'une quantité catalytique d'acide *p*-toluènesulfonique (*p*-TSA) avec un rendement de 32 % (Schéma 16).

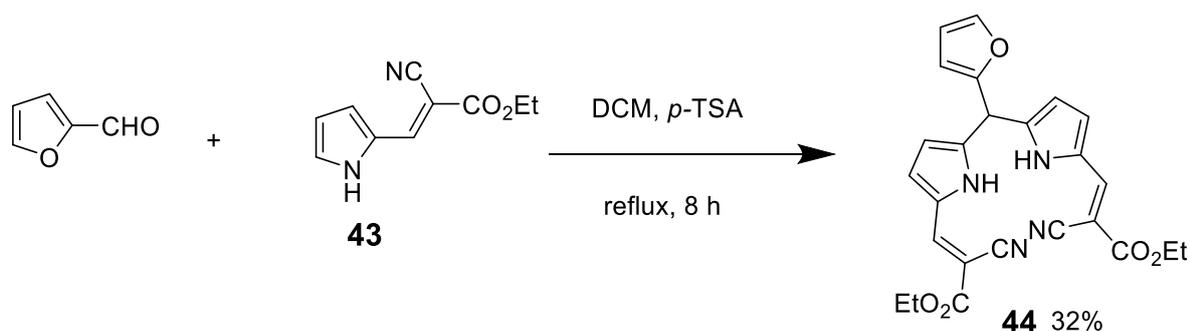


Schéma 16. Synthèse des hétéroaryldipyrrométhanés en présence du *p*-TSA.

La préparation de certains dérivés dipyrrométhane-hydrazone a été réalisée par la condensation du 2-[(4-isonicotinoyl)-hydrazonométhyl]-1*H*-pyrrole **45** avec des aldéhydes aromatiques en présence du *p*-TSA. Les dérivés d'hydrazone dérivés du dipyrrométhane **46a-c** ont été obtenus avec un bon rendement et les tests antituberculeux ont montré que toutes les hydrazones dérivées du dipyrrométhane ont une activité anti-tuberculeuse (Schéma 17) [47]

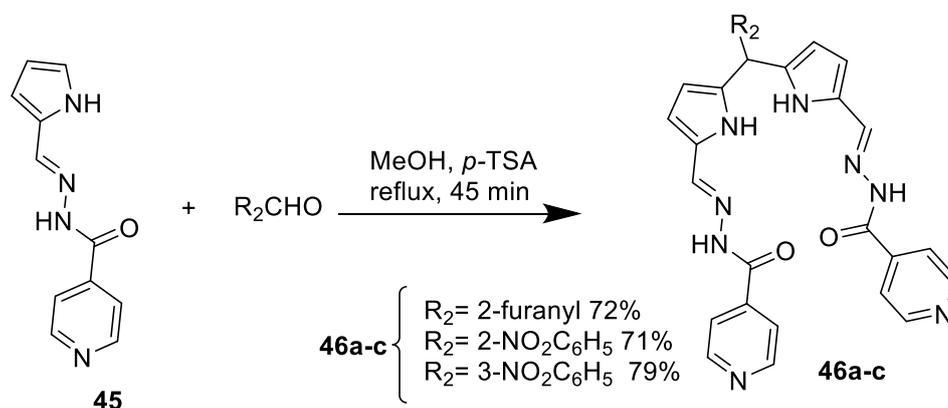


Schéma 17. Synthèse des dérivés dipyrrométhane-hydrazone action anti-tuberculose

I.2.1.5. Synthèse des dipyrrométhane catalysé par l'acide acétique :

Des travaux intéressants de S. Swavey et ses collaborateurs ont conduit à la préparation de ligands contenant l'entité dipyrrométhane et de leurs complexes de coordination bimétalliques à base de ruthénium(II) et osmium(II) [48, 49]. La réaction de phénanthrolinepyrrole **48** avec un excès d'aldéhyde **49a-b** dans l'acide acétique donne le

dipyrrrométhane **50a-b** correspondant (Schéma 18). Deux ligands ont été obtenus avec des rendements de 30% et 21%. La réaction de complexation avec les chlorures de Ru (II) ou Os (II) en présence de bis(bipyridyle) dans l'éthanol donne les complexes bimétalliques correspondants.

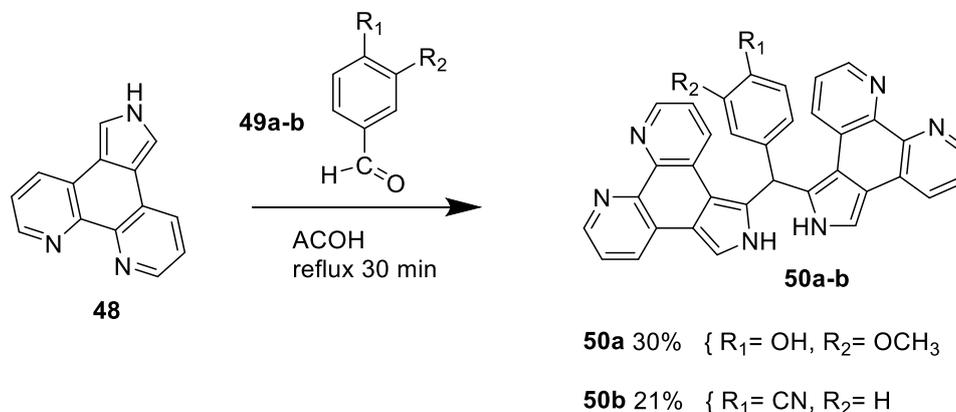


Schéma 18. Synthèse des diphénanthrolinepyrrrométhanes.

I.2.1.6. Catalysé par des nanoparticules de cuivre (CuNPs) :

Une méthode facile pour la préparation de nanocatalyseur à base de cuivre réutilisable a été mise au point par S. Megarajan et ses collaborateurs [50]. L'efficacité catalytique et le recyclage des CuNPs synthétisés ont été démontré lors de synthèse de dipyrrrométhane (DPM). Un mélange contenant de l'anisaldéhyde et du pyrrole (10 équiv.), par exemple, a été traité avec une suspension de CuNPs dans de l'eau à 30°C. Dans ces conditions, l'aldéhyde a été consommé complètement en 8 h et divers dipyrrrométhane **51a-f** sont obtenus en très bons rendements dans des conditions sans solvant (Schéma 19).

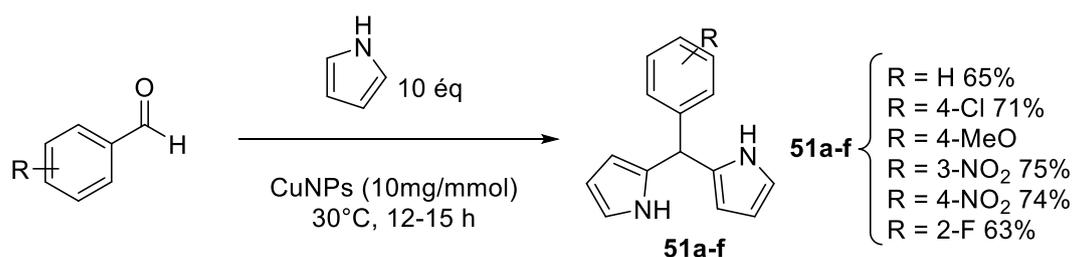


Schéma 19. Les nanoparticules à base de cuivre comme catalyseur recyclable pour la synthèse de dipyrrrométhane.

Un accès facile aux dipyrrrométhane différemment substitué à partir de pyrrole a été décrit par R. Rajmohane et ses collaborateurs en 2017 [51]. Plusieurs aldéhyde aromatique réagissent avec le 2,4-diméthylpyrrole **52** en présence de la glycine supportée sur la célite « glycine@célite ». Les dipyrrrométhane **53a-f** correspondants ont été obtenus avec des rendements supérieurs à 74%. Dans toutes les réactions, le catalyseur a été récupéré par

décantation puis lavé par le CH₂Cl₂. Les auteurs ont décrit la réutilisation du catalyseur pendant 5 cycles sans diminution de rendement et avec une activité catalytique similaire (Schéma 20).

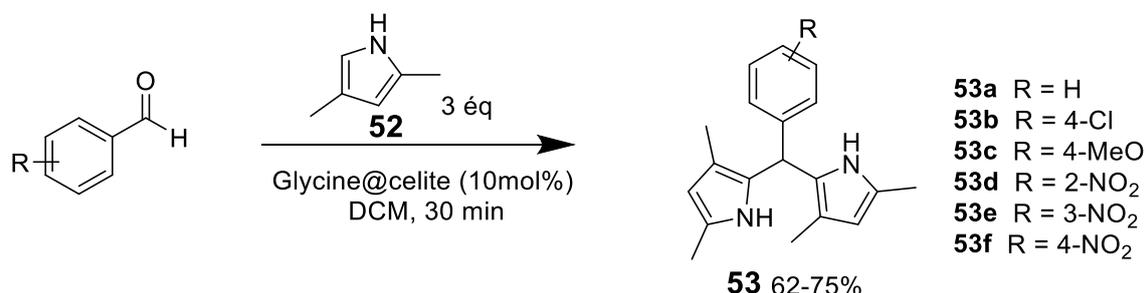


Schéma 20. La glycine@celite comme catalyseur dans la synthèse des dipyrrométhanes

I.2.1.7. Synthèse des dipyrrométhanes catalysée par l'iode :

Quelques dipyrrométhanes ont été synthétisés avec de bons rendements par une double réaction de Friedel-Crafts catalysée par l'iode, en utilisant du toluène ou de l'eau comme solvant (Schéma 21) [52]. Les réactions des dérivés du pyrrole **54** avec des aldéhydes **55**, dans un rapport (2:1), en présence de 10 mol% d'iode moléculaire dans l'eau donnent des dipyrrométhanes **56** avec des meilleurs rendements (60-87%) que ceux réalisées dans le toluène (42-62%).

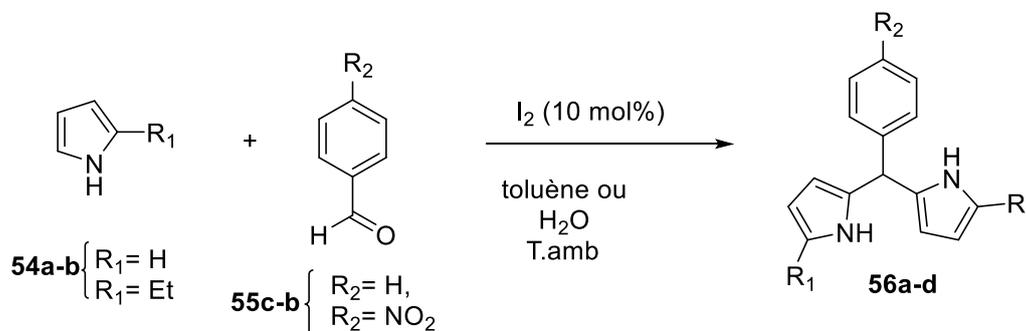


Schéma 21. Synthèse des dipyrrométhanes catalysée par l'iode.

I.2.1.8. Synthèse des dipyrrométhanes catalysée par un liquide ionique fonctionnalisé :

W. Senapak et ses collaborateurs ont décrit la synthèse de certains dérivés de dipyrrométhane par une réaction d'aldéhydes avec le pyrrole catalysé par les liquides ioniques fonctionnalisés par un groupement SO₃H (SO₃H-LI) dans un milieu aqueux [53]. Les auteurs ont testé quelques SO₃H-ILs contenant des cations d'imidazolium ou de pyridinium et différents anions, et ont constaté que le [bsmim][HSO₄] (1-butylsulfonique-3-méthylimidazolium hydrogénosulfate) est le catalyseur idéal pour la synthèse des dipyrrométhanes (Schéma 22). Les dipyrrométhanes **58** ont été obtenus à des rendements modérés à bons en présence de 10 mol% de catalyseur dans l'eau dans des conditions douces.

La méthode décrite est générale pour les aldéhydes aromatiques possédants des groupements donneurs ou attracteurs, des aldéhydes hétéroaromatiques, ainsi que des aldéhydes aliphatiques. De plus, le catalyseur est facilement récupéré par une simple extraction.

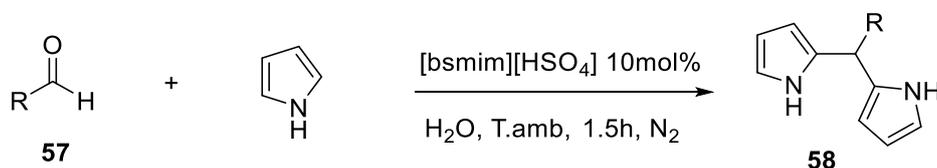


Schéma 22. Synthèse des dipyrrométhanes catalysée par un liquide ionique fonctionnalisé par SO₃H.

I.2.1.9. Synthèse des dipyrrométhanes catalysée par un sel zwitterionique fondu :

R. Chatterjee ont exploré l'utilisation sel zwitterionique fondu à base d'imidazolium comme organocatalyseur pour la synthèse de dipyrrométhanes méso-substitués en absence de solvant (Schéma 23.) [54]. La réaction du pyrrole ou du N-méthylpyrrole avec des aldéhydes aromatiques ou aliphatiques (rapport 2:1), en présence de 10 mol% du catalyseur à température ambiante et sans solvant, donne accès à une large gamme de dipyrrométhanes avec des rendements très élevés. Les dipyrrométhanes substitués par un naphthyle, pyrrole ou l'indole ont également été synthétisés avec d'excellents rendements. Le sel fondu d'imidazolium agit comme activateur électrophile de l'aldéhyde par la liaison hydrogène C-2 de l'imidazolium.

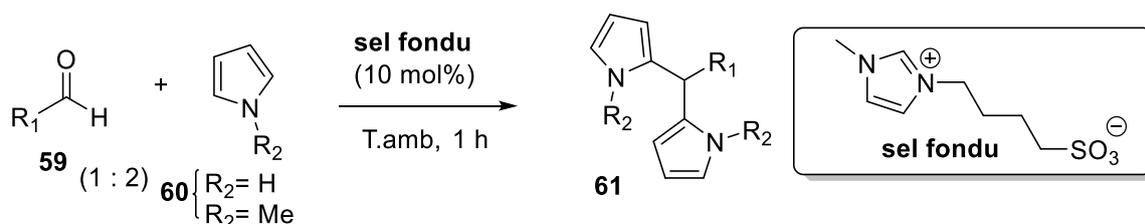


Schéma 23. Synthèse des dipyrrométhanes catalysée par un sel zwitterionique fondu à base d'imidazolium

I.2.1.10. Autres méthodes :

L'acide borique agit comme un catalyseur efficace et vert pour la réaction de condensation du pyrrole et d'aldéhydes en milieu aqueux pour produire un bon nombre de dipyrrométhanes, y compris un nouvel analogue de composé, le méso-acétyldipyrrométhane **63**. Ce dérivé est obtenu avec rendement de 70% par la réaction du méthylglyoxal **62** avec le pyrrole, dans un rapport de 1:2.5 en utilisant l'acide borique comme catalyseur (Schéma 24.).

L'acide borique, offre sélectivement les dipyrrométhanés sans aucune polymérisation ou autres réactions secondaires. Les avantages de cette méthode est l'utilisation d'un minimum de pyrrole et de catalyseur non corrosif [55].

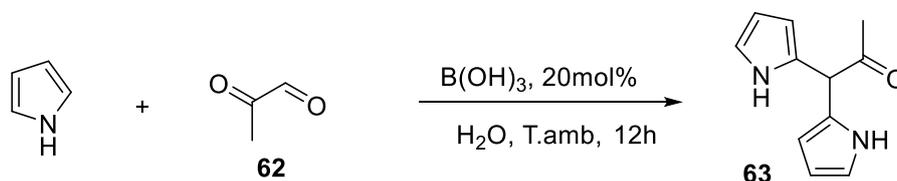


Schéma 24. Synthèse de dipyrrométhanés *méso*-acétyldipyrrométhane catalysée par l'acide borique

J. A. Melanson et ses collègues ont élaboré une méthodologie pour la synthèse des dipyrrométhanés par réduction des dipyrrométhènes ou des dérivés du 4,4-difluoro-4-bora-3a,4a-diaza-s-indacène. La réduction des F-BODIPYs **64** et des dipyrrométhènes **65** en dipyrrométhanés **66** est réalisée par l'utilisation des micro-ondes en présence de l'éthylène glycol et du méthylate de sodium à 215°C (Schéma 25) [56]. Cette méthodologie est utile lorsque des BODIPYs ou les dipyrrométhènes sont formés instantanément dans des procédures one-pot et qu'il est nécessaire de régénérer le dipyrrométhane.

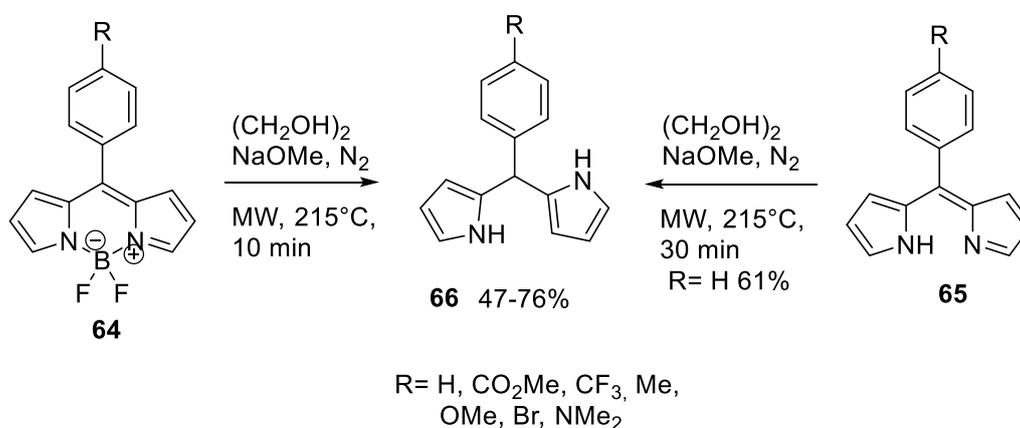


Schéma 25. Réduction assistée par micro-ondes des F-BODIPY et des dipyrrométhènes en dipyrrométhanés.

P. Rangaraj et ses collaborateurs ont décrit la synthèse d'une large série de *méso*-thiényldipyrrométhanés en utilisant un MOF (Les réseaux métallo-organiques) fonctionnalisé par un groupement amine pour la libération contrôlée du catalyseur, l'iode (Schéma 26.). Les dipyrrométhanés **68** ont été obtenus dans des rendements élevés (50 à 69 %) avec le rapport aldéhyde/pyrrole (1:5) en présence de 20 mol % de NH₂-MOF(I₂), sans solvants organiques et dans des conditions douces. Le catalyseur a été réutilisé pendant trois cycles avec une légère diminution de rendement [57].

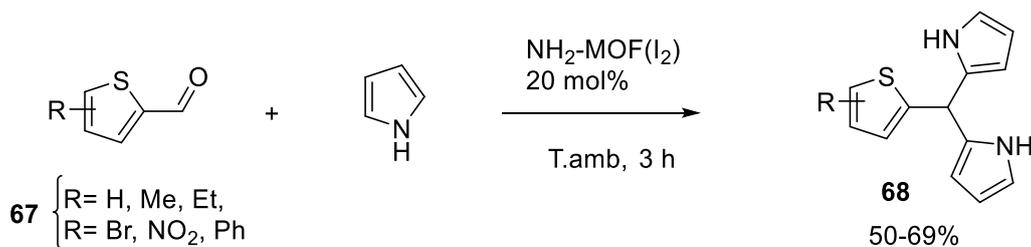


Schéma 26. Synthèse des *méso*-thienyldipyrrométhane par de NH₂-MOF(I₂).

I.3. Intérêt et application des dipyrrométhane :

I.3.1. En chimie :

Précurseur de la synthèse des macrocycles :

➤ Porphyrines :

Les dipyrrométhane permettent l'accès aux dérivés des porphyrines. Ces macrocycles tétrapyrroliques sont utilisés en tant que substrats pour la construction de matériaux moléculaires, supramoléculaires ou encore en substitution des porphyrines naturelles (Schéma 27). [58-60]

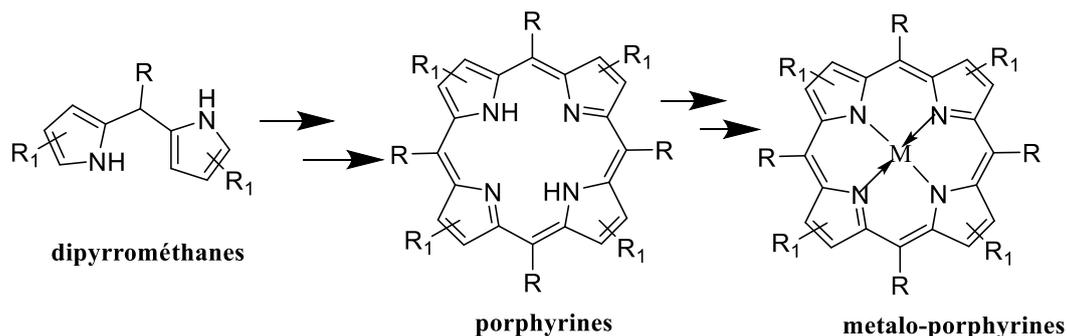


Schéma 27 : Les dipyrrométhane dans la synthèse des dérivés des porphyrines

Les noyaux porphyrine, les métallo-porphyrines et leurs dérivés sont des structures de base de la chimie du vivant tels que : L'hème, (Figure I.2) constituant l'hémoglobine du sang des animaux, qui permet de transporter le dioxygène des poumons vers tous les organes et tissus du corps. C'est un ion Fe²⁺ qui se trouve complexé au centre du noyau.

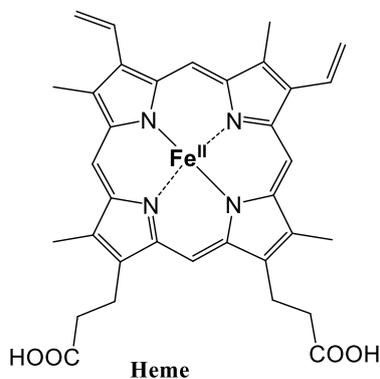


Figure I.2

➤ Calixpyrroles :

Eichen et ses collègues rapportent une synthèse en deux étapes pour la préparation de calix[6]pyrroles méso-substitués et de nouveaux calix[4]pyrroles dissymétriques et méso-substitués. La condensation catalysée par un acide du pyrrole avec des cétones aromatiques telles que la benzophénone, la di-(2-pyridyl)cétone et la 9-fluorénone entraîne la formation des diaryldipyrrométhanés **69** correspondants. La deuxième étape fait réagir le diaryldipyrrométhane **69** avec des cétones aliphatiques en présence de quantités catalytiques d'acide trifluoroacétique (Schéma 28) pour donner le méso calix[6]pyrrole correspondant **70**, par contre utilisations de $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ ou l'acide méthanesulfonique conduit à des calix[4]pyrroles **71** méso-substitués [61].

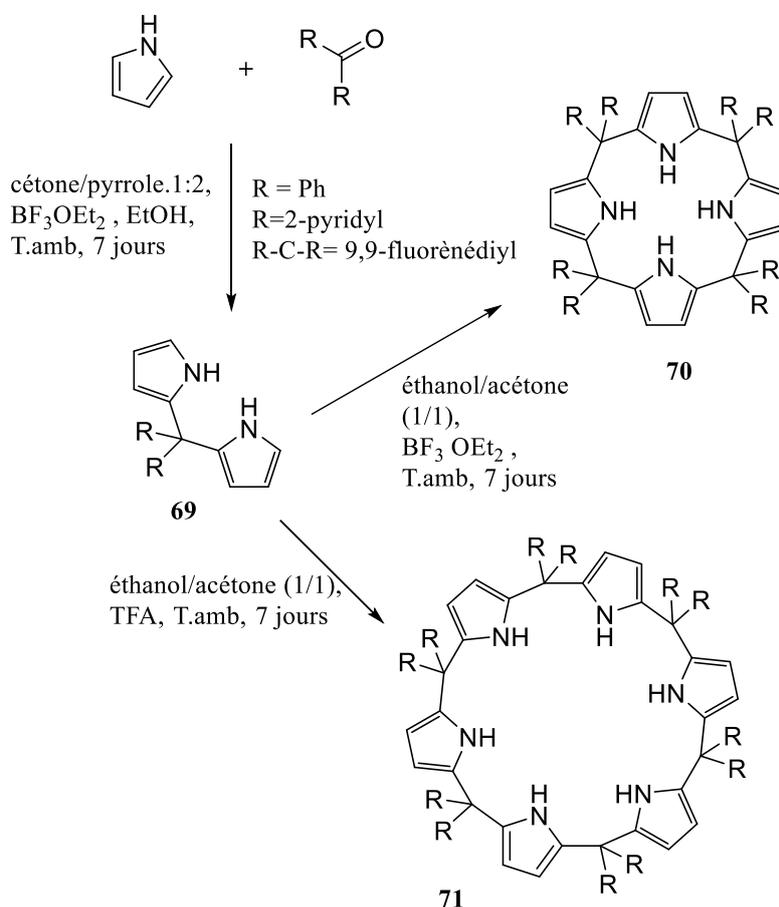


Schéma 28 : Synthèse des calix[4]- et calix[6]pyrroles méso-substitués

➤ Chlorines Symétriques à Cycle C, D :

Les chlorines sont une classe de tétrapyrroles aromatiques à 18 électrons π formellement dérivés des porphyrines par saturation d'une double liaison périphérique (cf. cycle A, figure I.3). La chlorophylle a (1, R) phtyl) est l'exemple le plus répandu, servant de

chromophore collecteur de lumière dans les plantes photosynthétiques, les algues et les cyanobactéries (certaines bactériochlorophylles remplissent une fonction similaire dans les bactéries phototrophes)

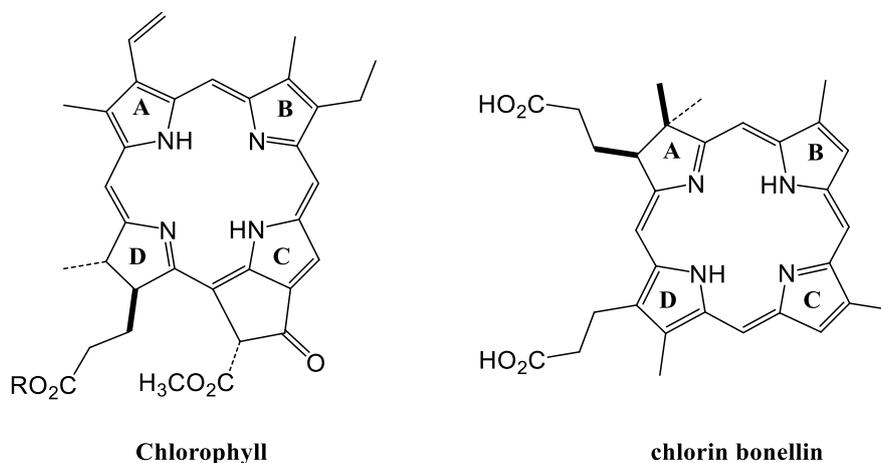


Figure I.3 : Certains chlorines naturels.

Des chlorins à cycle C, D symétriques **74** ont été synthétisés par condensation de bisformyldihydrodipyrines **72** et d'acides dipyrrométhanebiscarboxyliques **73** différemment substitués dans du TFA à 5% (Schéma 29). Des chlorins ciblés ont été choisis pour étudier systématiquement les effets des substituants lipophiles et hydrophiles sur la division tissulaire et la pénétration de la membrane cellulaire en thérapie photodynamique (PDT) [62].

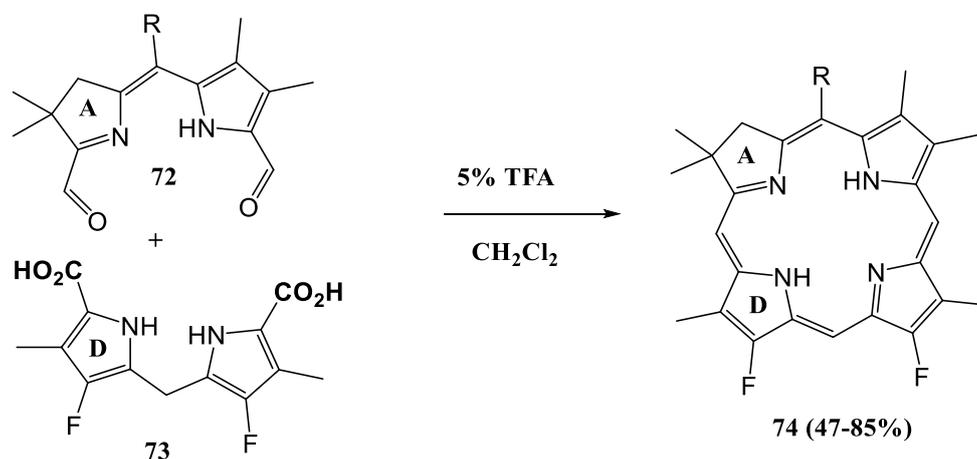


Schéma 29 : Synthèse de Chlorines Symétriques à Cycle C, D

➤ **Correl à partir de dérivés du 2,2'-bipyrrole et des dipyrrométhanes :**

La réaction du dipyrrométhane **75** avec le bipyrrole **77** dans des conditions acides a conduit à un précipité rouge qui a été converti par chauffage en présence de triphénylphosphine et d'acétate de cobalt(II) en le complexe corrole correspondant **79** avec un

rendement modéré (Schéma 30). Il convient de noter qu'un arrangement différent des groupes formyle et carboxyle sur le bipyrrole **78** et le dipyrrométhane **79** n'a pas affecté le résultat de la réaction. [63]

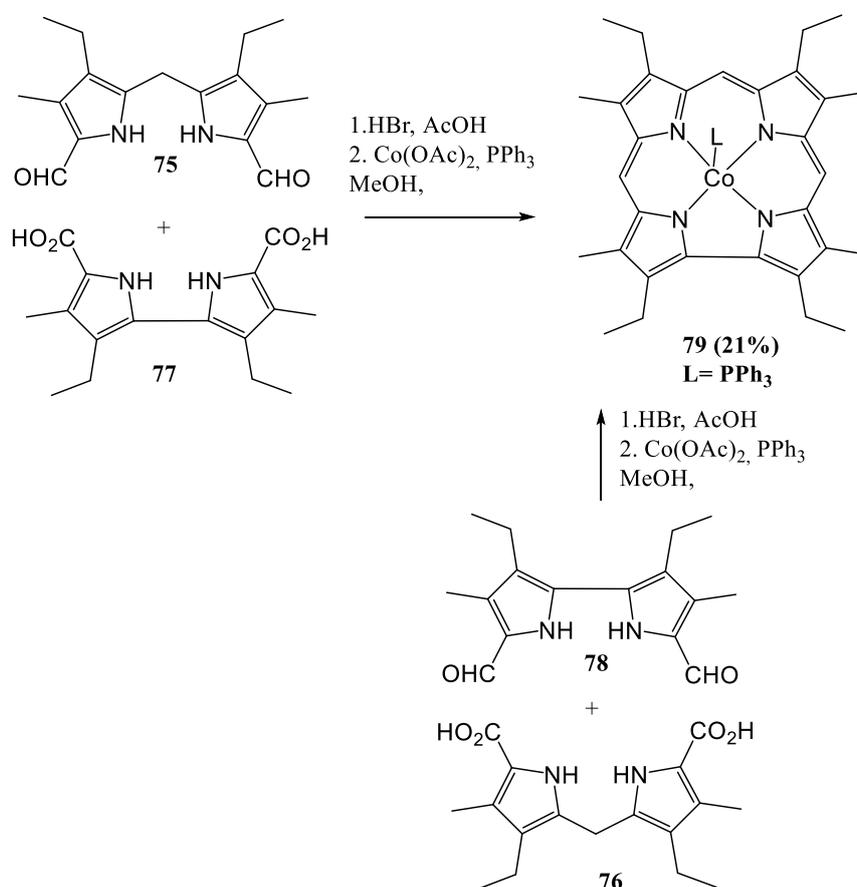


Schéma 30 : Synthèse Correl à partir de dérivés du 2,2'-bipyrrole et des dipyrrométhane

➤ Les colorants BODIPYs :

Les dipyrrométhane sont des molécules principales précurseur des composés dipyrrométhène, dont les utilisations sont nombreuses dans le domaine de la complexation de métaux. [64] Les marqueurs de fluorescence 4,4-difluoro-4-bora-3a,4a-diaza-s-indacènes ou F-BODIPY, [65] peuvent aussi être obtenus (Schéma 31). Les colorants F-BODIPY, sont une classe d'hétérocycles organiques hautement conjugués chélatés au bore bien connus pour leurs propriétés photophysiques, trouvant des applications dans un large éventail de domaines scientifiques ; des exemples plus récents incluent la bioimagerie des cellules vivantes, la thérapie photodynamique la détection fluorescente et les cellules solaires à colorant. [66]

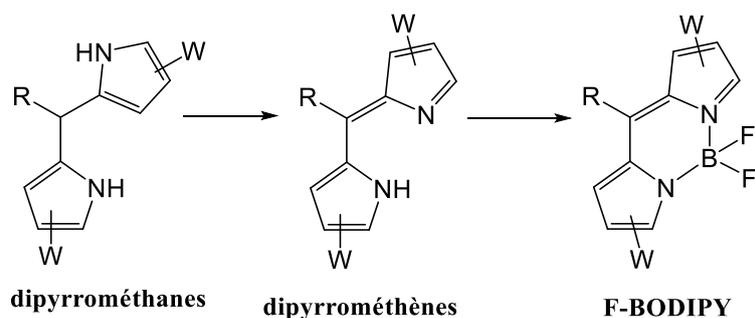


Schéma 31 : Synthèse des colorants F-BODIPY

➤ **Application catalytique :**

Eshghi et al. ont décrit la synthèse des nanoparticules d'or par réduction de HAuCl_4 avec des dipyrrométhanes substitués comme agents réducteurs à température ambiante à l'exclusion de tout agent de coiffage ou tensioactif (Schéma. 32). [67]

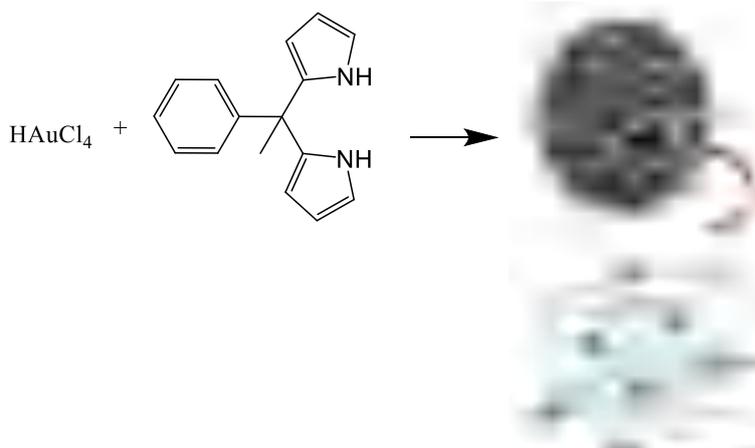


Schéma 32 : Synthèse des nanoparticules d'or.

I.3.2. Intérêt biologique des dipyrrométhanes :

Melo et al. ont synthétisé des dipyrrométhanes fonctionnalisés par des réactions hétéro-Diels-Alder de nitroso- et azo-alcènes et criblés pour leur activité *in vitro* en tant qu'agents anticancéreux. Les dipyrrométhanes étudiés ont été testés contre des lignées cellulaires de leucémie et de lymphome et ont atteint des valeurs de GI50 dans les gammes micromolaires moyennes. Les activités pro-apoptotiques de deux candidats, ((E)-1-(2'-éthoxycarbonylhydrazono-1'-benzyl-1H-tétrazol-5-yl)-5,5'-diéthylidipyrrométhane **80** et (E)-1-(2' -p-nitrophényl-2'-hydroxyiminoéthyl)-5-phényldipyrrométhane **81** (Figure I.3), et leurs effets sur le cycle cellulaire sont décrits, ce dernier diminuant la population cellulaire en phase S de manière dose-dépendante et bloquant de manière irréversible les cellules en phase G2/M. [68]

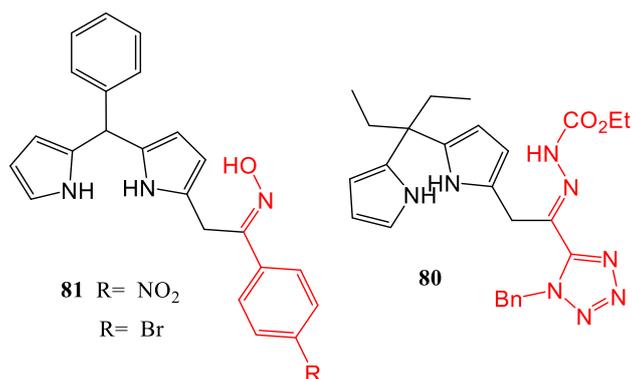


Figure I.3 : Structure de composés évalués comme agents anticancéreux.

I.3.3 intérêt des dipyrrométhanés comme agent colorimétrique :

En plus de leur intérêt synthétique, les dipyrrométhanés présentent aussi un intérêt analytique. Les dipyrrométhanés substitués par un groupement adamantyle ont été utilisés pour la détection sélective de l'anion fluorure F⁻ en solution (Figure I.4) [69].

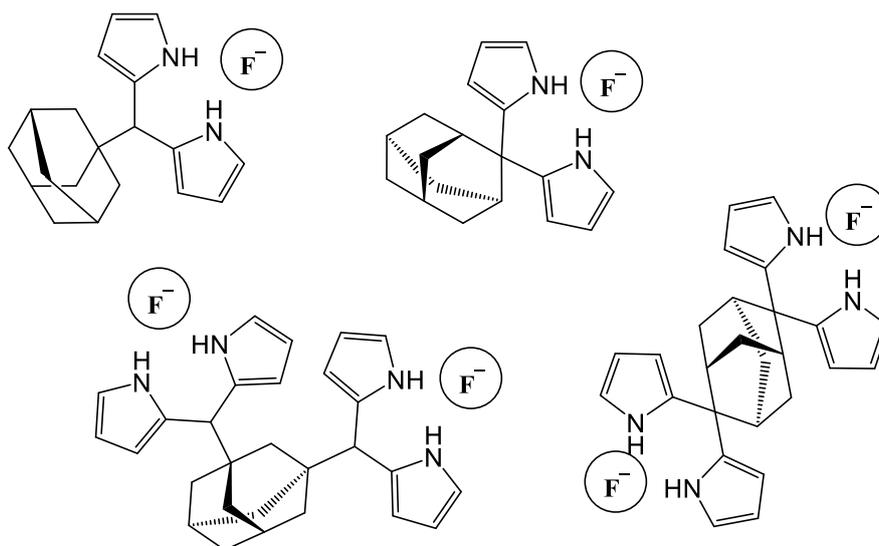


Figure I.4 : Des dipyrrométhanés substitué par un groupement adamantyle

D'autres Les dipyrrométhanés ont été utilisés pour la reconnaissance sélective d'ions. Kaur et al. ont rapporté que le N,N-diméthylidipyrrométhane (Figure I.5.) facilement disponible démontre une sélectivité chromogénique élevée pour Cu²⁺ par rapport aux autres cations avec une limite de détection de 4,76 ppm. Le complexe de Cu²⁺ avec 1 affiche la capacité de détecter jusqu'à 6,5 ppm de CN⁻ dans l'eau. Les deux processus se déroulent avec des changements de couleur visuels distincts. [70]

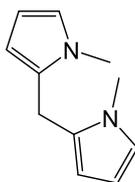


Figure I.5 : Structure de N, N-diméthyldipyrrométhane

Guo et al. ont développé des capteurs d'anions colorimétrique basé sur le complexe de transfert de charge dipyrrométhane-TCNQ (Schéma.33) dans des solvants polaires et protiques, qui permet une détection colorimétrique plus facile des anions inorganiques PO_4^{3-} et CO_3^{2-} plutôt que d'autres anions dans des solutions aqueuses. Le complexe dipyrrométhane (**83**)-TCNQ(**82**), en tant que nouveau capteur colorimétrique d'anions, est capable de discriminer efficacement HCO_3^- et CO_3^{2-} , PO_4^{3-} et HPO_4^{2-} , H_2PO_4 . La haute sélectivité pour le phosphate est très avantageuse dans l'environnement. [71]

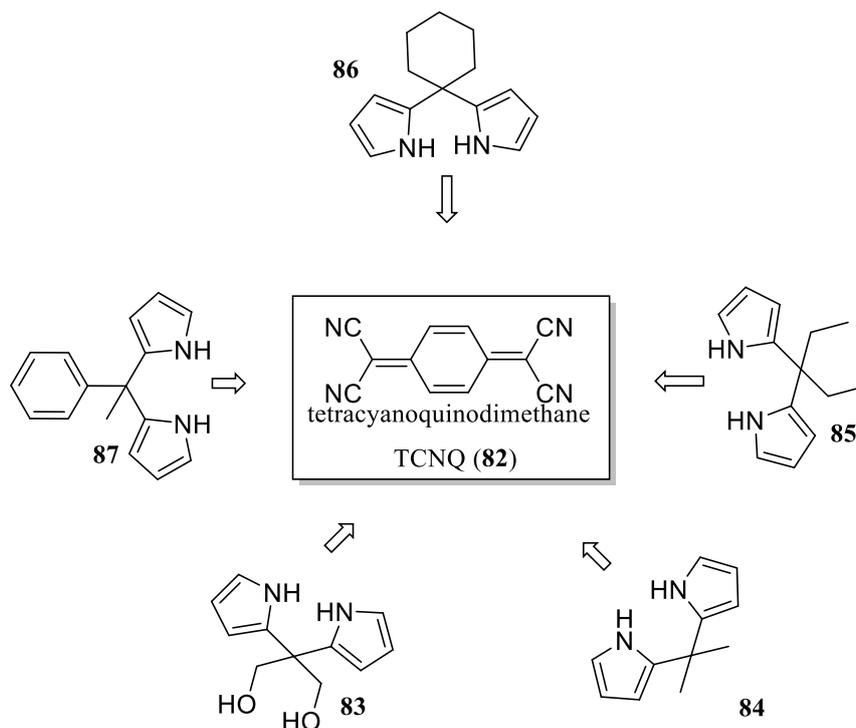


Schéma 33 : Dipyrrométhane-TCNQ

II.1. Généralités expérimentales:

II.1.1 Instruments et méthodes :

Tous les réactifs et solvants sont commerciaux et ont été utilisés sans purification préalable. Le 1,2-diméthyl-1H-pyrrole-3-carboxylate d'éthyle a été préparé par la méthode rapportée dans la littérature [72]. Les spectres RMN ont été enregistrés sur les spectromètres Bruker Avance 300, 500 et 700. Les déplacements chimiques sont exprimés en δ (ppm) et les constantes de couplage (J) en Hertz (Hz). Les assignations de ^1H ont été faites en utilisant 2D COSY ($^1\text{H}/^1\text{H}$), tandis que les assignations de ^{13}C ont été faites sur la base d'expériences 2D HSQC ($^1\text{H}/^{13}\text{C}$) et HMBC. Les spectres de masse ont été réalisés sur Micromass Q-Tof (Micromass, Manchester, UK), fonctionnant en mode ion positif. Les spectres UV-Vis ont été enregistrés sur le spectrophotomètre Nicolet Evolution 100 en utilisant le CH_2Cl_2 comme solvant. Les spectres FT-IR ont été enregistrés sur un spectrophotomètre FTIR Thermo Scientific Nicolet iS50. Les points de fusion ont été mesurés à l'aide de l'appareil de fusion BUCHI M-560/565. Les données de XRD monocristalline ont été recueillies à l'aide d'un diffractomètre Bruker Apex II. Toutes les mesures de diffraction ont été effectuées à 273°K en utilisant la radiation Mo-K α monochromée en graphite ($\lambda=0.71073\text{\AA}$). Toutes les corrections d'absorption ont été effectuées par le programme SADABS [73]. Le SHELXL a été utilisé pour l'affinement de la structure [74]. Les représentations moléculaires ont été effectués avec le programme Mercury [75] et ORTEP-3 [76]. Tous les calculs ont été effectués à l'aide de l'interface logiciel WinGX Package [77]. Surface de Hirshfeld (HS), les tracés d'empreintes 2D ont été calculés avec Crystal Explorer17 [78,79].

II.2.2 Les méthodes de calcul :

La géométrie de la structure à l'état fondamental pour le composé **2c** a été optimisée en utilisant la DFT. Les paramètres géométriques initiaux ont été pris directement à partir des résultats expérimentaux de diffraction des rayons X. Tous les calculs ont été effectués avec la fonction d'échange-corrélation B3LYP [80]. L'ensemble de base 6-31G (d,p) a été utilisé pour tous les atomes [81]. La suite de programmes Gaussian 09 version E.01 [82] et le logiciel GaussView (version 5.0.9) [83] ont été utilisés pour la visualisation. Une analyse des fréquences harmoniques a été réalisée pour garantir que les confirmations optimisées sont des minima locaux (pas de fréquence imaginaire). Pour élucider l'absorption dans le visible UV, un calcul par la méthode dépendante du temps (TD-DFT) [84], en phase gazeuse avec la même fonction et le même ensemble de base, a été effectué. Pour ce calcul, 100 états singlets ont été considérés.

II.1.3. Méthode générale de synthèse des dipyrrométhanes :

Dans un ballon à fond rond, on introduit 2 mmol du 1,2-diméthyl-1*H*-pyrrole-3-carboxylate d'éthyle, 1 mmol d'aldéhyde aromatique et de 10% diode (I₂) dans CH₂Cl₂ (20 ml). Le mélange réactionnel est agité à température ambiante jusqu'à disparition des produits de départ (1 nuit), le mélange est traité avec 5% de Na₂S₂O₃ (20 ml), puis extrait avec CH₂Cl₂ (3×10 ml). La phase organique est lavée avec de l'eau (10 ml) puis séchée sur le sulfate de sodium anhydre. Le solvant est ensuite évaporé. Le produit solide est recristallisé dans de l'éthanol.

2.2.1. 5,5'-(phénylméthylène) bis (1,2-diméthyl-1*H*-pyrrole-3-carboxylate) de diéthyle (**2a**)

Le produit est obtenu à partir de benzaldéhyde selon la procédure générale, sous forme d'un solide blanc (66%), T_{fus.}: 181-183°C. UV-Vis (CH₂Cl₂, λ (nm)): 229, 259. IR ν (cm⁻¹) 2983, 1433, 1375, 1692, 1222. RMN ¹H (300 MHz, CDCl₃) δ = 7.29-7.34 (m, 3H, ArH), 7.13 (d, 2H, *J* = 8 Hz, ArH), 5.88 (s, 2H, H⁴-Py), 5.15 (s, 1H, H-*meso*), 4.21 (q, 4H, *J* = 7.1 Hz, 2(O-CH₂)), 3.27 (s, 6H, CH₃-N-Py), 2.51 (s, 6H, 2CH₃-Py), 1.29 (t, 6H, *J* = 7.1 Hz, 2(CH₃ ester)) ppm. RMN ¹³C (75 MHz, CDCl₃) δ 165.70, 139.73, 136.60, 131.94, 128.77, 128.74, 127.15, 110.93, 109.97, 59.28, 42.24, 30.66, 14.56, 11.48 ppm. MS (EI, 70 eV): *m/z* (%) 445.4 (100, [M+Na]⁺), 377.3 (51), 256.2 (10).

2.2.2. 5,5'-((4-Chlorophényl)méthylène) bis (1,2-diméthyl-1*H*-pyrrole-3-carboxylate) de diéthyle (**2b**)

Le produit a été obtenu à partir du 4-chlorobenzaldéhyde selon la procédure générale, sous forme d'un solide blanc (51%), T_{fus.}: 210°C. UV-Vis (CH₂Cl₂, λ (nm)): 228, 258. IR ν (cm⁻¹) 2979, 1488, 1374, 1689, 1222. RMN ¹H (300 MHz, CDCl₃) δ = 7.30 (d, 2H, *J* = 8.4 Hz, ArH), 7.06 (d, 2H, *J* = 8.5 Hz, ArH), 5.85 (s, 2H, H⁴-Py), 5.13 (s, 1H, H-*meso*), 4.21 (q, 4H, *J* = 7.0 Hz, 2(O-CH₂)), 3.26 (s, 6H, 2(CH₃-N-Py)), 2.51 (s, 6H, 2(CH₃-Py)), 1.30 (t, 6H, *J* = 7.1 Hz, 2(CH₃ ester)) ppm. RMN ¹³C (75 MHz, CDCl₃) δ 165.57, 138.36, 136.76, 133.01, 131.39, 130.11, 128.94, 111.09, 110.09, 59.32, 41.62, 30.63, 14.54, 11.44 ppm. MS (EI, 70 eV): *m/z* (%) 479.4 (100, [M+Na]⁺), 411.3 (34), 338.5 (7), 290.2 (4).

2.2.3. 5,5'-((4-nitrophényl) méthylène) bis (1,2-diméthyl-1*H*-pyrrole-3-carboxylate) de diéthyle (**2c**)

Le produit a été obtenu à partir du 4-nitrobenzaldéhyde selon la procédure générale, sous forme de cristaux blancs (96%), T_{fus.} : 199–202°C. UV-Vis (CH₂Cl₂, λ (nm)): 229, 260. IR ν (cm⁻¹) 2982, 2359, 1690, 1518, 1412, 1347, 1219. RMN ¹H (300 MHz, CDCl₃) δ = 8.20 (d,

2H, $J = 8.7$ Hz, ArH), 7.32 (d, 2H, $J = 8.7$ Hz, ArH), 5.85 (s, 2H, H⁴-Py), 5.29 (s, 1H, H-*meso*), 4.22 (q, 4H, $J = 7.1$ Hz, 2(O-CH₂)), 3.28 (s, 6H, CH₃-N-Py), 2.53 (s, 6H, 2(CH₃-Py)), 1.30 (t, 6H, $J = 7.1$ Hz, 2(CH₃ ester)) ppm. RMN ¹³C (75 MHz, CDCl₃) δ 165.40, 147.32, 147.26, 137.10, 130.29, 129.69, 124.05, 111.37, 110.47, 59.43, 42.00, 30.68, 14.53, 11.45 ppm. MS (EI, 70 eV): m/z (%) 490.4 (100, [M+Na]⁺), 422.3 (29).

2.2.4. 5, 5'-((4-(diméthylamino)phényl) méthylène) bis (1, 2-diméthyl-1H-pyrrole-3-carboxylate) de diéthyle (**2d**)

Le produit a été obtenu à partir du 4-diméthylaminobenzaldéhyde selon la procédure générale, sous forme de solide violet (21%), T_{fus.} : 172°C. UV-Vis (CH₂Cl₂, λ (nm)): 230, 265. IR ν (cm⁻¹) 2986, 2904, 1687, 1523, 1476, 1373, 1221. RMN ¹H (700 MHz, CDCl₃) δ = 6.97 (d, 2H, $J = 8.5$ Hz, ArH), 6.68 (d, 2H, $J = 8.5$ Hz, ArH), 5.89 (s, 2H, 2(H⁴-Py)), 5.05 (s, 1H, H-*meso*), 4.21 (m, 4H, 2(O-CH₂)), 3.27 (s, 6H, (CH₃-N-py)), 2.95 (s, 6H, 2(N-CH₃)), 2.51 (s, 6H, 2(CH₃-Py)), 1.29 (t, 6H, $J = 7.1$ Hz, 2(CH₃ ester)) ppm. RMN ¹³C (125 MHz, CDCl₃) δ 165.83, 136.44, 132.75, 129.37, 127.42, 112.74, 110.75, 109.60, 59.23, 41.31, 40.63, 30.62, 14.59, 11.47 ppm. MS (EI, 70 eV): m/z (%) 466.4 (100, [M+1]⁺), 420.4 (77), 299.3 (12).

2.2.5. 5,5'-((4-méthylphényl) méthylène) bis (1,2-diméthyl-1H-pyrrole-3-carboxylate) de diéthyle (**2e**)

Le produit a été obtenu à partir du 4-méthylbenzaldéhyde selon la procédure générale, sous forme d'un solide blanc (93%), T_{fus.}: 198-200°C. UV-Vis (CH₂Cl₂, λ (nm)): 228, 260. IR ν (cm⁻¹) 2979, 1691, 1452, 1374, 1222. RMN ¹H (300 MHz, CDCl₃) δ = 7.12 (d, 2H, $J = 7.9$ Hz, ArH), 7.00 (d, 2H, $J = 8.1$ Hz, ArH), 5.87 (s, 2H, 2(H⁴-Py)), 5.11 (s, 1H, (H-*meso*)), 4.21 (q, 4H, $J = 7.1$ Hz, 2(O-CH₂)), 3.25 (s, 6H, (CH₃-N-Py)), 2.52 (s, 6H, 2(CH₃-Py)), 2.34 (s, 3H, CH₃), 1.29 (t, 6H, $J = 7.1$ Hz, 2(CH₃ ester)) ppm. RMN ¹³C (75 MHz, CDCl₃) δ 165.73, 136.70, 136.68, 132.53, 132.18, 129.42, 128.62, 110.88, 109.83, 59.26, 41.85, 30.64, 21.10, 14.57, 11.47 ppm. MS (EI, 70 eV): m/z (%) 459 (100, [M+Na]⁺), 391.3 (56), 270.2 (16), 435 (12).

2.2.6. 5,5'-((4-bromophényl) méthylène) bis (1,2-diméthyl-1H-pyrrole-3-carboxylate) de diéthyle (**2f**)

Le produit a été obtenu à partir du 4-bromobenzaldéhyde selon la procédure générale, sous forme de cristaux blancs (98%), T_{fus.}: 220–223°C. UV-Vis (CH₂Cl₂, λ (nm)): 229, 258. IR ν (cm⁻¹) 2978, 1690, 1486, 1374, 1223. RMN ¹H (300 MHz, CDCl₃) δ = 7.45 (d, 2H, $J = 8.4$ Hz, ArH), 7.01 (d, 2H, $J = 8.4$ Hz, ArH), 5.86 (s, 2H, 2(H⁴-Py)), 5.11 (s, 1H, H-*meso*), 4.23 (q, 4H, $J = 7.1$ Hz, 2(O-CH₂)), 3.26 (s, 6H, 2(CH₃-N-Py)), 2.51 (s, 6H, 2(CH₃Py)), 1.30 (t, 6H, $J =$

7.1 Hz, 2(CH₃ ester)) ppm. RMN ¹³C (75 MHz, CDCl₃) δ 165.59, 138.89, 136.79, 131.90, 131.30, 130.50, 121.14, 111.06, 110.09, 59.35, 41.68, 30.66, 14.56, 11.46 ppm. MS (EI, 70 eV): *m/z* (%) 523.3 (100, [M+Na]⁺), 455.3 (47), 336.2 (14).

2.2.7. 5,5'-((4-méthoxyphényl) méthylène) bis (1,2-diméthyl-1H-pyrrole-3-carboxylate) de diéthyle (2g)

Le produit a été obtenu à partir du 4-méthoxybenzaldéhyde selon la procédure générale, sous forme de solide blanc (73%), T_{fus.}: 178-179°C. UV-Vis (CH₂Cl₂, λ (nm)): 229, 265. IR ν (cm⁻¹) 2978, 2942, 1696, 1466, 1371, 1226. RMN ¹H (300 MHz, CDCl₃) δ = 7.03 (d, 2H, *J* = 8.7 Hz, ArH), 6.85 (d, 2H, *J* = 8.7 Hz, ArH), 5.87 (s, 2H, 2(H⁴-Py)), 5.09 (s, 1H, H-*meso*), 4.21 (q, 4H, *J* = 7.1 Hz, 2(O-CH₂)), 3.81 (s, 3H, 4-OCH₃), 3.26 (s, 6H, 2(CH₃-N-Py)), 2.51 (s, 6H, 2(CH₃Py)), 1.29 (t, 6H, *J* = 7.1 Hz, 2(CH₃ ester)) ppm. RMN ¹³C (75 MHz, CDCl₃) δ 165.72, 158.61, 136.57, 132.30, 131.76, 129.74, 114.08, 110.87, 109.78, 59.27, 55.28, 41.41, 30.63, 14.57, 11.47. MS (EI, 70 eV): *m/z* (%) 475.4 (100, [M+Na]⁺), 407.4 (37), 286.2 (10).

2.2.8. 5,5'-(thiophèn-3-ylméthylène)bis(1,2-diméthyl-1H-pyrrole-3-carboxylate) de diéthyle (2h)

Le produit a été obtenu à partir du 3-thiophèncarbaldéhyde selon la procédure générale, sous forme de cristaux blancs (44%), T_{fus.} : 144-146°C. UV-Vis (CH₂Cl₂, λ (nm)): 229. IR ν (cm⁻¹) 2983, 2903, 1685, 1431, 1370, 1219. RMN ¹H (300 MHz, CDCl₃) δ = 7.30 (dd, 1H, *J* = 5.0, 3.0 Hz, (H⁵-thio)), 6.93 (dd, 1H, *J* = 5.0, 1.3 Hz, (H⁴-thio)), 6.84-6.82 (m, 1H, (H²-thio)), 5.95 (s, 2H, (H⁴-Py)), 5.25 (s, 1H, (H-*meso*)), 4.22 (q, 4H, *J* = 7.1 Hz, 2(O-CH₂)), 3.29 (s, 6H, 2(CH₃-N-Py)), 2.52 (s, 5H, 2(CH₃ Py)), 1.30 (t, 6H, *J* = 7.1 Hz, 2(CH₃ ester)). RMN ¹³C (75 MHz, CDCl₃) δ 165.69, 140.78, 136.57, 131.70, 128.04, 126.05, 122.88, 110.93, 109.34, 59.30, 37.51, 30.59, 14.56, 11.47 ppm. MS (EI, 70 eV): *m/z* (%) 451.3 (100, [M+Na]⁺), 383.3 (46), 262.2 (7).

2.2.9. 5,5'-((2,6-difluorophényl) méthylène) bis (1,2-diméthyl-1H-pyrrole-3-carboxylate) de diéthyle (2i)

Le produit a été obtenu à partir du 2,6-difluorobenzaldéhyde selon la procédure générale, sous forme de cristaux blancs (68%), T_{fus.}: 204-206°C. UV-Vis (CH₂Cl₂, λ (nm)):229, 258. IR ν (cm⁻¹) 2981, 2905, 1687, 1455, 1375, 1223. RMN ¹H (300 MHz, CDCl₃) δ = 7.24-7.29 (m, 1H, ArH), 6.91 (t, 2H, *J* = 8.6 Hz, ArH), 6.16 (s, 2H, H⁴-Py), 5.53 (s, 1H, H-*meso*), 4.22 (q, 4H, *J* = 7.1 Hz, 2(O-CH₂)), 3.29 (s, 6H, 2(CH₃-N-Py)), 2.51 (s, 6H, 2(CH₃ Py)), 1.30 (t, 6H, *J* = 7.1 Hz, 2(CH₃ ester)). RMN ¹³C (75 MHz, CDCl₃) δ 165.63, 159.40, 136.39, 129.02, 116.16, 112.36, 112.06, 111.10, 109.72, 59.31, 31.33, 30.46, 14.55, 11.51 ppm. MS (EI, 70 eV): *m/z* (%) 481.4 (100, [M+Na]⁺), 413.3 (46), 292.2 (8).

2.2.11. 5,5'-((2,6-dichlorophényl) méthylène)bis(1,2-diméthyl-1H-pyrrole-3-carboxylate) de diéthyle (2j)

Le produit a été obtenu à partir du 2,6-dichlorobenzaldéhyde selon la procédure générale, sous forme de cristaux blancs (87%), T_{fus.} : 191-192°C. UV-Vis (CH₂Cl₂, λ (nm)):229, 258. IR ν (cm⁻¹) 2983, 1686, 1467, 1375, 1225. RMN ¹H (300 MHz, CDCl₃) δ = 7.33 (d, 2H, J = 7.9 Hz, ArH), 7.21-7.15 (m, 1H, ArH), 6.09 (s, 2H, H⁴-Py), 5.92 (s, 1H, H-*meso*), 4.21 (q, 4H, J = 7.1 Hz, 2(O-CH₂)), 3.26 (s, 6H, 2(CH₃-N-Py)), 2.52 (s, 6H, 2(CH₃ Py), 1.30 (t, 6H, J = 7.1 Hz, 2(CH₃ ester)) ppm. RMN ¹³C (75 MHz, CDCl₃) δ 165.72, 136.05, 135.12, 129.91 128.79, 128.73 111.23, 110.67, 59.30, 39.20, 30.61, 14.56, 11.56 ppm. MS (EI, 70 eV): m/z (%) 513.3 (100, [M+Na]⁺), 445.3 (34), 324.2 (12).

II.2. Résultats et discussion :

II.2.1. Synthèse des dipyrrométhanés :

Les dipyrrométhanés **2a-j** ont été obtenus en deux étapes selon les schémas II.1 et II.2. Le 1,2-diméthyl-1H-pyrrole-3-carboxylate d'éthyle **1** est préparé selon la méthode rapportée dans la littérature [28]. Dans cette procédure, le chloroacétaldéhyde, l'acétoacétate d'éthyle et le chlorhydrate de méthylamine réagissent selon une réaction « multi-composants » en présence de KOH dans l'eau à température ambiante. Le composé **1** est isolé par distillation avec un bon rendement.

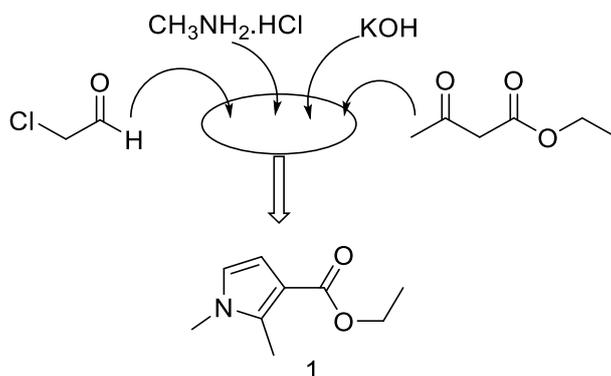


Schéma II.1. Synthèse du 1,2-diméthyl-1H-pyrrole-3-carboxylate d'éthyle **1**.

Le 1,2-diméthyl-1H-pyrrole-3-carboxylate d'éthyle **1** est similaire du point de vue structural à d'autres hétérocycles tel que le furane, le thiophène et le pyrrole. Ces derniers réagissent via une double réaction de Friedel-Crafts pour donner des dérivés de bis(hétéroaryl)alcane [9]. Selon la même réaction, nous avons réalisé quelques essais préliminaires afin de déterminer les conditions optimales pour le bon déroulement de cette réaction.

Un mélange de 2 équivalents de pyrrole, 1 équivalent de la benzaldéhyde et 10% de diiode moléculaire sont agité à température ambiante dans le dichlorométhane pendant une nuit. Le dipyrrométhane **2a** est obtenu avec succès avec un rendement de 66%. Le mécanisme de réaction est proposé selon la littérature [85,86] : Le groupe carbonyle de l'aldéhyde aromatique est activé par un le diiode moléculaire pour donner l'intermédiaire **i1**. L'addition de la première mole de pyrrole au complexe aldéhyde activé donne le second intermédiaire **i2** qui subit une réaromatisation pour former le pyrrole 5-benzylé **i3**. L'interaction de ce dernier avec une molécule de diiode conduit à un nouveau complexe **i4** dont le quel une liaison entre l'oxygène de l'alcool benzylique et l'iode moléculaire est établie. En présence d'une deuxième mole de pyrrole, une deuxième réaction de substitution électrophile a lieu en position C-5 du cycle pyrrole pour former une espèce intermédiaire **i5** avec déshydratation. Cet intermédiaire subit une ré-aromatisation pour former le dipyrrométhane **2** correspondant avec une régénération du diiode moléculaire.

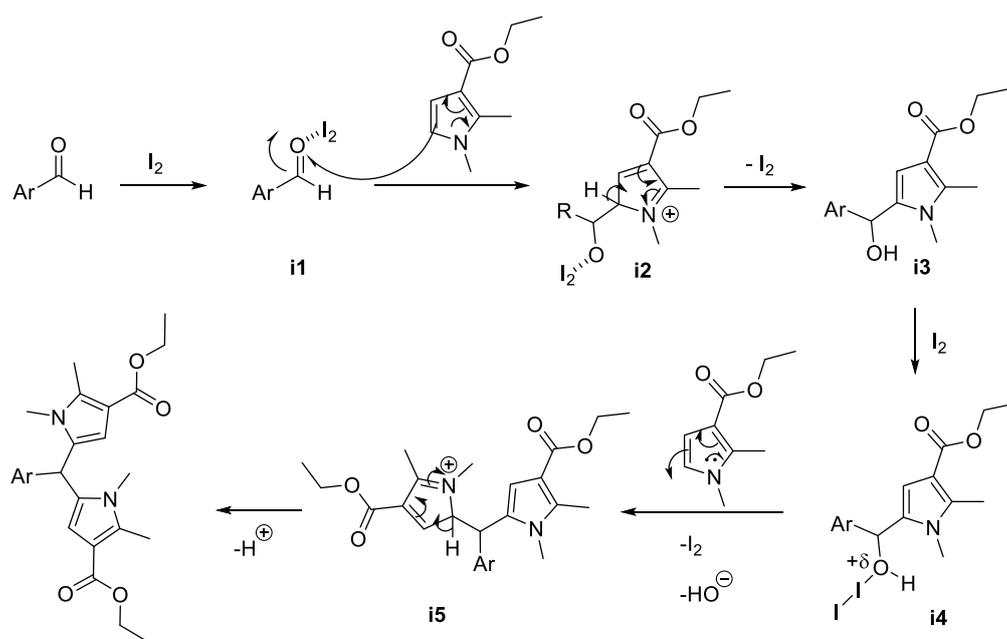
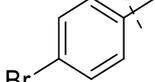
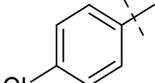
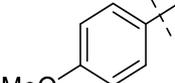
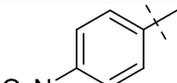
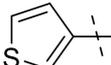
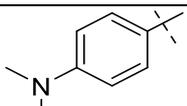
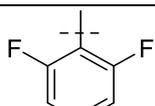
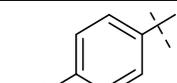
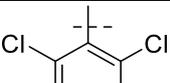


Schéma II.2 : Mécanisme de la formation des dipyrrométhanes méso-substitués 2a-j.

Afin de généraliser et étendre l'utilité de cette réaction, la réactivité d'autres aldéhydes aromatiques a été explorée en utilisant la même procédure. Dix nouveaux dipyrrométhanes fonctionnalisés ont été préparés avec succès avec des rendements allant de 21 à 98%. Tous les nouveaux composés ont présenté des données analytiques et spectroscopiques en bon accord avec leurs structures. Nous notons que l'obtention du dipyrrométhane a été observée avec un faible rendement lorsque le N,N-diméthylaminobenzaldéhyde est utilisé comme aldéhyde de départ.

Tableau II.1. Dipyrométhanés méso-substitués synthétisés **2a-j**

Composé	Ar	Rdt (%)	Composé	Ar	Rdt (%)
2a		66	2f		98
2b		51	2g		73
2c		96	2h		44
2d		21	2i		68
2e		93	2j		87

II.2.2. Analyse spectrale :

Les données TOF-MS-ES⁺ du composé **2c** indiquent une formule moléculaire de [C₂₅H₂₉N₃O₆ +Na]. Cette formule moléculaire correspond à la structure d'un nitrobenzyle lié à deux molécules de 1,2-diméthyl-1*H*-pyrrole-3-carboxylate d'éthyle. Les spectres de RMN ¹H et ¹³C des dipyrométhanés synthétisés confirment la structure des composés (**2a-j**). Des études RMN détaillées ont permis d'élucider la structure du composé **2c**, pris comme exemple représentatif. L'attribution des différents protons et carbones a été réalisée sur la base des spectres mono et bidimensionnels à haut champ (RMN ¹H, ¹³C, COSY, HMBC et HSQC). Sur le spectre RMN¹H du composé **2c** (**Figure II.1**), les deux doublets aromatiques à 8.21 ppm et 7.33 ppm (J=8.7 Hz) sont attribués à H3' et H2'. De plus, les contours de corrélation du spectre COSY confirment le couplage entre les deux protons (H3' et H2').

L'attribution des carbones correspondants C3' et C2' a été effectuée à l'aide des spectres HSQC et HMBC. Le carbone C3' résonne à 124.09 ppm, tandis que le carbone C2' sort à 129.69 ppm. Le spectre HMBC montre des corrélations à longue distance entre le proton H4 (δ=5.85 ppm) et les carbones C2 (137.08 ppm), C3 (111.37 ppm) et C5 (130.29 ppm). De même, une corrélation à longue distance est observée entre le proton méso (δ=5.27 ppm) et les trois carbones C2, C3 et C5 est également observée. Les deux carbones quaternaires qui résonnent à 165.41 ppm correspondent aux carbones des groupements esters. Les structures des autres dérivés dipyrométhanés **2a**, **2b**, **2e-j** ont été confirmées par analogie et par comparaison de leurs spectres RMN ¹H, ¹³C et 2D avec ceux de **2c** (**Figure II.1**).

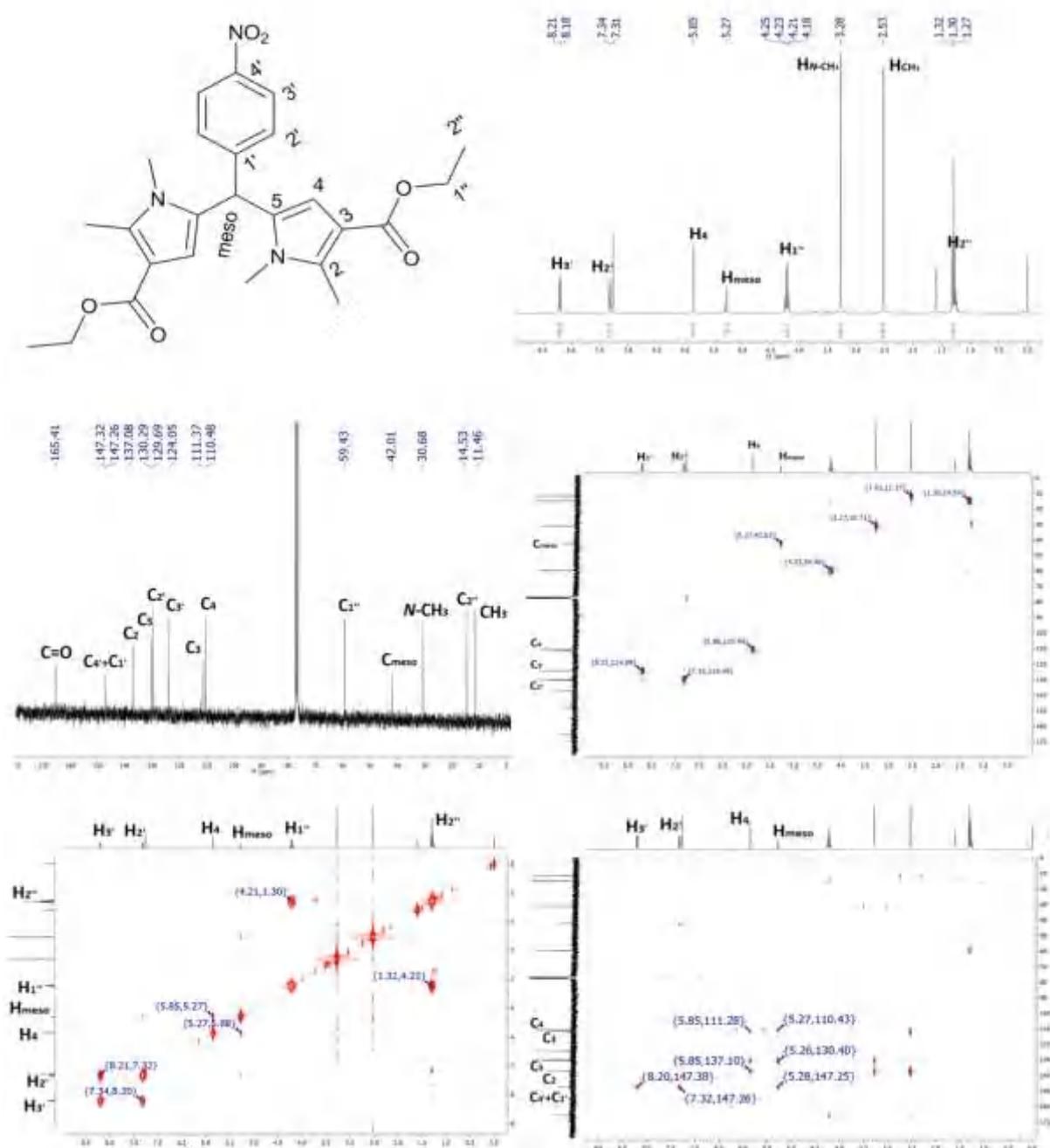


Figure II.1 : Spectres mono et bidimensionnelles à haut champ (RMN ¹H, ¹³C, COSY, HMBC et HSQC) du composé **2c**.

II.2.3. Analyse cristallographique :

Des monocristaux appropriés pour la détermination de la structure cristalline du **2c** ont été obtenus par évaporation lente d'éthanol à partir d'une solution saturée du composé **2c**. La diffraction des rayons X sur monocristal confirme la structure proposée (figure II.2, tableaux 2 et 3). Le composé **2c** cristallise dans le système monoclinique, groupe d'espace P21/c (**tableau 2**). La molécule **2c** consiste en un nitrobenzyle lié par l'atome C7 à deux entité 1,2-

diméthyl-1*H*-pyrrole-3-carboxylate d'éthyle. Les angles de torsion autour de l'atome C7 pour (**2c**) sont [C4-C7-C8=110.45(12)°; C4-C7-C17=112.75(12)°; C8-C7-C17=110.45(12)°]. Les angles dièdres entre le benzène et les deux plans de pyrrole sont de 79.84° et 86.33°. Dans le cycle pyrrole, les deux longueurs de liaison N-C sont légèrement différentes {N2-C8=1.393(19) Å et N2-C9=1.364(19) Å}. Les différentes longueurs de liaison et les angles déterminés par RX du composé **2c** ne présentent aucune caractéristique inhabituelle. L'analyse de l'empilement révèle que la structure cristalline est consolidée par des liaisons hydrogène intermoléculaires C-H...O qui se propagent dans le plan (010). De plus, de nombreuses interactions C-H... π sont observées le long de l'axe b, avec tous les cycles de pyrrole qui agissent comme des accepteurs. Cependant, aucune interaction d'empilement π - π aromatique n'est observée (la plus courte distance centroïde-centroïde > 4.4Å°). La combinaison de ces différentes interactions intermoléculaires forme le réseau tridimensionnel du cristal **2c**.

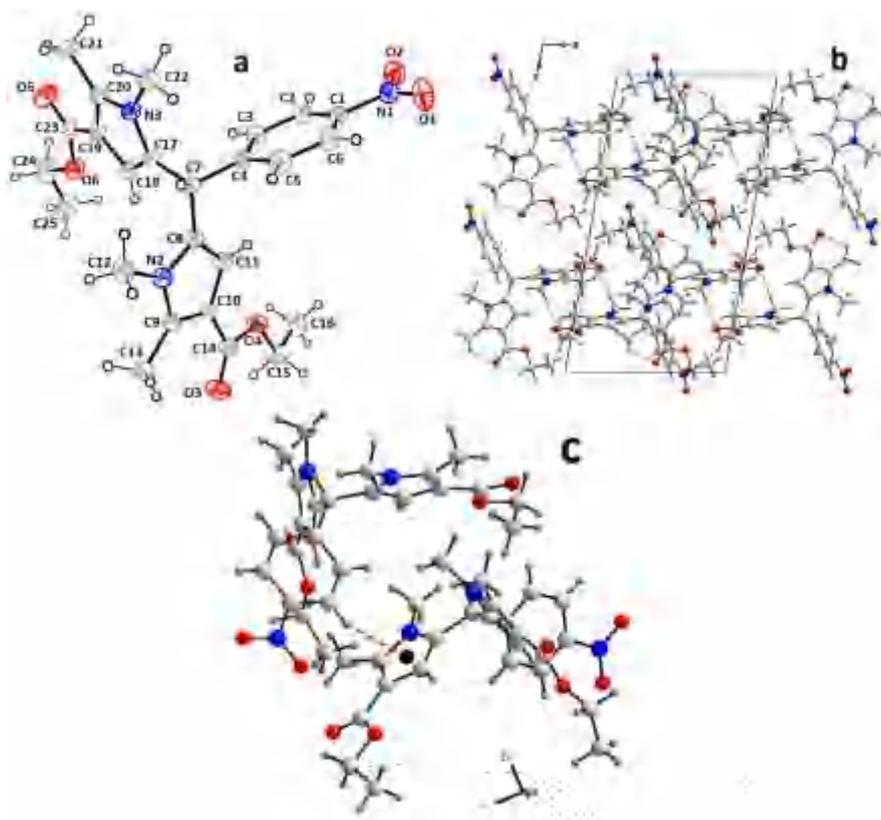


Figure II.2. (a) Représentation Ortep de la structure moléculaire du composé **2c** (b) Empilement bidimensionnel qui rassemble les différentes interactions C-H...O. Les lignes pointillées en bleu et en vert représentent la liaison hydrogène intermoléculaire et intramoléculaire C-H...O, respectivement. (c) Les interactions C-H... π dans la structure cristalline.

Tableau II.2. Données cristallographiques et détails de l'affinement de la structure de **2c**

Formule	C ₂₅ H ₂₉ N ₃ O ₆
Mass molaire (g mol ⁻¹)	467.51
Système cristallin	Monoclinic
Groupe d'espace	P2 ₁ /c
a(Å)	10.9042 (8)
b(Å)	10.4211 (7)
c(Å)	20.7165 (16)
α (°)	90
β (°)	99.960 (4)
γ (°)	90
V (Å ³)	2318.6 (3)
Z	4
Dimension du cristal (mm)	0.09 × 0.05 × 0.03
D _{calc} (mg cm ³)	1.339
λ (Mo Kα radiation) (Å)	0.71073
θ°	2.5 – 30.4
Réflexions mesurées /unique	26743/6944
Réflexions observées I > 2σ(I)	5060
R[F ² > 2σ(F ²)]	0.054
wR(F ²)	0.165
S	1.04
F(000)	992
CCDC dépôt No.	2113548

Tableau II.3. Géométrie des liaisons hydrogène (Å, °) de **2c**

D-H...A	D-H	H...A	D...A	D-H...A
C21-H21A...O5	0.96	2.37	3.063 (2)	129 intra
C13-H13A...O3	0.96	2.40	3.091 (2)	129 intra
C12-H12B...O3 ⁱ	0.96	2.58	3.483 (2)	156
C13-H13C...O4 ⁱ	0.96	2.62	3.579 (2)	172
C15-H15B...O2 ⁱⁱ	0.97	2.55	3.304 (2)	134
C2-H2...Cg2 ⁱⁱⁱ	0.93	2.73	3.444 (17)	135

Codes de symétrie: (i) -x+2, y+1/2, -z+1/2; (ii) x+1, y, z; (iii) -x+1, y-1/2, -z+1/2.

Cg2: Centroïde de l'anneau C20- N3

II.2.4. Analyse d'Hirshfeld :

La surface de Hirshfeld en 3D et le tracé d'empreintes digitales en 2D ont été dessinées à l'aide du programme CrystalExplorer 17 [78, 79], afin de donner un aperçu sur les différentes interactions intermoléculaires les plus importantes dans le cristal du composé **2c**. La surface de Hirshfeld du composé **2c** (HS) a été cartographiée à l'aide des paramètres de distance standard d_e , d_i , d_{norm} , l'indice de forme, la courbure et le potentiel électrostatique, où d_e correspond à la distance entre un point de la surface et le noyau le plus proche à l'extérieur de la surface, et d_i est la distance entre un point de la surface et le noyau le plus proche à l'intérieur de la surface, tandis que la distance de contact normalisée d_{norm} est déterminée à l'aide de d_e , d_i et des rayons de van der Waals des atomes (r^{vdw}) selon l'équation suivante [87].

$$d_{norm} = \frac{d_i - r_i^{vdw}}{r_i^{vdw}} + \frac{d_e - r_e^{vdw}}{r_e^{vdw}}$$

Les tracés de couleur rouge observés dans la surface de Hirshfeld signifient une valeur de d_{norm} négative et une interaction intermoléculaire proche. La surface bleue indique une valeur de d_{norm} positive et une longue interaction intermoléculaire. Les parcelles colorées en blanc impliquent une valeur de d_{norm} nulle (figure II.3). La valeur d_{norm} est comprise entre -0.174 et 1.200 Å, et l'indice de forme est compris entre -0.995 et 0.999 Å. De même, la courbure est comprise entre -3.861 et 0.276 Å. Les données des valeurs maximales et minimales et de la moyenne des surfaces 3D sont rapportées dans le tableau 4.

La surface de Hirshfeld du composé **2c**, représentée dans la figure II.3, montre une surface avec un terme de globularité de 0.651 (asphéricité : 0.029), indiquant que la surface moléculaire est plus structurée qu'une sphère.

Tableau II.4. Quelques informations sur la surface de Hirshfeld du composé **2c**

Mode	Interaction minimale	Interaction moyenne	Interaction maximale
dnorm	-0.174	0.467	1.200
di	0.990	1.620	2.545
de	0.992	1.635	2.510
Indice de forme	-0.995	0.216	0.999
Courbure	-3.861	-0.932	0.276
Potentiel électrostatique	-0.063	0.002	0.057

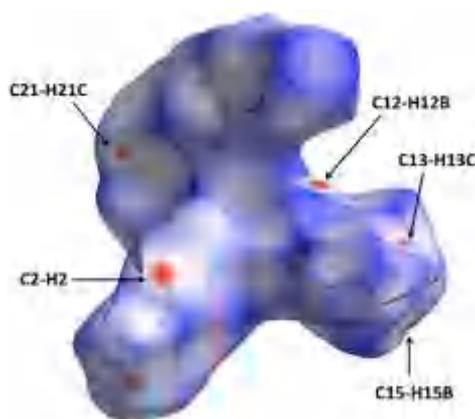


Figure II.3. Surface de Hirshfeld pour **2c**.

Le tracé d'empreinte 2D montre un contact étroit entre tous les éléments de la molécule, révélant différents types d'interactions intermoléculaires entre les atomes (Figure II.4). Le tracé d'empreinte du composé **2c** révèle le pourcentage de surface moléculaire généré par chaque type d'interaction.

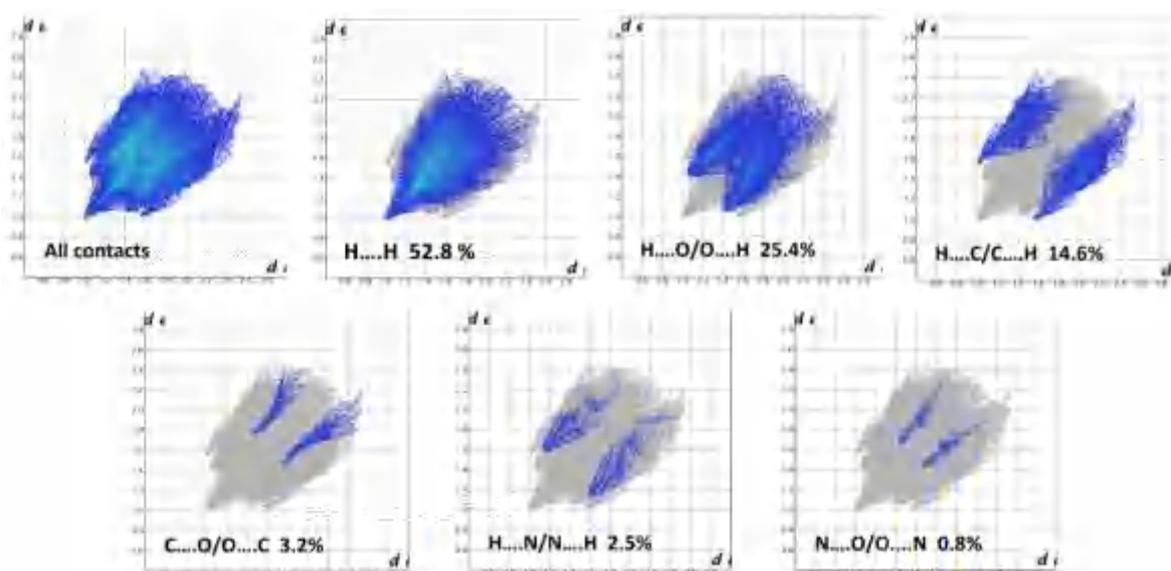


Figure II.4. Tracé d'empreintes digitales 2-D des différentes contributions de surface de **2c**

L'analyse de surface Hirshfeld révèle que le contact le plus importante qui contribue dans l'empilement cristallin provenait des contacts $H\cdots H$, soit 52.8 %.

La Figure II.3 montre que les points rouge vif sur la surface de Hirshfeld projetée sur d_{norm} , avec les étiquettes, C13-H13C, C12-H12C, et C15-H15B, indiquent des groupes donneurs pour la liaison hydrogène $C-H\cdots O$. Ces liaisons ont été appariées pour les contacts $H\cdots O/O\cdots H$, qui représentaient 25.4 % de la surface moléculaire totale, avec des paires de pics adjacents ayant presque la même longueur près de $d_e + d_i = 2,8 \text{ \AA}$ (figure II.4), ce qui indique clairement la signification des liaisons hydrogène intermoléculaires associées aux données cristallographiques dans l'emballage moléculaire.

Les contacts H---C/C---H étaient également présents, c'est-à-dire 14,6%, ce qui reflète l'existence d'une interaction C-H--- π , où le groupe donneur (C2-H2) contribue à l'interaction et est représenté par un point rouge intense sur la carte HS (Figure II.3).

Il y a aucune contribution des contacts C---C, c'est-à-dire 0,0%, en raison de l'absence d'interactions d'empilement π - π . Enfin, les autres contributions dans la surface ont été indiquées dans (figure II.4)

II.2.5. Analyse computationnelle des résultats :

II.2.5.1. Optimisation des structures :

Les paramètres géométriques du composé **2c** ont été calculés dans le vide au niveau de théorie DFT/B3LYP. Les valeurs théoriques pour les liaisons C1-N1, C1-C2, N2-C8, et N2-C9 sont respectivement de 1.471, 1.393, 1.396, et 1.374. En outre, les valeurs des angles théoriques pour C8-N2-C9, C17-N3-C20, C4-C7-C8 et C4-C7-C17 sont respectivement : 109.82, 109.85, 110.03 et 113.20°. Les longueurs de liaison et angles calculés sont comparables aux valeurs expérimentales correspondantes et à ceux d'autres composés apparentés rapportés [88], avec une légère déviation de 0.01-0.001 Å pour les longueurs de liaison et de 0.05-2° pour les angles (Tableau II.5, Figure II.5).

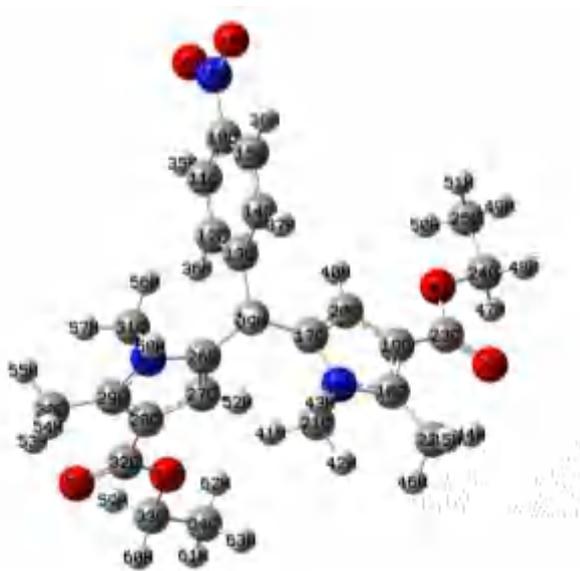


Figure II.5. La structure optimisée de **2c**

Tableau II.5. Longueurs de liaison expérimentales et calculées (B3LYP) (Å) et angles (°) de **2c**

Longueurs de liaison (Å)	Exp.	B3LYP	Angles de liaison (°)	Exp.	B3LYP
N1-C1	1.472(2)	1.471	C8-N2-C9	110.04(12)	109.82
C1-C2	1.376(2)	1.393	C17-N3-C20	109.90(12)	109.85
N2-C8	1.393(19)	1.396	C4-C7-C8	110.45(12)	110.03
N2-C9	1.364(19)	1.374	C4-C7-C17	112.75(12)	113.20
O3-C14	1.216(19)	1.222	C8-C7-C17	110.45(12)	111.89
O4-C14	1.355(19)	1.359			
O4-C15	1.451(2)	1.442			

II.2.5.2. Spectroscopie UV-Visible :

Les spectres UV-vis des dérivés du dipyrrométhane **2a-j** ont été obtenus à partir d'une solution d'éthanol. Le spectre UV du composé **2c** présente trois bandes d'absorption à, dans la gamme : 228-231 nm, 258-265 nm, et 326 nm. La nature des transitions dans le spectre UV-Visible a été étudiée par TD-DFT. Les spectres UV-Visible expérimentaux et théoriques ont été comparés (Figure II.6). Les longueurs des trois absorptions obtenues théoriquement du composé **2c** sont 213, 261 et 438 nm. Ces bandes d'absorption calculées ont été superposées aux bandes d'absorption expérimentales. L'analyse des orbitales montre que les orbitales occupées HOMO, HOMO-2, HOMO-6, et HOMO-7 ont un caractère orbital π . Cependant, les orbitales inoccupées LUMO, LUMO+2, et LUMO+3 ont un caractère orbital π^* (Figure II.6). Pour le composé **2c**, la bande à 213 nm est essentiellement associée à la transition d'HOMO-2 à LUMO+2 (27.38 %) et à la transition de l'HOMO-2 à LUMO+3 (50 %). D'autre part, la bande à 261 nm est principalement liée à deux transitions : d'HOMO-6 à LUMO (79.38%) et d'HOMO-7 à LUMO (14.58%). La bande à 438 nm est attribuée à la transition HOMO \rightarrow LUMO (99.44 %) (Tableau II.6). Ainsi, toutes les bandes peuvent être raisonnablement attribuées à une transition de transfert de charge $\pi \rightarrow \pi^*$.

Tableau II.6. Bandes d'absorption UV-Vis expérimentales et calculées de **2c**

	λ_{exp}	λ_{cal}	E(eV)	Force d'oscillateur	Contribution majoritaire (%)	Caractère
Bande I	231	213	5.79	0.19	HOMO-2 \rightarrow LUMO+2 (27.38%)	$\pi \rightarrow \pi^*$
					HOMO-2 \rightarrow LUMO+3 (50%)	$\pi \rightarrow \pi^*$
Bande II	261	261	4.73	0.34	HOMO-6 \rightarrow LUMO (79.38%)	$\pi \rightarrow \pi^*$
					HOMO-7 \rightarrow LUMO (14.58%)	$\pi \rightarrow \pi^*$
Bande III	326	438	2.82	0.02	HOMO \rightarrow LUMO (99.44%)	$\pi \rightarrow \pi^*$

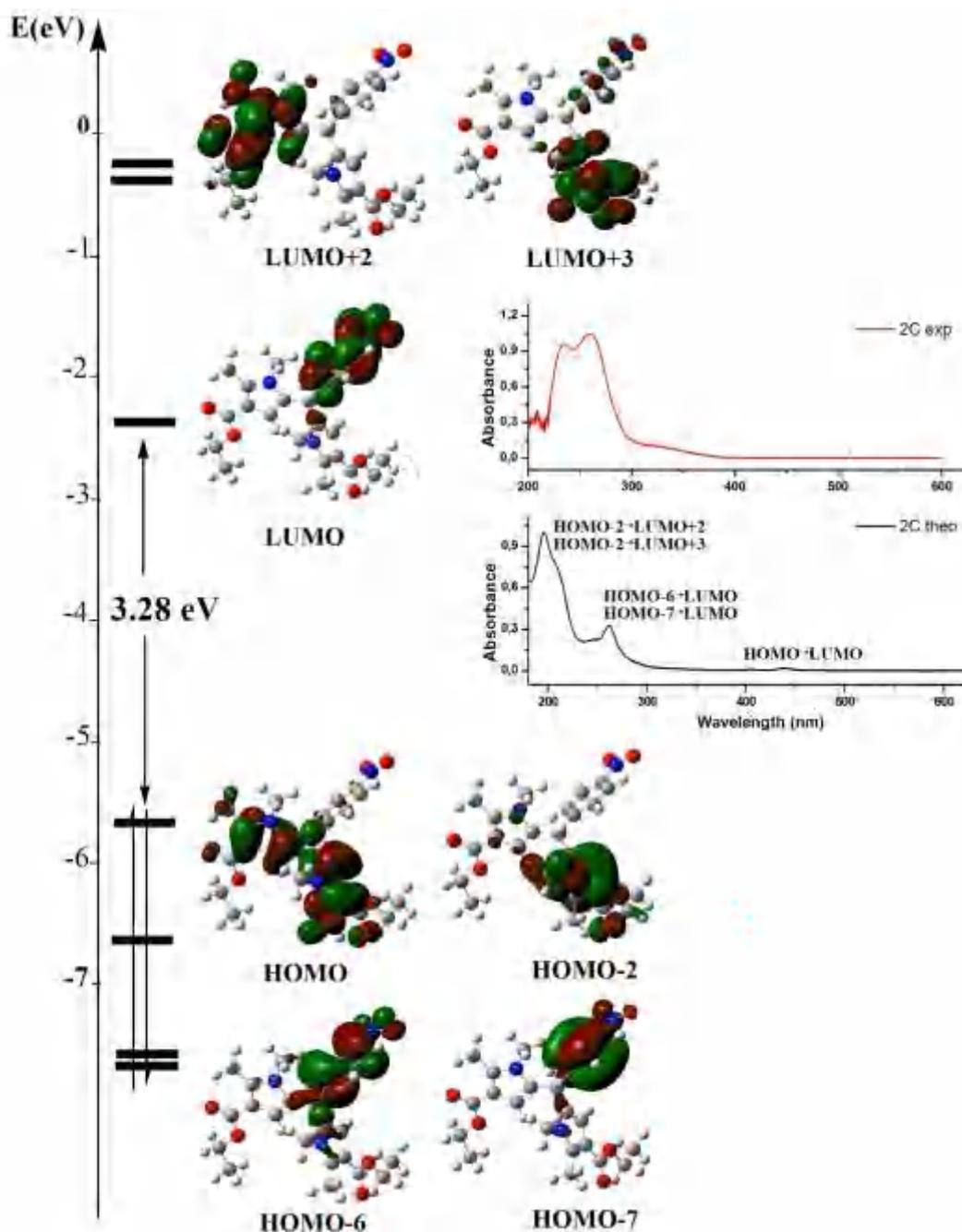


Figure II.6. Diagramme des niveaux d'énergie des orbitales moléculaires les plus impliquées dans les excitations calculées des spectres UV-Vis.

II.2.5.3 Analyse vibrationnelle :

Les nombres d'onde vibrationnels expérimentaux observés dans le spectre IR du composé **2c** ont été comparés à ceux calculés au niveau DFT-B3LYP (Tableau II.7, figure II.7).

Les vibrations d'élongation aromatiques $\nu(\text{C-H})$ de **2c** sont observées comme des bandes très faibles dans la gamme $[3110\text{-}3035] \text{ cm}^{-1}$ et ont été calculées à $[3291\text{-}3187] \text{ cm}^{-1}$

Les bandes faibles dans la gamme [3003-2877] cm^{-1} sont attribuées aux vibrations d'élongation des groupes hydrocarbures aliphatiques ν ($\text{CH}_3/\text{CH}_2/\text{CH}$) et ont été calculées à [3060-2988] cm^{-1} . La bande distinctive attribuable aux vibrations d'élongation $\nu(\text{C}=\text{O})$ est observée à 1690 cm^{-1} et a été calculée à 1774 cm^{-1} . La bande observée à 1219 cm^{-1} a été attribuée à la symétrie $\nu(\text{C}-\text{O})$, cette bande a été calculée à 1264 cm^{-1} . Les deux bandes fortes observées à 1519 et 1347 cm^{-1} sont attribuées aux vibrations d'élongation asymétriques $\nu(\text{NO}_2)$ et symétriques $\nu(\text{NO}_2)$ respectivement et ont été calculées à 1614 et 1396 cm^{-1} . Les vibrations d'élongation aromatiques $\nu(\text{C}=\text{C})$ sont observées sur la région [1600 -1411] cm^{-1} et ont été calculées à [1669-1455] cm^{-1} . Les vibrations calculées sont en général en bon accord avec les valeurs expérimentales.

Tableau II.7. Nombre d'ondes vibratoires expérimentales et calculées (cm^{-1})

Modes de vibrations	Expérimentale (cm^{-1})	Calculée (cm^{-1})
$\nu(\text{C}-\text{H})$ aromatic	3110-3035	3291-3187
$\nu(\text{CH}_3/\text{CH}_2/\text{CH})$ aliphatic	3003-2877	3060-2988
$\nu(\text{C}=\text{O})$	1690	1774
$\nu(\text{C}=\text{C})$ aromatic	1600-1411	1669-1455
$\nu(\text{NO}_2)$ asym	1519	1563
$\nu(\text{NO}_2)$ sym	1347	1398
$\nu(\text{C}-\text{O})$ asym	1219	1263

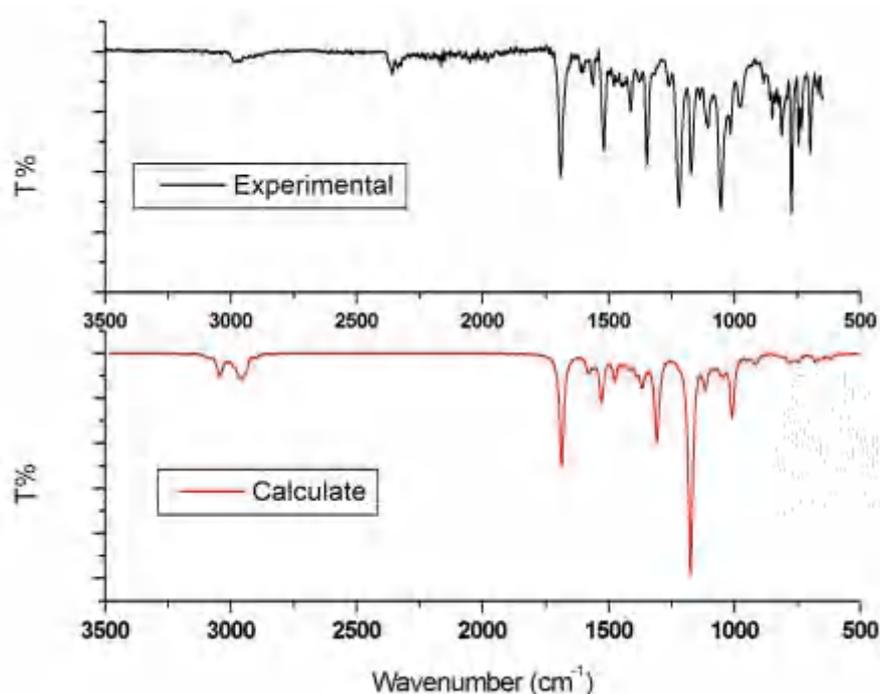


Figure II.7. Spectres infrarouges expérimentaux et calculés superposés du composé **2c**

II.3. Conclusion :

Dans ce travail :

- ❖ Nous avons synthétisé une nouvelle série de dipyrrométhanés méso-substitués à partir d'aldéhydes aromatiques et de 1,2-diméthyl-1*H*-pyrrole-3-carboxylate.
- ❖ Les rendements varient entre 21 et 98%.
- ❖ Le pyrrole utilisé a montré que la position **5** était fortement activée.
- ❖ Tous les composés ont été identifiés par les méthodes spectroscopiques usuelles (RMN 1H, 13C, COSY, HMBC et HSQC).
- ❖ Nous avons décrit également la structure cristalline d'un composé préparé (composé 2c). L'analyse indique que ce composé cristallise dans le système monoclinique P21/c et que l'empilement est assuré par les interactions C-H...O et C-H... π .
- ❖ Cette étude a été consolidée par une analyse de la surface Hirshfeld.
- ❖ De plus, l'étude théorique montre que les longueurs de liaison, les angles, les spectres UV et les transitions vibrationnelles de 2c obtenus au niveau théorique DFT/B3LYP sont proches des valeurs expérimentales.

References bibliographique:

- [1] (a) Lindsey, J. S. (1994). The synthesis of meso-substituted porphyrins. *Metalloporphyrins Catalyzed Oxidations*, 49-86. (b) Jasat, A., & Dolphin, D. (1997). Expanded porphyrins and their heterologs. *Chem. Rev.*, 97(6), 2267-2340. (c) Holiyachi, M., Shastri, S. L., Chougala, B. M., Naik, N. S., Pawar, V., Shastri, L. A., ... & Sunagar, V. A. (2021). Design and synthesis of new series of dipyrromethane-coumarin and porphyrin-coumarin derivatives: Excellent anticancer agents. *J. Mol. Struct.*, 1237, 130424.
- [2] Lee, C. H. (1995). Li F. Iwamoto K.; Dadok J.; Bothner-By AA; Lindsey JS Synthetic approaches to regioisomerically pure porphyrins bearing four different meso-substituteds. *Tetrahedron*, 51, 11645-11672. (b) Shanmugathan, S., Edwards, C., & Boyle, R. W. (2000). Advances in modern synthetic porphyrin chemistry. *Tetrahedron*, 8(56), 1025-1046.
- [3] Laha, J. K., Dhanalekshmi, S., Taniguchi, M., Ambroise, A., & Lindsey, J. S. (2003). A scalable synthesis of meso-substituted dipyrromethanes. *Org. process Res. Dev.*, 7(6), 799-812.
- [4] Drain, C. M., Hupp, J. T., Suslick, K. S., Wasielewski, M. R., & Chen, X. (2002). A perspective on four new porphyrin-based functional materials and devices. *J. Porphyr. Phthalocyanines*, 6(04), 243-258.
- [5] Okura, I. (2002). Overview of optical sensors using porphyrins. *J. Porphyr. Phthalocyanines*, 6(04), 268-270.
- [6] Bonnett, R. (1995). Photosensitizers of the porphyrin and phthalocyanine series for photodynamic therapy. *Chem. Soc. Rev.*, 24(1), 19-33. (b) Henderson, B. W., Busch, T. M., Vaughan, L. A., Frawley, N. P., Babich, D., Sosa, T. A., & Oseroff, A. R. (2000). Photofrin photodynamic therapy can significantly deplete or preserve oxygenation in human basal cell carcinomas during treatment, depending on fluence rate. *Cancer Res.*, 60(3), 525-529.
- [7] Ali, S. S. (2011). A Novel Synthesis for Meso Substituted Dipyrromethanes. *Int. J. Appl. Biol. Pharma. Tech*, 2, 301-306.
- [8] Jaratjaroonphong, J., Tuengpanya, S., Saeeng, R., Udompong, S., & Srisook, K. (2014). Green synthesis and anti-inflammatory studies of a series of 1,1-bis (heteroaryl) alkane derivatives. *Eur. J. Med. Chem.*, 83, 561-568.
- [9] Rawat, P., Singh, R. N., Niranjana, P., Ranjan, A., & Holguín, N. R. F. (2017). Evaluation of antituberculosis activity and DFT study on dipyrromethane-derived hydrazone derivatives. *J. Mol. Struct.*, 1149, 539-548.

- [10] Gao, G., Korobkov, I., & Gambarotta, S. (2004). Divalent molybdenum complexes of the dipyrrolide ligand system. Isolation of a Mo₂ unit with a 45 twist angle. *Inorg. Chem.*, *43*(3), 1108-1115.
- [11] Dubé, T., Conoci, S., Gambarotta, S., Yap, G. P., & Vasapollo, G. (1999). Tetrametallic reduction of dinitrogen: Formation of a tetranuclear samarium dinitrogen complex. *Angew. Chem. Int. Ed.*, *38*(24), 3657-3659.
- [12] (a) NAGARKATTI, J. P., & Ashley, K. R. (1974). Synthesis of pyridyl meso substituted dipyrromethanes. *Synthesis*, *1974*(03), 186-187. (b) Casiraghi, G., Cornia, M., Rassu, G., Del Sante, C., & Spanu, P. (1992). Synthesis and transformation of pyrrole C-glycoconjugates. *Tetrahedron*, *48*(27), 5619-5628. (c) Littler, B. J., Miller, M. A., Hung, C. H., Wagner, R. W., O'Shea, D. F., Boyle, P. D., & Lindsey, J. S. (1999). Refined synthesis of 5-substituted dipyrromethanes. *J. Org. Chem.*, *64*(4), 1391-1396. (d) Jackson, A. H., Lertwanawatana, W., Pandey, R. K., & Rao, K. N. (1989). Mechanism of the acid-catalysed rearrangement of α -free pyrromethanes. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, (2), 374-375. (e) Lee, C. H., & Lindsey, J. S. (1994). One-flask synthesis of meso-substituted dipyrromethanes and their application in the synthesis of trans-substituted porphyrin building blocks. *Tetrahedron*, *50*(39), 11427-11440. (f) Vigmond, S. J., Chang, M. C., Kallury, K. M., & Thompson, M. (1994). Direct synthesis of aryldipyrromethanes. *Tetrahedron Lett.*, *35*(16), 2455-2458. (g) Wijesekera, T. P. (1996). 5-Perfluoroalkyldipyrromethanes and porphyrins derived therefrom. *Can. J. Chem.*, *74*(10), 1868-1871.
- [13] Naik, R., Joshi, P., Kaiwar, S. P., & Deshpande, R. K. (2003). Facile synthesis of meso-substituted dipyrromethanes and porphyrins using cation exchange resins. *Tetrahedron*, *59*(13), 2207-2213.
- [14] Montalban, A. G., Herrera, A. J., Johannsen, J., Beck, J., Godet, T., Vrettou, M., ... & Williams, D. J. (2002). Synthesis and reactions of dipyrromethane-2, 10-dicarboxylates. *Tetrahedron Lett.*, *43*(9), 1751-1753.
- [15] Hammel, D., Erk, P., Seliuler, B., Heinze, J., & Müllen, K. (1992). Synthesis and reduction of 1, 4-phenylene-bridged oligoporphyrins. *Adv. Mater.*, *4*(11), 737-739.
- [16] Mizutani, T., Ema, T., Tomita, T., Kuroda, Y., & Ogoshi, H. (1994). Design and synthesis of a trifunctional chiral porphyrin with C₂ symmetry as a chiral recognition host for amino acid esters. *J. Am. Chem. Soc.*, *116*(10), 4240-4250.
- [17] Vigmond, S. J., Kallury, K. M., & Thompson, M. (1992). Pyrrole copolymerization and polymer derivatization studied by X-ray photoelectron spectroscopy. *Anal. Chem.*, *64*(22), 2763-2769.

- [18] Zhu, H. P., Yang, F., Tang, J., & He, M. Y. (2003). Brønsted acidic ionic liquid 1-methylimidazolium tetrafluoroborate: a green catalyst and recyclable medium for esterification. *Green Chem.*, 5(1), 38-39.
- [19] Wu, H. H., Yang, F., Cui, P., Tang, J., & He, M. Y. (2004). An efficient procedure for protection of carbonyls in Brønsted acidic ionic liquid [Hmim] BF₄. *Tetrahedron Lett.*, 45(25), 4963-4965.
- [20] Sammes, M. P. (1990). Physical and Theoretical Aspects, Synthesis, and Chemical Reactivity of 2 H-and 3 H-Pyrroles. *Chemistry of Heterocyclic Compounds: Pyrroles, Part One: The Synthesis and the Physical and Chemical Aspects of the Pyrrole Ring*, 48, 549-728.
- [21] Treibs, A., Wilhelm, R., & Grimm, D. (1981). Über (Hydroxyphenyl) pyrrolymethine und verwandte Farbstoffe. *Liebigs Ann.*, 1981(3), 396-401.
- [22] Collman, J. P., Gagne, R. R., Reed, C., Halbert, T. R., Lang, G., & Robinson, W. T. (1975). Picket fence porphyrins. Synthetic models for oxygen binding hemoproteins. *J. Am. Chem. Soc.*, 97(6), 1427-1439. (b) Collman, J. P. (1977). Synthetic models for the oxygen-binding hemoproteins. *Acc. Chem. Res.*, 10(7), 265-272.
- [23] Faugeras, P. A., Boëns, B., Elchinger, P. H., Vergnaud, J., Teste, K., & Zerrouki, R. (2010). Synthesis of meso-substituted dipyrromethanes using iodine-catalysis. *Tetrahedron Lett.*, 51(35), 4630-4632.
- [24] Lindsey, J. S., Hsu, H. C., & Schreiman, I. C. (1986). Synthesis of tetraphenylporphyrins under very mild conditions. *Tetrahedron Lett.*, 27(41), 4969-4970. (b) Petit, A., Loupy, A., Maiuardb, P., & Momenteaub, M. (1992). Microwave irradiation in dry media: A new and easy method for synthesis of tetrapyrrolic compounds. *Synth. Commun.*, 22(8), 1137-1142. (c) Vigmond, S. J., Kallury, K. M., & Thompson, M. (1992). Pyrrole copolymerization and polymer derivatization studied by X-ray photoelectron spectroscopy. *Anal. Chem.*, 64(22), 2763-2769.
- [24] (a) Lindsey, J. S., Schreiman, I. C., Hsu, H. C., Kearney, P. C., & Marguerettaz, A. M. (1987). Rothmund and Adler-Longo reactions revisited: synthesis of tetraphenylporphyrins under equilibrium conditions. *J. Org. Chem.*, 52(5), 827-836. (b) Petit, A., Loupy, A., Maiuardb, P., & Momenteaub, M. (1992). Microwave irradiation in dry media: A new and easy method for synthesis of tetrapyrrolic compounds. *Synth. Commun.*, 22(8), 1137-1142. (c) Vigmond, S. J., Kallury, K. M., & Thompson, M. (1992). Pyrrole copolymerization and polymer derivatization studied by X-ray photoelectron spectroscopy. *Anal. Chem.*, 64(22), 2763-2769

- [25] Gryko, D. T., Gryko, D., & Lee, C. H. (2012). 5-Substituted dipyrroles: synthesis and reactivity. *Chem. Soc. Rev.*, 41(10), 3780-3789.
- [26] Lindsey, J. S. (2010). Synthetic Routes to meso-Patterned Porphyrins. *Acc. chem. Res.*, 43(2), 300-311.
- [27] Wood, T. E., & Thompson, A. (2007). Advances in the chemistry of dipyrroles and their complexes. *Chem. Rev.*, 107(5), 1831-1861.
- [28] Gale, P. A., Anzenbacher Jr, P., & Sessler, J. L. (2001). Calixpyrroles II. *Coord. Chem. Rev.*, 222(1), 57-102.
- [29] Geier III, G. R., & Lindsey, J. S. (2001). Investigation of porphyrin-forming reactions. Part 2. 1 Examination of the reaction course in two-step, one-flask syntheses of meso-substituted porphyrins. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, (5), 687-700.
- [30] Nagarkatti, J. P., & Ashley, K. R. (1974). Synthesis of Pyridyl meso Substituted Dipyrromethanes. *Synthesis*, 1974(03), 186-187.
- [31] Casiraghi, G., Cornia, M., Rassu, G., Del Sante, C., & Spanu, P. (1992). Synthesis and transformation of pyrrole C-glycoconjugates. *Tetrahedron*, 48(27), 5619-5628.
- [32] Gryko, D. T., Gryko, D., & Lee, C. H. (2012). 5-Substituted dipyrroles: synthesis and reactivity. *Chem. Soc. Rev.*, 41(10), 3780-3789.
- [33] Lee, C. H., & Lindsey, J. S. (1994). One-flask synthesis of meso-substituted dipyrromethanes and their application in the synthesis of trans-substituted porphyrin building blocks. *Tetrahedron*, 50(39), 11427-11440.
- [34] Barattucci, A., Bonaccorsi, P., Cafeo, G., Kohnke, F. H., & Papalia, T. (2011). Synthesis and structural features of sulfur-substituted calix [4] pyrrole for a bottom-up control of the substrate-directed self-assembly of supramolecular structures. *Tetrahedron*, 67(39), 7548-7556.
- [35] Mahanta, S. P., & Panda, P. K. (2014). 5, 10-Diacylcalix [4] pyrroles: synthesis and anion binding studies. *Organic & Biomolecular Chemistry*, 12(2), 278-285.
- [36] Sen, P., Yildiz, S. Z., Atalay, Y., Dege, N., & Demirtas, G. (2014). The synthesis, characterization, crystal structure and theoretical calculations of a new meso-BOBIPY substituted phthalonitrile. *J. Lumin.*, 149, 297-305.
- [37] Sen, P., Atmaca, G. Y., Erdoğan, A., Dege, N., Genç, H., Atalay, Y., & Yildiz, S. Z. (2015). The synthesis, characterization, crystal structure and photophysical properties of a new meso-BODIPY substituted phthalonitrile. *J. Fluoresc.*, 25, 1225-1234.

- [38] Sahin, T., Vairaprakash, P., Borbas, K. E., Balasubramanian, T., & Lindsey, J. S. (2015). Hydrophilic bioconjugatable trans-AB-porphyrins and peptide conjugates. *J. Porphyr. Phthalocyanines*, 19(05), 663-678.
- [39] Smoleń, S., Walaszek, D. J., Karczewski, M., Martin, E., & Gryko, D. (2016). Towards NO-free Regulation of sGC: Design and Synthesis of trans-AB-porphyrins. *Isr. J. Chem.*, 56(2-3), 156-168.
- [40] Emandi, G., Shaker, Y. M., Flanagan, K. J., O'Brien, J. M., & Senge, M. O. (2017). Merging Triptycene, BODIPY and Porphyrin Chemistry: Synthesis and Properties of Mono-and Trisubstituted Triptycene Dye Arrays. *Eur. J. Org. Chem.*, 2017(45), 6680-6692.
- [41] Brem, B., Gal, E., Gaina, L., Cristea, C., & Silaghi-Dumitrescu, L. (2014). Synthesis of novel (phenothiazinyl) dipyrrolylmethanes. *Rev. Roum. Chim.*, 59, 947-952.
- [42] Priyanka, R. N., & Thilagar, P. (2014). Triarylborane–dipyrromethane conjugates bearing dual receptor sites: The synthesis and evaluation of the anion binding site preference. *Dalton Trans.*, 43(10), 4067-4075.
- [43] Bagherzadeh, M., Jonaghani, M. A., Amini, M., & Mortazavi-Manesh, A. (2019). Synthesis of dipyrromethanes in water and investigation of electronic and steric effects in efficiency of olefin epoxidation by sodium periodate catalyzed by manganese tetraaryl and trans disubstituted porphyrin complexes. *J. Porphyr. Phthalocyanines*, 23(06), 671-678.
- [44] Kataev, E. A., Müller, C., Kolesnikov, G. V., & Khrustalev, V. N. (2014). Guanidinium-Based Artificial Receptors for Binding Orthophosphate in Aqueous Solution. *Eur. J. Org. Chem.*, 2014(13), 2747-2753.
- [45] Muwal, P. K., Nayal, A., Jaiswal, M. K., & Pandey, P. S. (2018). A dipyrromethane based receptor as a dual colorimetric sensor for F⁻ and Cu²⁺ ions. *Tetrahedron Lett.*, 59(1), 29-32.
- [46] Singh, R. N., Rawat, P., Kumar, A., Kant, P., & Srivastava, A. (2015). Spectral analysis, chemical reactivity and first hyperpolarizability evaluation of a novel 1, 9-bis (2-cyano-2-ethoxycarbonylvinyl)-5-(2-furyl)-dipyrromethane: Experimental and theoretical approaches. *Spectrosc. Lett.*, 48(4), 235-250.
- [47] Rawat, P., Singh, R. N., Niranjana, P., Ranjan, A., & Holguín, N. R. F. (2017). Evaluation of antituberculosis activity and DFT study on dipyrromethane-derived hydrazone derivatives. *J. Mol. Struct.*, 1149, 539-548.
- [48] Swavey, S., DeBeer, M., & Li, K. (2015). Photoinduced interactions of supramolecular ruthenium (II) complexes with plasmid DNA: Synthesis and spectroscopic, electrochemical, and DNA photocleavage studies. *Inorg. Chem.*, 54(7), 3139-3147.

- [49] Swavey, S., & Li, K. (2015). A dimetallic osmium (II) complex as a potential phototherapeutic agent: Binding and photocleavage studies with plasmid DNA. *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2015(33), 5551-5555.
- [50] Megarajan, S., Ahmed, K. B. A., Rajmohan, R., Vairaprakash, P., & Anbazhagan, V. (2016). An easily accessible and recyclable copper nanoparticle catalyst for the solvent-free synthesis of dipyrromethanes and aromatic amines. *RSC advances*, 6(105), 103065-103071.
- [51] Rajmohan, R., Ahmed, K. B. A., Sangeetha, S., Anbazhagan, V., & Vairaprakash, P. (2017). C–H oxidation and chelation of a dipyrromethane mediated rapid colorimetric naked-eye Cu (II) chemosensor. *Analyst*, 142(18), 3346-3351.
- [52] Jaratjaroonphong, J., Tuengpanya, S., Saeeng, R., Udompong, S., & Srisook, K. (2014). Green synthesis and anti-inflammatory studies of a series of 1, 1-bis (heteroaryl) alkane derivatives. *Eur. J. Med. Chem.*, 83, 561-568.
- [53] Senapak, W., Saeeng, R., Jaratjaroonphong, J., Kasemsuk, T., & Sirion, U. (2016). Green synthesis of dipyrromethanes in aqueous media catalyzed by SO₃H-functionalized ionic liquid. *Org. Biomol. Chem.*, 14(4), 1302-1310.
- [54] Chatterjee, R., Mahato, S., Santra, S., Zyryanov, G. V., Hajra, A., & Majee, A. (2018). Imidazolium zwitterionic molten salt: An efficient organocatalyst under neat conditions at room temperature for the synthesis of dipyrromethanes as well as bis (indolyl) methanes. *ChemistrySelect*, 3(21), 5843-5847.
- [55] Singhal, A., Singh, S., & Chauhan, S. M. (2016). Synthesis of dipyrromethanes in aqueous media using boric acid. *Arkivoc*, 6, 144-151.
- [56] Melanson, J. A., Smithen, D. A., Cameron, T. S., & Thompson, A. (2014). Microwave-assisted reduction of F-BODIPYs and dipyrins to generate dipyrromethanes. *Can. J. Chem.*, 92(8), 688-694.
- [57] Rangaraj, P., Parshamoni, S., & Konar, S. (2015). MOF as a syringe pump for the controlled release of iodine catalyst in the synthesis of meso-thienyl dipyrromethanes. *Chem. Commun.*, 51(85), 15526-15529.
- [58] (a) Lindsey, J. S. (2010). Synthetic routes to meso-patterned porphyrins *Acc. Chem. Res.*, 43(2), 300-311.
- [59] Kral, V., Kralova, J., Kaplanek, R., Bříza, T., & Martasek, P. (2006). Quo vadis porphyrin chemistry?. *Physiol. Res.*, 55 (Suppl. 2): S3-S26, 2006.
- [60] Shanmugathan, S., Edwards, C., & Boyle, R. W. (2000). Advances in modern synthetic porphyrin chemistry. *Tetrahedron*, 56(8), 1025-1046.

- [61] Turner, B., Botoshansky, M., & Eichen, Y. (1998). Extended calixpyrroles: meso-substituted calix [6] pyrroles. *Angew. Chem., Int. Ed.*, 37(18), 2475-2478.
- [62] O'Neal, W. G., Roberts, W. P., Ghosh, I., Wang, H., & Jacobi, P. A. (2006). Studies in chlorin chemistry. 3. A practical synthesis of c, d-ring symmetric chlorins of potential utility in photodynamic therapy. *J. Org. Chem.*, 71(9), 3472-3480.
- [63] Orłowski, R., Gryko, D., & Gryko, D. T. (2017). Synthesis of corroles and their heteroanalogs. *Chem. Rev.*, 117(4), 3102-3137.
- [64] Wood, T. E., & Thompson, A. (2007). Advances in the chemistry of dipyrins and their complexes. *Chem. rev.*, 107(5), 1831-1861.
- [65] Treibs, A., & Kreuzer, F. H. (1968). Difluorboryl-komplexe von di- und tripyrrylmethenen. *Justus Liebigs. Ann. Chem.*, 718(1), 208-223.
- [66] Clarke, R. G., & Hall, M. J. (2019). Recent developments in the synthesis of the BODIPY dyes. *Adv. Heterocycl. Chem.*, 128, 181-261.
- [67] Eshghi, H., Rahimizadeh, M., Attaran, N., & Bakavoli, M. (2013). Dipyrromethane as a new organic reagent for the synthesis of gold nanoparticles: preparation and application. *J. Iran. Chem. Soc.*, 10, 1151-1157.
- [68] Jorda, R., Lopes, S. M., Řezníčková, E., Kryštof, V., & Pinho e Melo, T. M. (2017). Biological Evaluation of Dipyrromethanes in Cancer Cell Lines: Antiproliferative and Pro-apoptotic Properties. *Chem. Med. Chem.*, 12(9), 701-711.
- [69] Renić, M., & Basarić, N. (2007). Adamantane–dipyrromethanes: novel anion receptors. *Tetrahedron Lett.*, 48(44), 7873-7877.
- [70] Kaur, P., Kaur, S., & Singh, K. (2009). Colorimetric detection of cyanide in water using a highly selective Cu²⁺ chemosensor. *Inorg. Chem. Comm.*, 12(10), 978-981.
- [71] Guo, Y., Shao, S. J., Xu, J., Shi, Y. P., & Jiang, S. X. (2004). Selective colorimetric sensing of PO₄³⁻ and CO₃²⁻ based on the assembly of dihydroxymethyl-di-(2-pyrrolyl) methane and TCNQ. *Inorg. Chem. Comm.*, 7(3), 333-336.
- [72] Bisagni, E., Marquet, J-P., Bourzat, J. D., Repin, J.-J., Andre-Louisfert, J. (1971). Furannes et pyrroles disubstitués en 2,3. Réaction du chloroacetaldehyde sur les β-cetoesters. Formation des furannes et pyrroles attendus et de diacyl-1,4-cyclohexadienes-1,4. *Bull. Soc. Chim. Fr.* 11, 4041-4047.
- [73] COLLECT, N. (1998). Nonius BV. *Delft, The Netherlands*.
- [74] Sheldrick, G. (2015). XS. Version 2013/1, Georg-August-Universität Göttingen, Germany, 2013; b) GM Sheldrick. *Acta Crystallogr. Sect. A*, 71, 3-8.

- [75] Macrae, C. F., Edgington, P. R., McCabe, P., Pidcock, E., Shields, G. P., Taylor, R., ... & Streek, J. V. D. (2006). Mercury: visualization and analysis of crystal structures. *J. Appl. Crystallogr.*, 39(3), 453-457.
- [76] Farrugia, L. J. (1997). ORTEP-3 for Windows-a version of ORTEP-III with a Graphical User Interface (GUI). *J. Appl. Crystallogr.*, 30(5), 565-565.
- [77] Farrugia, L. J. (1999). WinGX suite for small-molecule single-crystal crystallography. *J. Appl. Crystallogr.*, 32(4), 837-838.
- [78] Wolff, S. K., Grimwood, D. J., McKinnon, J. J., Turner, M. J., Jayatilaka, D., & Spackman, M. A. (2012). CrystalExplorer (Version 3.1). *University of Western Australia*.
- [79] Hirshfeld, F. L. (1977). Bonded-atom fragments for describing molecular charge densities. *Theor. Chim. Acta*, 44, 129-138.
- [80] Becke, A. D. (1993). A new mixing of Hartree-Fock and local density-functional theories. *J. Chem. Phys.*, 98(2), 1372-1377.
- [81] Reed, A. E., & Weinhold, F. (1983). Natural bond orbital analysis of near-Hartree-Fock water dimer. *J. Chem. Phys.*, 78(6), 4066-4073. (b)
- [82] Gaussian 16, Revision C.01, Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Scalmani, G.; Barone, V.; Petersson, G. A.; Nakatsuji, H.; Li, X.; Caricato, M.; Marenich, A. V.; Bloino, J.; Janesko, B. G.; Gomperts, R.; Mennucci, B.; Hratchian, H. P.; Ortiz, J. V.; Izmaylov, A. F.; Sonnenberg, J. L.; Williams-Young, D.; Ding, F.; Lipparini, F.; Egidi, F.; Goings, J.; Peng, B.; Petrone, A.; Henderson, T.; Ranasinghe, D.; Zakrzewski, V. G.; Gao, J.; Rega, N.; Zheng, G.; Liang, W.; Hada, M.; Ehara, M.; Toyota, K.; Fukuda, R.; Hasegawa, J.; Ishida, M.; Nakajima, T.; Honda, Y.; Kitao, O.; Nakai, H.; Vreven, T.; Throssell, K.; Montgomery, J. A., Jr.; Peralta, J. E.; Ogliaro, F.; Bearpark, M. J.; Heyd, J. J.; Brothers, E. N.; Kudin, K. N.; Staroverov, V. N.; Keith, T. A.; Kobayashi, R.; Normand, J.; Raghavachari, K.; Rendell, A. P.; Burant, J. C.; Iyengar, S. S.; Tomasi, J.; Cossi, M.; Millam, J. M.; Klene, M.; Adamo, C.; Cammi, R.; Ochterski, J. W.; Martin, R. L.; Morokuma, K.; Farkas, O.; Foresman, J. B.; Fox, D. J. Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2016.
- [83] Dennington, R., Keith, T. A., & Millam, J. M. (2016). GaussView, Rev 5.0. 9.
- [84] Casida, M. E. (1995). Time-dependent density functional response theory for molecules. In *Recent Advances In Density Functional Methods: (Part I)* (pp. 155-192).
- [85] Das, B., Chowdhury, N., & Damodar, K. (2007). Studies on Novel Synthetic Methodologies. Part 126. Iodine-Catalyzed Efficient Conjugate Addition of Pyrroles to α , β -Unsaturated Ketones. *ChemInform*, 38(30), no-no.

- [86] Bhattacharjee, P., & Bora, U. (2019). Molecular iodine-catalyzed selective C-3 benzylation of indoles with benzylic alcohols: a greener approach toward benzylated indoles. *ACS omega*, 4(7), 11770-11776.
- [87] Wolff, S. K., Grimwood, D. J., McKinnon, J. J., Turner, M. J., Jayatilaka, D., & Spackman, M. A. CrystalExplorer, version 3.1; University of Western Australia: Crawley, Australia, 2012.
- [88] Van Leeuwen, R. (2001). Key concepts in time-dependent density-functional theory. *Int. J. Mod. Phys. B*, 15(14), 1969-2023.

**Partie II : Evaluation de
l'efficacité inhibitrice de
deux sels de phosphonium
sur la corrosion de l'acier en
milieu acide**

I. 1. Introduction :

Les alliages d'acier sont utilisés dans diverses applications industrielles à cause des différentes propriétés mécaniques et du faible coût de préparation. Les solutions acides sont largement utilisées dans différents processus d'ingénierie tels que l'acidification des puits de pétrole, le décapage à l'acide et le nettoyage acide, qui conduisent généralement à la corrosion des substrats métalliques et à la fragilisation par l'hydrogène de l'acier. Ce problème a suscité une immense attention des scientifiques et par conséquent des efforts considérables ont été consacrés au développement de nouveaux inhibiteurs de corrosion efficaces [1-3].

Plusieurs inhibiteurs organiques solubles dans les acides ou colloïdalement dispersibles ont été introduits dans l'étape de décapage pour réduire la perte de métal et empêcher la formation excessive d'hydrogène [4, 5]. L'efficacité des inhibiteurs de corrosion organiques est souvent liée à la présence des éléments capables d'interagir avec les métaux du bloc d, tels que les cétones, les amines, les mercaptans et les composés azotés hétérocycliques. Ces fonctions facilitent la procédure d'adsorption [6-8].

Selon la littérature, les composés phosphonium constituent une classe intéressante d'inhibiteurs de corrosion en raison de l'effet synergique entre les cations organiques et les anions halogénures et de leur impact sur la protection contre la corrosion. Cet effet complémentaire est crucial pour inhiber la corrosion des métaux [9-12]. Les sels de phosphonium ont fait l'objet d'une attention particulière en raison de leurs propriétés physiques intéressantes et de leur réactivité chimique. Selon des études, les sels de phosphonium jouent un rôle important dans la prévention de la corrosion de l'acier dans les solutions d'acide chlorhydrique, sulfurique et phosphorique [13-16]. L'adsorption sur la surface métallique est favorisée par l'ajout d'hétéroatomes ou d'électrons aux structures des sels de phosphonium [17,18]. En outre, les sels de phosphonium peuvent être synthétisés à l'aide à partir des dérivés de la phosphine en présence de l'iodure, du bromure et du chlorure d'alkyle [19-21].

Dans de travaux réalisés au sein de notre laboratoire, nous nous sommes concentrés sur les dérivés de sels d'ammonium quaternaire comme inhibiteurs contre la corrosion l'acier dans milieu acide [22, 23]. Cette partie a pour objectif l'évaluation de l'efficacité d'inhibition de deux chlorures de phosphonium sur la corrosion de l'acier en milieu acide (0,5 M H₂SO₄). La structure chimique des inhibiteurs est constituée de plusieurs groupements fonctionnels, tels que les cycles aromatiques et l'hétérocycle benzimidazole. Les techniques utilisées dans ce travail sont : la spectroscopie d'impédance électrochimique, la perte de mass et les mesures

de polarisation potentiodynamique. La relation entre l'efficacité inhibitrice et les structures moléculaires des inhibiteurs est vérifiée à l'aide de calculs théorique.

I.2. Définition de la corrosion :

La corrosion est une conséquence de l'interaction physicochimique entre environnement agressif et le matériau métallique, ce qui entraîne généralement des modifications dans les propriétés du métal et qui peut conduire à une insuffisance fonctionnelle importante de ce dernier, de l'environnement ou du système technique dont ils font partie [24].

En général on peut résumer les différents modes de corrosion comme ci-dessous :

- Corrosion chimique
- Corrosion bactérienne
- Corrosion électrochimique
- Corrosion en présence d'une sollicitation mécanique

I.3. Différents modes de corrosion :

I.3.1. Corrosion chimique :

Il s'agit d'une réaction hétérogène entre la surface des métaux (phase solide) et un milieu corrosif (phase liquide ou gaz). Le processus d'oxydoréduction de la corrosion chimique se déroule dans le domaine atomique avec le l'environnement agressif sans présence d'électrolyte. Donc la corrosion purement chimique ne fait pas intervenir le passage d'un courant électrique, un flux électronique cesse, car l'échange d'électrons entre les différents partenaires de réactions s'effectue directement. [25].

I.3.2. Corrosion bactérienne :

C'est l'attaque bactérienne des métaux est due à la présence de grandes colonies de bactéries dites anaérobies qui se développent dans les canalisations enterrées. Par conséquent, ils consomment sulfates et les excrètent sous forme de sulfure réduit H_2S . La charge localisée en H_2S dans les environnements corrosifs et ses effets connus sur la corrosion suffisent à expliquer les dommages causés par les bactéries [26]. La lutte contre cette forme de corrosion est actuellement essentiellement biologique et se fait par injection de fongicides dans le milieu corrosif [25].

I.3.3. Corrosion électrochimique :

La corrosion électrochimique est essentiellement l'oxydation des métaux sous forme d'ions ou d'oxydes. Il se forme par transfert d'électrons (circulation de courant) entre le métal et la solution d'électrolyte dans le H₂O. Dans la corrosion électrochimique, les réactions cathodiques et anodiques sont indissociables et se produisent simultanément.

I.3.4. Corrosion en présence d'une sollicitation mécanique :

Les phénomènes de corrosion peuvent être provoqués par des contraintes mécaniques externes ou internes telles que : Frottement, érosion, usure, vibration, etc. [27]. Ce type de corrosion est très dangereux car il peut entraîner des ruptures catastrophiques (dommages aux biens et à la sécurité des personnes).

I.4. Morphologie de la corrosion :

Selon la forme et la localisation de l'attaque, les principaux types de corrosion peuvent être divisés en deux grandes familles. Corrosion générale et corrosion localisée.

I.4.1. Corrosion uniforme ou généralisée :

C'est la forme la plus classique. Se dissout uniformément sur toute la surface du métal par des réactions chimiques ou électrochimiques. Cela conduit à une diminution de l'épaisseur par unité de temps, ou à une diminution de la masse par unité de surface et unité de temps.

I.4.2. Corrosion localisée :

La corrosion localisée résulte toujours d'une corrosion uniforme due au couplage galvanique entre les zones inégales. Ensuite, des perméabilités locales très élevées peuvent être obtenues avec seulement de petites anodes et de grandes cathodes. Ces inhomogénéités localisées peuvent déjà exister dans des métaux ou des milieux corrosifs.

Contrairement à la corrosion uniforme [24], les régions anodiques et cathodiques sont clairement distinguées (Figure III.1). Ce type de corrosion ne peut pas être mesuré par la perte de masse ou la réduction d'épaisseur. Cela nécessite d'effectuer des observations métallographiques et des mesures électrochimiques.

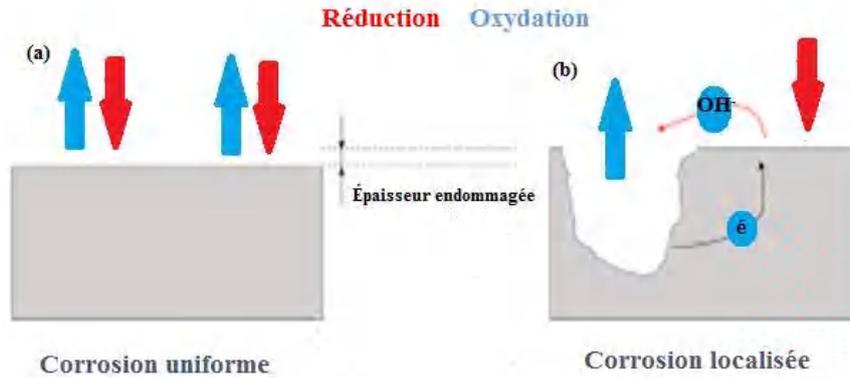


Figure III.1 : Types de Corrosion (a) Corrosion localisée et (b) Corrosion uniforme d'un métal [27].

I.4.2.1. Corrosion par piqûres :

La piqûre fait référence à une attaque localisée sur des surfaces passives et nécessite la présence d'anions agressifs tels que Cl^- , Br^- , I^- et des oxydants. Cela se manifeste par la formation de petites cavités (piqûres), mais la surface passive reste intacte. Le nombre et la forme des marques de corrosion varient en fonction des conditions d'essai.



Figure III.2 : Corrosion par piqûres

I.4.2.2. Corrosion par crevasse :

La corrosion par crevasse ou corrosion caverneuse est due, au moins au départ, à la formation d'une cellule d'aération différentielle. Elle se caractérise par une attaque intense, qui varie depuis la corrosion presque uniforme à l'attaque par piqûres.

I.4.2.3. Corrosion galvanique

La corrosion galvanique est un phénomène existant lorsque deux métaux différents sont mis en contact l'un avec l'autre ou via un milieu conducteur. Dans ce système, le métal le plus sensible à la corrosion est oxydé (anode) tandis que l'autre, est le siège de la réaction de réduction (cathode). On parle d'une pile électrochimique.

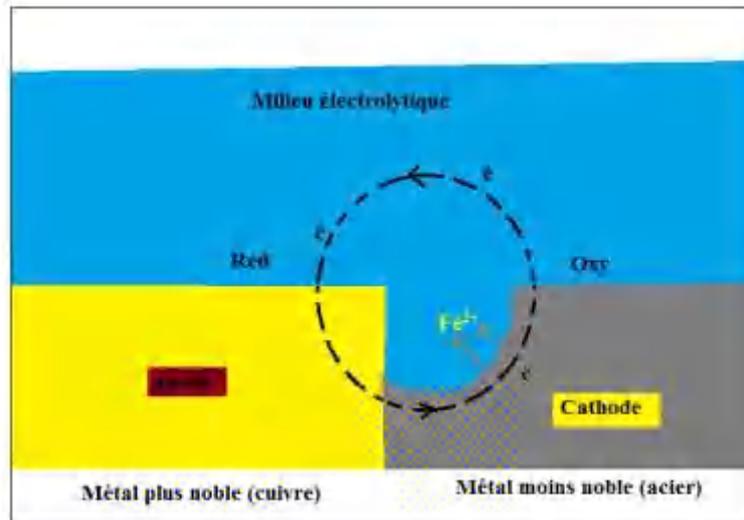


Figure I. 3.: Corrosion galvanique

I.4.2.4. Corrosion sélective

Dans les structures multiphasées, ce même type de corrosion galvanique peut dissoudre sélectivement l'une des phases. La corrosion feuilletante est une forme de corrosion sélective qui se propage suivant une multitude de plans parallèles à la direction du laminage ou du filage [28].

I.4.2.5. Corrosion sous contrainte :

La corrosion sous contrainte est le résultat d'une exposition simultanée à des environnements corrosifs et à des contraintes mécaniques [29]. Ce type de corrosion se définit comme un processus de fissuration pouvant conduire à la rupture complète de la pièce sous l'action conjuguée d'une contrainte mécanique et d'un environnement corrosif. La contrainte de traction est dangereuse. D'autre part, la contrainte de compression a un effet protecteur. La perte de mass est généralement très faible et sans rapport avec la gravité de la blessure.

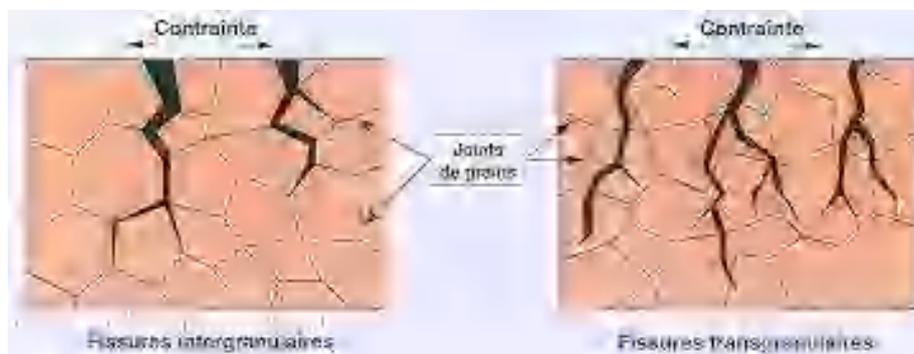


Figure III. 4. : Corrosion sous contrainte [3] (a) Corrosion intergranulaire ; (b) Corrosion transgranulaire.[25]

I.4.2.6. Corrosion inter granulaire :

La corrosion intergranulaire est un type de corrosion structurelle qui se propage dans les métaux en attaquant soit les joints de grains, soit les régions adjacentes aux joints de grains. Ce type de corrosion résulte de la présence d'une phase anodique continue aux joints de grains par rapport au cœur du grain.

I.5. Les facteurs influents sur la corrosion

Le comportement à la corrosion des matériaux dépend de plusieurs facteurs.

- Facteurs liés au milieu concentration, teneur en oxygène, température, pression, présence de bactéries, du milieu, présence d'écoulement, etc.
- Facteurs liés au matériau structure métallurgique, composition, homogénéité, noblesse du métal, traitement thermique et mécanique, etc.
- Facteurs définissant le mode d'utilisation l'état de surface, la forme des pièces, l'emploi d'inhibiteurs, contraintes, chocs, frottement, etc.
- Facteurs dépendants du temps le vieillissement, les tensions mécaniques et la température.

I.6. Protection contre la corrosion

La corrosion étant le résultat une dissolution des métaux dans un milieu corrosif, ce phénomène peut être traité en agissant sur l'un ou l'autre des partenaires. Le choix de telle ou telle méthode est déterminé par son efficacité dans chaque cas particulier. Avantages économiques qu'il procure. Les méthodes de protection contre la corrosion les plus couramment utilisées sont :

I.6.1. Applications de revêtements

Le métal est séparé du milieu corrosif par un revêtement afin d'éviter les réactions anodiques et cathodiques. Les revêtements peuvent être divisés en trois familles :

- Revêtements métalliques qui peuvent être anodiques ou cathodiques,
- Revêtements non métalliques (peintures, matière plastique...),
- Des oxydes protecteurs.

I.6.2. Emploi d'alliage passivable

La méthode consiste à choisir un alliage formant une couche de passivation stable dans les conditions d'utilisation. Cette couche protège le métal de la corrosion. Les alliages les plus importants pouvant être passivés sont les aciers inoxydables contenant du chrome et de l'aluminium.

I.6.3 Inhibiteurs de la corrosion :

Dans toute la littérature spécialisée en corrosion il existe des informations sur les inhibiteurs de corrosion souvent mises en lumière par les chercheurs en ce domaine.

I.6.3.1. Définition :

La définition d'un inhibiteur selon la norme I 8044 : « Substance chimique ajoutée au système de corrosion à une concentration choisie pour son efficacité, et qui entraîne une diminution de la vitesse de corrosion sans modifier de manière significative la concentration en agent corrosif contenu dans le milieu agressif ». D'une manière générale un inhibiteur doit:

- Abaisser la vitesse de corrosion d'un métal, sans en affecter les caractéristiques physicochimiques, en particulier la résistance mécanique (par exemple, risque de fragilisation par l'hydrogène en milieu acide) ;
- Être stable en présence des autres constituants du milieu, en particulier vis-à-vis des oxydants ;
- Être stable aux températures d'utilisation ;
- Être efficace à faible concentration ;
- Être compatible avec les normes de non-toxicité ;
- Être peu onéreux.

I.6.3.2. Classification des inhibiteurs de corrosion :

Les inhibiteurs de corrosion peuvent être classés selon différentes possibilités, celles-ci se distinguant les unes des autres de diverses manières, sont regroupées dans le diagramme de la figure III.5. Elles seront détaillées dans les sous- paragraphes suivants [31].

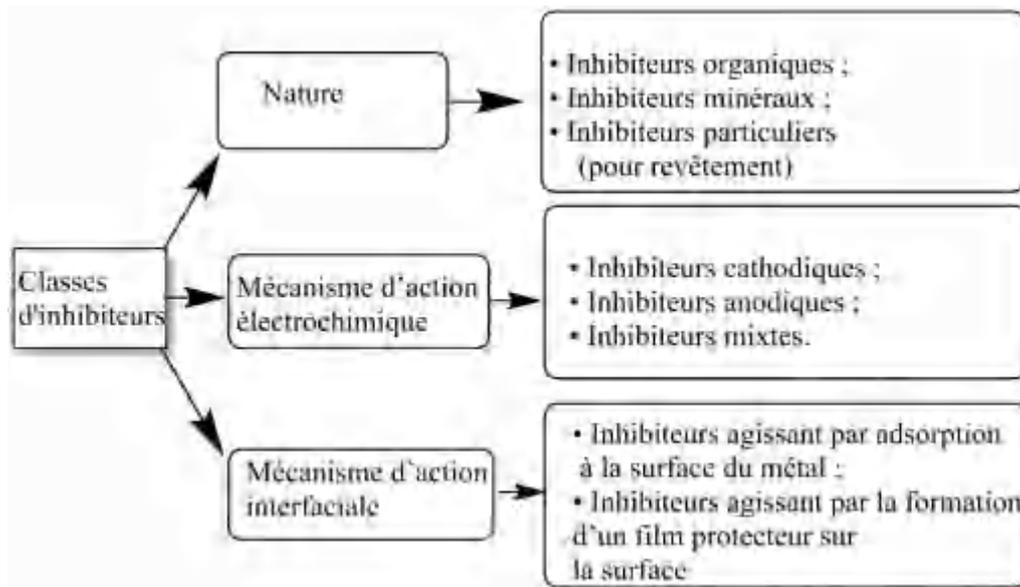


Figure III. 5. : Classification des inhibiteurs de corrosion

I.6.3.2.1. Selon la nature :

a. Inhibiteurs organiques :

En matière d'inhibiteurs de corrosion, les molécules organiques promettent plus que des développements spécifiques. Leur utilisation est actuellement préférée aux inhibiteurs inorganiques, principalement pour des raisons d'écotoxicité. Les inhibiteurs organiques sont généralement constitués de sous-produits de l'industrie pétrolière [32]. De la molécule « mère » avec une efficacité donnée, l'efficacité inhibitrice ou une propriété physique particulière [33] (solubilité en milieu aqueux, pouvoir mouillant aqueux ou non, point d'ébullition...). Ils ont au moins un centre actif qui peut échanger des électrons avec des métaux tels que l'azote, l'oxygène, le phosphore ou le soufre. Les groupes fonctionnels courants qui permettent la liaison aux métaux sont :

- La fonction amine (-NH₂) : les composés azotés peuvent avoir des effets spécifiques tels que, l'effet de neutralisation ou d'alcalinisation du milieu corrosif, l'action filmante à la surface du métal et/ ou l'hydrophobisation de la surface du métal.
- La fonction thiol (-SH) : ces composés sont d'une utilisation moins courante que les précédents, quoiqu'ils puissent être largement aussi efficaces, notamment à température élevée qui entraîne une augmentation du taux de recouvrement de la surface métallique par cet inhibiteur [34]. L'inconvénient majeur résultant de l'emploi des composés soufrés en milieu acide, est le risque de décomposition avec formation de sulfure d'hydrogène favorisant la pénétration d'hydrogène et la

fragilisation des aciers en particulier comme déjà cité par Smanio-Renaud dans ses travaux de thèse [35].

- La fonction alcool (-OH) et la fonction carboxyle (-COOH) : ces composés organiques où l'oxygène est le centre actif responsable des propriétés inhibitrices sont peu nombreux au regard des composés azotés ou soufrés cités précédemment. Pour les fonctions (-OH), comme les alcools acétyléniques sont très utilisés en tant qu'inhibiteurs en milieu acide. Par ailleurs, les acides carboxyliques et carboxylates sont de bons inhibiteurs pour les aciers ordinaires, et, dans une moindre mesure, pour l'aluminium et le cuivre. Ils ont l'avantage de ne pas être dangereux s'ils sont utilisés à faible concentration et ne présentent pas de toxicité apparente.

b. Les inhibiteurs inorganiques :

Les molécules minérales sont utilisées le plus souvent en milieu proche de la neutralité, voire en milieu alcalin, et plus rarement en milieu acide.

Ces composés sont ioniques et ce sont leurs produits de dissociation dans l'eau qui assurent les phénomènes d'inhibition (anions ou cations). Les principaux anions inhibiteurs sont les oxo-anions de type MeO_4^x , tels les chromates, molybdates, tungstates, vanadates...

Les cations sont essentiellement Ca^{2+} et Zn^{2+} et ceux qui forment des sels insolubles avec certains anions tels que l'hydroxyle OH^- [36]. Le nombre de composés en usage à l'heure actuelle va en se restreignant, car la plupart des produits efficaces sont bannis pour des raisons environnementales.

I.6.3.2.2. Selon le mécanisme d'action électrochimique :

On peut distinguer les inhibiteurs anodique, cathodique ou mixte : 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 neutre aéré ou siège de la réduction du proton H^+ en milieu acide), (Figure III.6) [37].

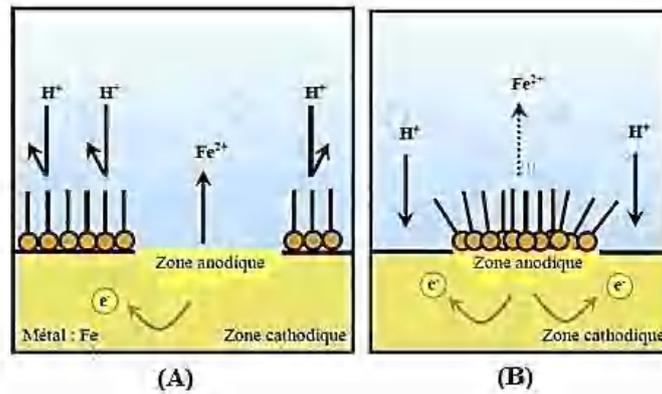


Figure III. 6. : Formation des couches barrières (a) cathodiques et (b) anodiques interférant avec les réactions électrochimiques, dans le cas d'une étude en milieu acide

Selon ce mécanisme d'action électrochimique on trouve les inhibiteurs fonctionnant par couplage galvanique avec le métal à protéger. Ce sont des inhibiteurs particuliers présents quasi exclusivement dans les peintures comme la poudre de zinc, d'aluminium, ou de magnésium qui agissent comme une anode [38]. Dans le cas d'une protection par inhibiteurs anodiques, ces derniers forment un film sur les surfaces anodiques en bloquant la réaction électrochimique de dissolution du métal. Ils doivent être utilisés avec précaution, car si le film n'est pas couvrant pour la surface totale du substrat, cela peut entraîner, localement, une augmentation de la densité de courant (dans la zone non couverte) et ainsi conduire à un processus localement plus intense qu'en l'absence d'inhibiteurs de corrosion. Aussi, 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.

I.6.3.2.3. Selon le mécanisme d'action interfaciale :

Ce mode de classification, consiste à séparer les inhibiteurs par type de mécanisme d'action interfaciale, c'est-à-dire le mode de leur fixation sur la surface métallique, soit par adsorption, soit par formation d'un film intégrant souvent les produits de corrosion du substrat. L'adsorption est un phénomène de surface par lequel des atomes, des ions ou des molécules se fixent sur une surface solide depuis une phase gazeuse, liquide ou une solution solide [39]. Cette surface a une tendance à capter les atomes et les molécules se trouvant à proximité.

I.7. Acier : corrosion et protection :

L'acier est un alliage métallique composé principalement de fer, et en faible proportion de carbone principalement issu du charbon, résultant d'une transformation de matières

premières naturelles, extraites du sol ou recyclées. Les conditions matérielles de cette transformation entraînent la présence, dans sa composition, d'une faible proportion d'autres éléments (phosphore, soufre) considérés comme des impuretés.

Il existe trois grandes familles d'aciers :

- Les aciers non-alliés pour un usage général : la première famille des aciers regroupe les aciers utilisés dans le bâtiment et travaux publics et les aciers non-alliés spéciaux utilisés plutôt dans les outils, les moules ou les pièces mécaniques soudables, malléables ou forgeables ;
- Les aciers faiblement alliés, de haute résistance : Ils se caractérisent par leur haute résistance et le fait qu'aucun élément additionnel ne dépasse 5 % en masse ;
- Les aciers fortement alliés à très haute résistance mécanique : La troisième famille des aciers fortement alliés se compose d'aciers dont au moins un élément dépasse 5 % en masse et sont réservés à des utilisations très spécifiques nécessitant des caractéristiques particulières comme une très haute résistance mécanique, une très grande résistance à l'usure et à la corrosion, une très faible dilatation et fluage. C'est dans cette famille que l'on retrouve, par exemple, les aciers inoxydables.

Les valeurs limites des alliages constituant ces différentes classes d'aciers sont définies par la norme AFNOR NF EN 10020.

I.7.1. Stabilité de l'acier en milieu aqueux

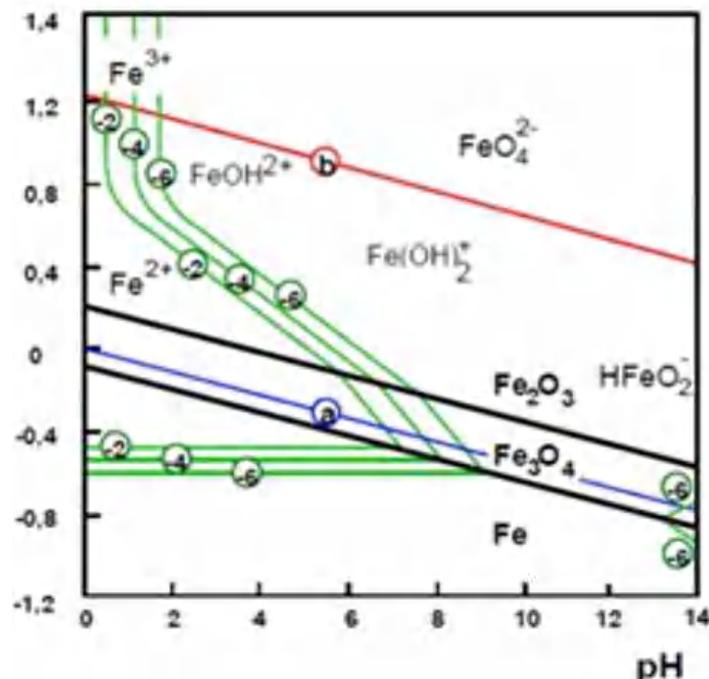
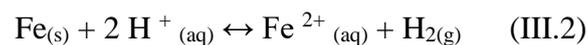


Figure III.7. Diagramme d'équilibre de E-pH du système fer-eau (T=25°C) (d'après M. Pourbaix) [25]

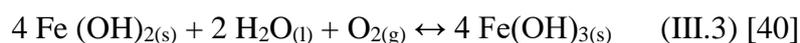
Vu que l'acier est un alliage métallique composé principalement de fer, il faut étudier sa stabilité qui est relative aux différents degrés d'oxydation du fer. D'après le diagramme E - pH du fer de la figure III.7, on constate que le fer (II), réducteur du couple $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ et oxydant du couple Fe^{2+}/Fe a un domaine parfaitement défini : il ne se dispute pas. Le fer métal Fe et l'ion ferrique Fe^{3+} ont des domaines de stabilité disjoints : ils ne peuvent coexister. Une solution ferrique orangée est décolorée par la limaille de fer selon la réaction (III.1)



Dans un milieu désoxygéné, les domaines de prédominance du fer (II) et du fer (III) sont inclus dans le domaine de stabilité de l'eau : ces espèces sont parfaitement stables dans l'eau. Il n'en est pas de même pour le métal fer dont le domaine de prédominance est disjoint avec celui de l'eau, surtout en milieu acide. On aura donc, en milieu acide, la réaction (III.2) de réduction de l'eau par le fer



En milieu basique, la réaction ne se produit pratiquement pas car les potentiels des couples FeII/Fe et $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2$ sont trop voisins : on est dans un domaine de métastabilité. Cependant, dans un milieu aéré, on a le dioxygène de l'air qui se dissout dans l'eau. Etant donné que le dioxygène présente un domaine de prédominance disjoint avec ceux du fer (0) et du fer (II) : dans ces conditions, seul le fer (III) est stable. C'est ainsi que toute solution de fer (II) s'oxyde progressivement en fer (III) au contact de l'air :



I.8. Les inhibiteurs de corrosion spécifiques aux métaux ferreux en milieu acide :

Les inhibiteurs en milieu acide sont utilisés pour éviter l'attaque chimique de l'acier durant l'opération de décapage ou de détartrage, qui se font tous en milieu acide. Ils sont employés dans l'industrie pétrolière en les ajoutant aux fluides de forage. Pour le milieu acide, ce sont les inhibiteurs organiques qui sont souvent utilisées, et ceci à cause de leur capacité exceptionnelle à s'adsorbé sur les surfaces métalliques, ce qui bloque les sites électro-actives. Trois types de composés sont principalement utilisés dans le cas de l'inhibition en milieu acide : les molécules à centre actif azoté, appelées composés azotés (en particulier les amines), les molécules à centre actif soufré, appelées composés soufrés, et les alcools acétyléniques.

- **Exemples des inhibiteurs azotés :**

Bayol et coll. [41] ont étudiés l'efficacité de l'hexaméthylènetétramine (HMTA) (Figure.III.8), en tant qu'inhibiteurs de corrosion pour l'acier dans des solutions désaérées de 0.3 M HCl, 0.1 M H₂SO₄ et 0.1 M H₂SO₄ + 1.0×10⁻³ M HCl a été déterminée par des études électrochimiques. Il a été constaté que le HMTA agit comme un bon inhibiteur de corrosion pour la corrosion de l'acier dans les solutions acides. L'augmentation de l'efficacité d'inhibition avec l'augmentation des concentrations de HMTA montre que les actions d'inhibition sont dues à l'adsorption sur la surface de l'acier et que l'adsorption suit l'isotherme de Langmuir. Les résultats obtenus à partir des mesures de polarisation potentiodynamique et d'impédance CA révèlent que le composé est un inhibiteur efficace de la corrosion de l'acier et qu'il se comporte mieux dans HCl que dans H₂SO₄.

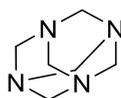


Figure III.8 Structure de hexaméthylènetétramine.

La capacité d'inhibition du benzimidazole et de ses dérivés (**Figure III.9**) contre la corrosion de l'acier doux en solution 1M HCl a été étudiée par Aljourani et al [42]. L'efficacité d'inhibition a été augmentée avec une concentration d'inhibiteur de l'ordre de 2-mercaptobenzimidazole > 2-méthylbenzimidazole > benzimidazole, ce qui est en accord avec la variation de l'énergie apparente d'activation de la corrosion.

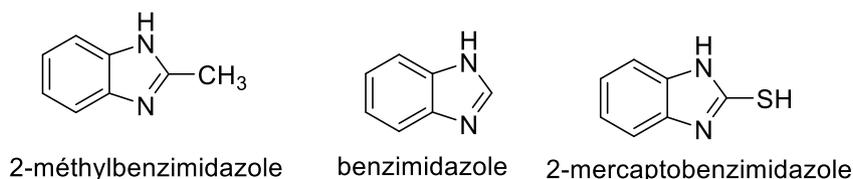


Figure III.9 Structure de dérivés des benzimidazoles étudiée

Une étude comparative du 5-amino-1,2,4-triazole (5-ATA), du 5-amino-3-mercapto-1,2,4-triazole (5-AMT), du 5-amino-3-méthylthio-1,2,4-triazole (5-AMeTT) et 1-amino-3-méthylthio-1,2,4-triazole (1-AMeTT) (voir **Figure III.10**) comme inhibiteurs de la corrosion de l'acier doux dans une solution de HCl 0,1 M à 20°C par H. H. Hassan [43]. Les études ont montré que le 5-AMT était l'inhibiteur le plus efficace atteignant des valeurs d'efficacité d'inhibition (IE%) jusqu'à 96% à une concentration de 10⁻³ M. A la même concentration, l'efficacité d'inhibition (IE%) des quatre inhibiteurs testés diminue dans l'ordre : 5-AMT > 5-AMeTT > 1-AMeTT > 5-ATA. L'efficacité d'inhibition la plus élevée de 96% a été obtenue

après 1 h d'immersion de l'électrode dans une solution 0,1 M HCl + 10^{-3} M 5-AMT à température ambiante.

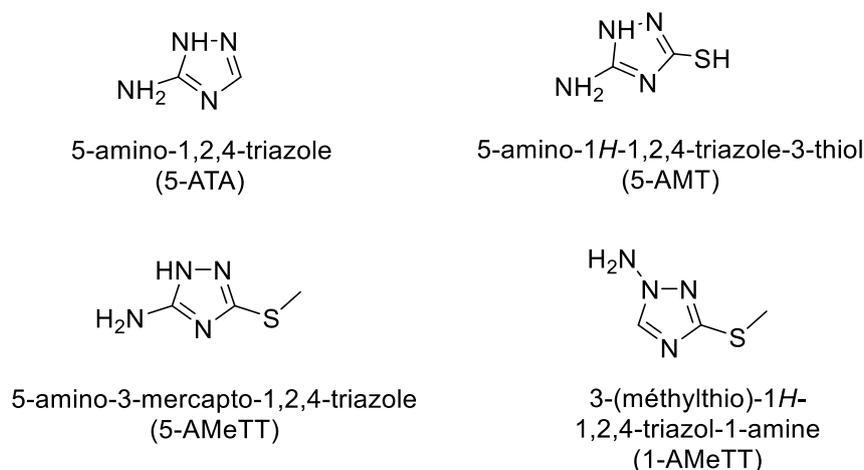


Figure III.10 Structure des dérivés de triazole

L'efficacité inhibitrice de quelques composés organiques hétérocycliques à savoir le 5,5 -dipropyl-1H,1 H-[3,3]bipyrazolyl (Bp1), le 5,5 - diphenyl-1H,1 H-[3,3]bipyrazolyl (Bp2) et le 5,5 - bis-(4-chloro-phényl)-1H,1H-[3,3]bipyrazolyle (Bp3). (**Figure III.11**) a été étudiée sur de l'acier au carbone dans une solution d'acide chlorhydrique 1 M. Benabdellah et coll.[44] montrent que l'efficacité d'inhibition augmente avec l'augmentation de la concentration en inhibiteur et la variation de l'efficacité inhibitrice dépend principalement du type et de la nature des substituants présents dans la molécule d'inhibiteur pour atteindre 98 % pour le dérivé chloro (Bp3) à 10^{-3} M. Toutes les molécules fonctionnent bien comme inhibiteurs de corrosion dans les solutions d'acide chlorhydrique et les efficacités inhibitrices suivent l'ordre : Bp3 > Bp2 > Bp1.

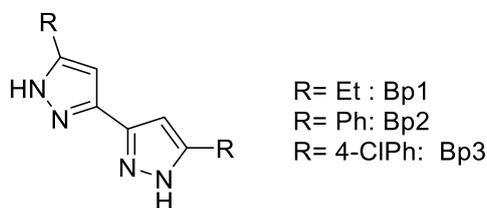


Figure III.11 Structures des dérivés des bipyrazoles

Les propriétés d'inhibition de la corrosion d'une nouvelle classe de dérivés d'oxadiazole, à savoir les 3,5-bis(n-pyridyl)-1,2,4-oxadiazoles (n-DPOX) (voir **Figure III.12**) pour la corrosion de l'acier au carbone C38 en milieu HCl 1 M ont été étudiées par Lebrini et al. [45] Les résultats expérimentaux ont montré que ces composés sont d'excellents inhibiteurs

de la corrosion de l'acier C38 en solution acide et que l'efficacité de la protection augmentait avec l'augmentation de la concentration en inhibiteurs et atteint la valeur maximale de 97 % à 12×10^{-4} M de 3-DPOX. A toutes les concentrations, E (%), suit l'ordre de classement : 3-DPOX > 2-DPOX > 4-DPOX.

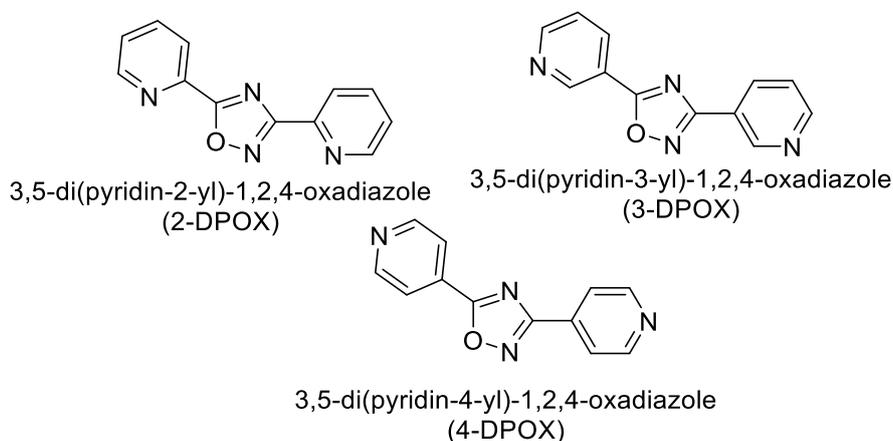


Figure III.12 Structures chimiques des 1,2,4-oxadiazoles 3,5-disubstitués étudiés (n-DPOX)

Les effets inhibiteurs de la 8-hydroxy quinoléine (HQ) et de la 3-formyl-8-hydroxy quinoléine (FQ) (Fig. III.13) sur la corrosion de l'acier doux dans l'acide chlorhydrique ont été étudiés par Sachin et coll. [46] Les résultats ont indiqué que l'efficacité de l'inhibition de la corrosion et l'étendue de la couverture de surface augmentaient avec l'augmentation de la concentration d'inhibiteur et diminuaient avec l'augmentation de la température et de la concentration d'acide. Les inhibiteurs suivent l'isotherme d'adsorption de Langmuir. Le composé FQ a montré une plus grande efficacité d'inhibition de la corrosion que HQ.

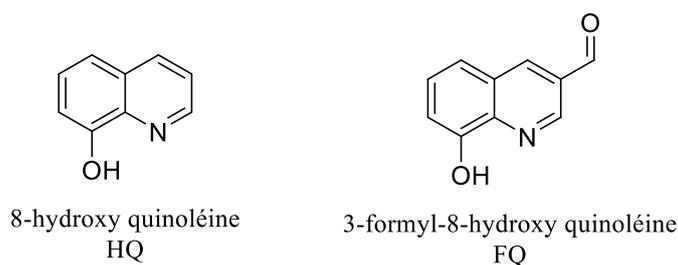


Figure III.13. Structure des composés étudiés HQ, FQ.

La 2,3-quinoxalinedione peut agir comme un inhibiteur de corrosion efficace pour l'acier doux dans les acides chlorhydriques 1 M. L'efficacité d'inhibition mesurée par le test de perte de masse peut atteindre environ 88 % à 10^{-3} M. [47]

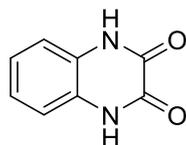


Figure III.14. Structure de la 2,3-quinoxalinedione

L'effet de certains composés organiques préparés, à savoir les dérivés de pyridine sur la corrosion de l'acier au carbone dans des solutions de HCl 2 M a été étudié par Fouada et al. [48] en utilisant des mesures électrochimiques ainsi que la méthode de la perte de Masse. Généralement, l'efficacité de l'inhibition des composés étudiés dépendait de la concentration et de la nature de l'inhibiteur. Les résultats obtenus à la fois par les techniques potentiodynamiques et la perte de masse révèlent que ces composés sont de bons inhibiteurs.

La présence de substitution dans le cycle pyridine joue un rôle important dans le pourcentage d'inhibition des composés à l'étude. L'ordre d'efficacité de l'inhibition en présence de 1×10^{-4} M d'inhibiteurs différents est $IV > III > II > I$.

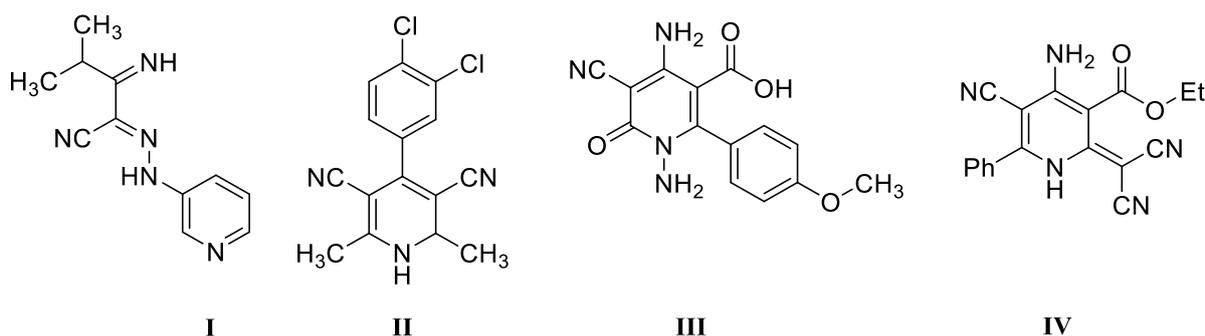


Figure III.15. Structure des composés étudiés I, II, III, IV

L'effet d'inhibition de quatre doubles bases de Schiff sur la corrosion de l'acier doux dans du HCl 2 M a été étudié par Soltani et al. [49] En utilisant la polarisation, spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS), les mesures de perte de masse et des calculs chimiques quantiques ont été effectués et plusieurs indices chimiques quantiques ont été calculés et corrélés avec les efficacités d'inhibition correspondantes. Il est évident à partir des résultats obtenus que tous ces composés inhibent la corrosion de l'acier doux dans une solution de HCl 2 M à toutes les concentrations utilisées dans cette étude et le taux de corrosion a diminué avec l'augmentation de la concentration d'additif à 25 C. Les bases de Schiff sont dans l'ordre suivant : $SB1 \sim SB2 > SB3 > SB4$.

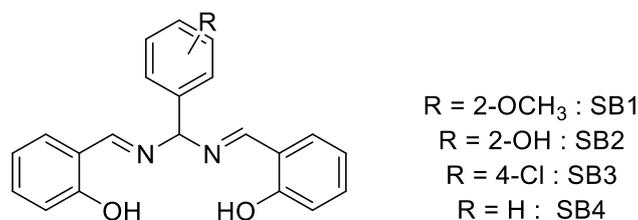


Figure III.16. Structure des basses de Schiff étudiés (SB1, SB2, SB3, SB4)

• **Exemples des inhibiteurs soufrés :**

L'influence du *N*-(furfuryl)-*N'*-phénylthiourée (FPTU) a été étudiée sur l'inhibition de la corrosion de l'acier en milieu HCl 0,01 M. a été démontré par Shetty et coll.[50] en utilisant la polarisation potentiodynamique. Les données de polarisation ont indiqué que le FPTU agissait comme un inhibiteur anodique efficace pour l'acier doux dans des solutions acides. L'adsorption de ce composé sur la surface de l'acier doux s'est avérée suivre l'isotherme d'adsorption de Temkin. Une bonne efficacité d'inhibition (>93%) a été démontrée à 28°C et 50°C, avec une inhibition déterminée par un mécanisme de chimisorption.

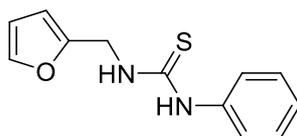


Figure III.17. *N*-(furfuryl)-*N'*-phénylthiourée (FPTU)

Singh & Quraishi [51] ont étudié le pouvoir inhibiteur des dérivés de bis-thiadiazole (BTD) contre la corrosion de l'acier doux dans une solution de HCl 1 M par méthode de la perte de masse, la spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS) et les méthodes de polarisation potentiodynamique. Tous les BTD ont présenté une efficacité d'inhibition > 90 % à une concentration aussi faible que 40 ppm. Trois BTD, à savoir APT, APT-2 et PAT, ont montré une efficacité presque constante dans la plage de température étudiée (35-65 °C), tandis que l'efficacité d'inhibition de l'APT-4 diminuait avec l'augmentation de la température.

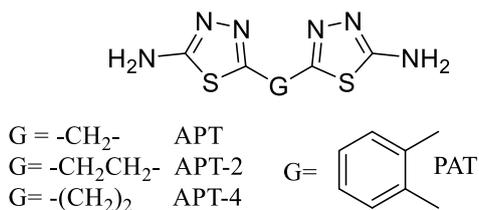


Figure III.18. Structure dérivés de bis-thiadiazole

- **Exemples des inhibiteurs oxygénés :**

Tebbji et coll. [52] ont étudié l'effet des trois lactones dont la dihydrofuran-2(3H)-one (L1), la tétrahydro-2H-pyran-2-one (L2) et l'oxepan-2-one (L3) sur la corrosion de l'acier doux dans du HCl 1 M à différentes concentrations à 308 K en utilisant des mesures de perte de masse, des méthodes efficaces de polarisation dynamique et de spectroscopie d'impédance (EIS). En général, les efficacités d'inhibition des composés étudiés se sont révélées dépendre de la concentration et de la nature de l'inhibiteur. La comparaison des résultats a montré que L3 était le meilleur inhibiteur et son efficacité d'inhibition augmentait avec l'augmentation de la concentration atteignant une valeur de 85% à 10^{-2} M.

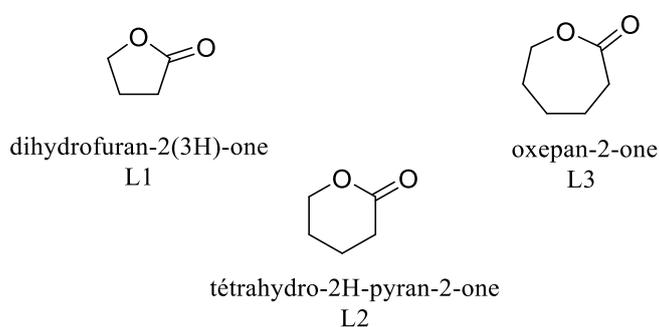


Figure III.20. Structure des lactones étudiées.

Amin et coll. [53] ont étudiés l'effet de l'acide succinique (SA) sur l'inhibition de la corrosion d'une électrode en acier à faible teneur en carbone (LCS) dans des solutions de HCl 1.0 M aérées non agitées dans la plage de pH (2–8) à 25 °C. en utilisent des techniques de perte de masse et des méthodes électrochimiques. Les résultats obtenus ont montré que le SA est un bon inhibiteur "vert" pour le LCS dans les solutions de HCl. Les courbes de polarisation ont montré que le SA se comporte principalement comme un inhibiteur de type anodique. L'efficacité de l'inhibition augmente avec l'augmentation de la concentration en SA, du pH de la solution et du temps d'immersion. L'efficacité d'inhibition maximale ($\approx 97,5$ %) est obtenue à des concentrations de SA $> 0,01$ M à pH 8.

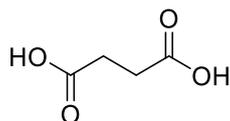


Figure III.21. L'acide succinique

L'inhibition de la corrosion de l'acide indole-3-acétique sur de l'acier doux en milieu acide (HCl 0.5 M) contenant la quantité souhaitée d'inhibiteur a été étudiée à différentes températures en utilisant la polarisation potentiodynamique, la spectroscopie d'impédance électrochimique et les mesures de résistance de polarisation. [54] Les résultats expérimentaux ont montré que le potentiel de corrosion se déplaçait vers une région de potentiel plus négative en présence d'acide indole-3-acétique que celle de la solution à blanc. Selon les résultats obtenus à partir de toutes les mesures, l'efficacité de l'inhibition était d'environ 77% avec 1.7×10^{-3} M d'inhibiteur présent, augmentant à environ 93% à la concentration d'inhibiteur de 1×10^{-2} M.

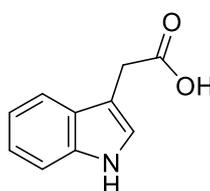


Figure III.22. Acide indole-3-acétique

II.1. Généralités expérimentales:

II.1.1. Synthèse d'inhibiteurs :

Les inhibiteurs P1 et P2 ont été synthétisés selon la procédure rapportée dans la littérature [55, 56]. Dans ballon on introduit 10 mmol de dérivé chlorométhylé (benzène ou benzimidazole) et de PPh₃ (11 mmol) dans 10 mL de THF. Le mélange est porté au reflux pendant 18 h. Après retour du mélange à température ambiante, le précipité est filtré, lavé plusieurs fois avec une grande quantité d'éther diéthylique et séché sous vide. Les structures des composés préparés ont été confirmées par des méthodes spectroscopiques et sont en bon accord avec les résultats rapportés. Les produits obtenus ont été utilisés dans l'étape suivante sans aucune purification, et les structures sont présentées sur la figure IV.1.

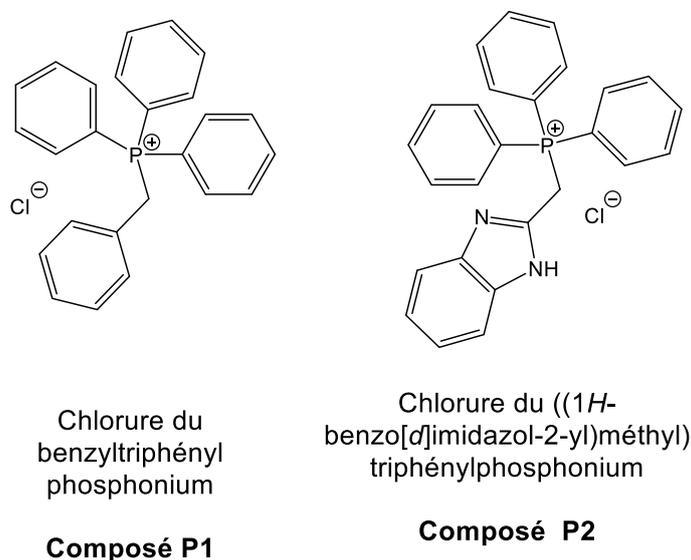


Figure IV.1. Les inhibiteurs utilisés dans ce travail.

Composé P1 : Rendement 92 % ; solide blanc Tf : 324-326 °C (Littérature [24]: 324-326°C); RMN ¹H (400 MHz, D₂O) δ: 7.66-7.23 (tt, 3H, J = 8 Hz, J = 0.8 Hz, Ar), 7.47-7.35 (m, 12H, Ar), 7.10 (td, 1H, J = 7.5 Hz, J = 1.1 Hz, Ar), 6.99 (t, 2H, J = 7.5 Hz, Ar), 6.76 (dd, 2H, J = 7.5 Hz, J = 2.1 Hz, Ar), 4.52 (d, 2H, J=14.6 Hz, CH₂P). RMN ¹³C (400 MHz, D₂O) δ:133.98, 130.85, 130.07, 128.67, 127.25, 117.73, 116.51, 29.39.

Composé P2 : Rendement 88 % ; Solide jaune Tf.: 248-253; RMN ¹H (400 MHz, D₂O) δ: 7.88-7.84 (m, 3H, Ar), 7.67-7.64 (m, 12H, Ar), 7.52-7.48 (m, 2H, Ar), 7.32-7.30 (m, 2H, Ar), 4.60 (d, 2H, J=14.7 Hz, CH₂P). RMN ¹³C (100.6 MHz, D₂O) δ: 144.11, 137.45, 135.66, 130.19, 128.72, 123.85, 116.51, 116.05, 30.55.

II.1.2. Expériences de la perte de masse :

Les expériences de gravimétrie ont été réalisées sur des échantillons d'acier de dimensions $0.56 \text{ cm} \times 2.03 \text{ cm} \times 1.96 \text{ cm}$ (surface = 12.43 cm^2) de type A283 Grade C. Avant les tests de corrosion, les échantillons d'acier ont été polis manuellement avec des papiers abrasifs de granulométrie (150, 220, 400, 600, 1200 et 2000), rincés à l'eau distillée et dégraissés à l'acétone avant d'être séchés et pesés. L'acide sulfurique disponible dans le commerce (H_2SO_4 , 95–97 %) a été dilué avec de l'eau distillée pour obtenir la solution corrosive (H_2SO_4 , 0,5 M). Les échantillons d'acier préparés ont été pesés avant d'être immergés dans une solution de H_2SO_4 (0.5 M), avec et sans inhibiteurs P1 et P2, à différentes concentrations (0.1 à 5 mmol/L), pour un temps d'exposition de 2 heures.

II.1.3. Paramètres des mesures électrochimiques :

Toutes les mesures électrochimiques ont été réalisées sur un potentiostat/galvanostat/ZRA « GAMRY-Reference 3000 ». Des études de spectroscopie d'impédance électrochimique et de polarisation potentiodynamique ont été réalisées dans une cellule en verre cylindrique standard à trois électrodes utilisant une électrode de travail en acier. La surface électro-active possède une forme carrée et une surface de 0.144 cm^2 . Les électrodes utilisées pour les mesures électrochimiques sont : une électrode de platine comme contre-électrode, une électrode au calomel saturé comme électrode de référence. L'électrode de travail (A283 Grade C) a été polie mécaniquement avec des papiers émeri de différentes qualités (grain 150, 220, 400, 600, 1200 et 2000) avant chaque mesure, dégraissée à l'éthanol, rincée plusieurs fois à l'eau dé-ionisée et séchée. Des expériences de polarisation potentiodynamique ont été réalisées sur une plage de potentiel de -800 à -200 mV à une vitesse de balayage de 1 mV s^{-1} . Le signal AC a été utilisé pour effectuer une spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS) par rapport au potentiel de circuit ouvert (E_{oc}) sur une gamme de fréquences de 10 kHz à 10 mHz avec une amplitude crête à crête de 10 mV.

II.1.4. Méthodes computationnelles :

En utilisant la méthode quantique de la théorie de la fonctionnelle de densité (DFT) B3LYP/6-311G (d, p) pour tous les atomes, des calculs de chimie quantique ont été effectués pour comprendre l'effet de la structure de l'inhibiteur dans le processus de corrosion ainsi qu'analyser les caractéristiques des interactions inhibiteur/surface métallique. Cette théorie est fortement conseillée et a été fréquemment appliquée dans plusieurs travaux de sur la corrosion [57]. Toutes les optimisations ont été réalisées en phase gazeuse à l'aide du logiciel Gaussian09 [58].

II.2. Résultats et discussion :

II.2.1. Méthode gravimétrique (la perte de masse) :

L'efficacité des inhibiteurs préparés sur la corrosion d'acier A283 Grade C dans la solution corrosive a été étudiée en utilisant la méthode traditionnelle de perte de mass à 25 °C. Les vitesses de corrosion et les efficacités ont été déterminées à partir des équations 1 et 2, en utilisant des valeurs de différence de mass [59]. Les valeurs de la vitesse de corrosion (W) et de l'efficacité d'inhibition (IE) (%) obtenues sont résumées dans le tableau 1.

$$W = \frac{\Delta m}{St} \quad (1)$$

$$IE(\%) = \frac{W_0 - W}{W_0} \times 100 \quad (2)$$

Ou W_0 ($\text{mg. cm}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$) et W ($\text{mg. cm}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$) sont les vitesses de corrosion de l'acier sans et avec différentes concentrations des inhibiteurs étudiés, respectivement. S (cm^2) est la surface de l'échantillon, Δm est la différence de masse en milligrammes, t est le temps d'immersion en (h).

Tableau 1. Taux de corrosion par méthode de perte de mass pour l'acier A283 Grade C à 25°C dans (0.5M) H_2SO_4 sans et avec différentes concentrations d'inhibiteurs P1 et P2.

	$C_{\text{inh}}(\text{M})$	Δm (mg)	W ($\text{mg cm}^{-2} \text{h}^{-1}$)	θ	IE%
Blanc	0	69.75	2.8057		
	10^{-4}	20.4	0.8206	0.7075	70.75
P1	5×10^{-4}	9.7	0.39019	0.8609	86.09
	10^{-3}	9.4	0.37812	0.8652	86.52
	5×10^{-3}	3.1	0.1247	0.9555	95.55
	10^{-4}	28.1	1.13033	0.5971	59.71
P2	5×10^{-4}	12.3	0.49477	0.8236	82.36
	10^{-3}	7.1	0.2856	0.8982	89.82
	5×10^{-3}	3.4	0.13677	0.9512	95.12

Les résultats montrent que la vitesse de corrosion de l'acier diminue lorsque la concentration en P1 ou P2 augmente. Ce comportement peut s'expliquer par le fait que le taux de recouvrement des composés adsorbés sur la surface métallique augmente avec les concentrations d'inhibiteur [60, 61]. Il a été également observé que l'efficacité de l'inhibition augmente significativement avec la concentration des inhibiteurs P1 et P2. L'action inhibitrice est plus prononcée avec le chlorure de benzyl triphénylphosphonium P1 à la concentration de 0.1 mM, avec une efficacité d'inhibition de 70.75 %. Il faut noter également lorsqu'on

augmente la concentration, on constate que l'efficacité de l'inhibiteur P2 augmente significativement jusqu'à devenir quasiment égale à la valeur de l'inhibiteur P1 à une concentration de 5 mM. L'efficacité (IE%) atteint 95.55% et 95.12% pour P1 et P2 respectivement

II.2.2. Potentiel en circuit ouvert (OCP) :

L'OCP est le potentiel de l'électrode auquel les vitesses de réaction cathodique et anodique sont en équilibre en l'absence de potentiel appliqué dans un environnement corrosif donné. La figure IV.2 représente les courbes OCP de l'acier A283 Grade C à 25°C dans H₂SO₄ 0.5 M sans et avec des concentrations variables des inhibiteurs P1 et P2 en fonction du temps d'immersion. Généralement, on considère que le potentiel en circuit ouvert (E_{oc}) est devenu stable lorsque l'évolution de la valeur OCP avec le temps soit <3 mV. [62] La figure IV.2 montre que l'équilibre électrolyte-électrode est atteint en 20 minutes environ.

De plus, un inhibiteur peut également être classé comme inhibiteur de corrosion anodique ou cathodique en utilisant des variations des valeurs de potentiel en circuit ouvert dans des solutions inhibées. Les valeurs d'OCP obtenues à l'état d'équilibre dans H₂SO₄ (0.5M) en présence des deux inhibiteurs sont généralement négatives par rapport aux valeurs d'OCP obtenues dans H₂SO₄ (0.5M) seul. Il y a un léger décalage négatif de l'OCP pour tous les inhibiteurs par rapport à la solution 0.5 M H₂SO₄. Les valeurs des potentiels en circuit ouvert obtenus indiquent le type mixte des deux inhibiteurs, avec un léger caractère cathodique pour les deux inhibiteurs [63] qui sera également discuté dans ce qui suit. Le déplacement des potentiels à l'état d'équilibre vers les valeurs négatives est attribué à la dissolution de la couche d'oxyde de surface et à la formation d'un film protecteur d'inhibiteur sur la surface de l'acier.

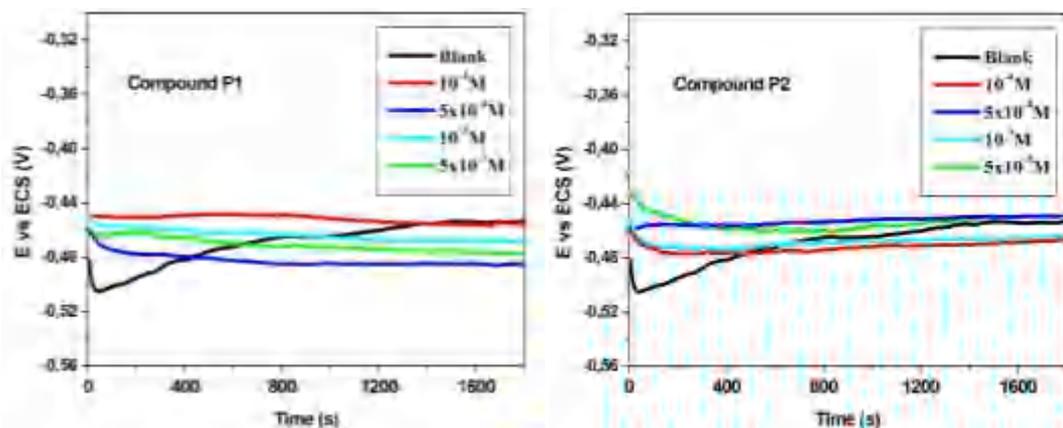


Figure IV.2. Courbes du potentiel en circuit ouvert en fonction du temps d'immersion pour l'acier dans H₂SO₄ (0.5 M) avec différentes concentrations d'inhibiteurs P1 et P2 à 25°C.

II.2.3. Mesures des courbes de polarisation :

Les courbes de Tafel de l'acier A283 Grade C dans H₂SO₄ à diverses concentrations P1 et P2 sont rassemblées dans la figure IV.3. Les paramètres électrochimiques tels que le potentiel de corrosion (E_{corr}), les constantes de Tafel (β_a et β_c) et la densité de courant de corrosion (I_{corr}) sont obtenus par extrapolation des lignes de Tafel anodiques/cathodiques au potentiel de corrosion et sont résumés dans le tableau 2. Les efficacités d'inhibition (% IE) ont été déterminées à l'aide de l'équation 3.

$$IE(\%) = \frac{I_{corr(0)} - I_{corr(inh)}}{I_{corr(0)}} \times 100 \quad (3)$$

$I_{corr(0)}$ et $I_{corr(inh)}$ sont la densité de courant de corrosion sans et avec différentes concentrations d'inhibiteurs P1 et P2, respectivement.

D'après la figure IV.3 et le tableau 2, l'augmentation de la concentration d'inhibiteurs entraîne une diminution de la densité de courant de corrosion et une augmentation dans l'efficacité de l'inhibition. Cela indique que, lorsque les concentrations d'inhibiteur augmentent, le film adsorbant sur la surface de l'acier devient parfait et stable [64]. De plus, on constate que l'ajout de P1 et P2 dans le milieu corrosif montre une diminution plus importante du courant cathodique que du courant anodique. Les pentes cathodiques de Tafel sont comprises dans la plage de 117.9 à 177.6 V/décade, tandis que les pentes anodiques se situent entre 75 et 91.8 V/décade. Ces valeurs sont typiques des réactions de dégagement d'hydrogène et de dissolution du fer [65]. Cependant, on peut voir à partir des observations que les valeurs β_c étaient plus affectées par rapport à β_a en présence des deux inhibiteurs, indiquant qu'une réaction cathodique est plus affectée. Il est connu que si le déplacement du potentiel de corrosion en présence d'inhibiteur est supérieur à 85 mV par rapport au potentiel de corrosion enregistré dans la solution corrosive en absence des inhibiteurs, l'inhibiteur peut être classé de type cathodique ou anodique. Dans notre cas, le déplacement de potentiel de corrosion dans le sens négatif est de 49 mV et 19 mV en présence des inhibiteurs P1 et P2, respectivement. Cela indique que les deux inhibiteurs est de type mixte mais contrôlent principalement les réactions cathodiques. [66, 67] De plus, les valeurs de (IE%) pour ces inhibiteurs suivent l'ordre P1 > P2, et l'efficacité d'inhibition atteint 99.36% à 5mM pour le composé P1. Les valeurs des IE indiquent que les inhibiteurs agissent comme d'excellents inhibiteurs pour la protection contre la corrosion de l'acier en milieu sulfurique par adsorption efficace sur la surface de l'acier. L'effet synergique du contre-ion Cl⁻ et du cation phosphonium sur le processus de corrosion facilite l'adsorption. L'adsorption des ions

chlorures crée des dipôles orientés et modifie la charge sur la surface de l'électrode électro-actives, ce qui facilite l'adsorption des cations phosphonium [68].

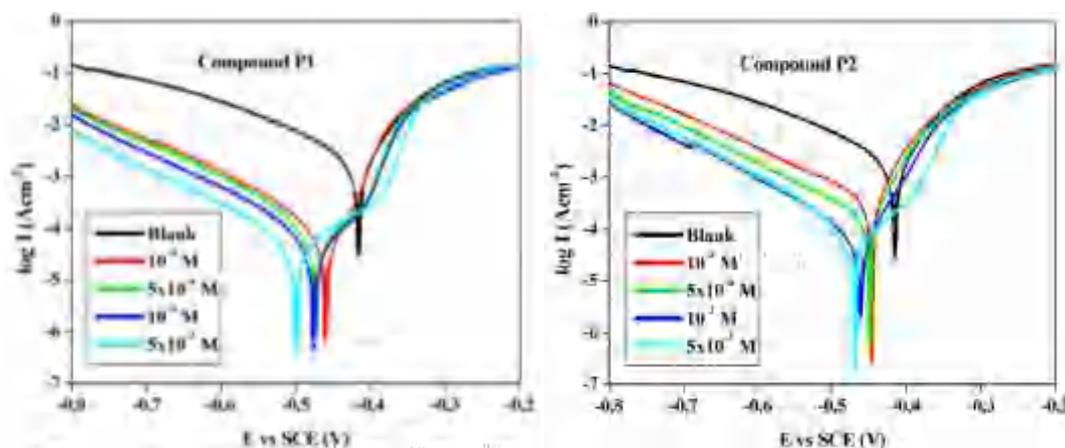


Figure IV.3. Courbes de polarisation de l'acier A283 Grade C dans H₂SO₄ (0.5M) sans et avec inhibiteurs P1 et P2 à différentes concentrations à 25°C.

Tableau 2. Paramètres de polarisation de l'acier A283 Grade C dans H₂SO₄ (0.5 M) sans et avec différentes concentrations d'inhibiteurs P1 et P2 à 25°C.

Composés	C _{inh} (M)	E _{corr} (mV)	I _{corr} (μA.cm ⁻²)	β _a (mV. dec ⁻¹)	β _c (mV. dec ⁻¹)	IE %
Blanc	0	-450	4166.6	121.5	239.5	-
P1	10 ⁻⁴	-460	104.8	76.4	141.1	97.48
	5x10 ⁻⁴	-473	74.3	78	129.1	98.22
	10 ⁻³	-475	50.6	75	127.6	98.78
	5x10 ⁻³	-499	26.6	77	117.9	99.36
P2	10 ⁻⁴	-447	573.6	91.8	177.6	86.23
	5x10 ⁻⁴	-450	261.1	83.2	163.6	93.73
	10 ⁻³	-462	107.6	78.0	144.5	97.42
	5x10 ⁻³	-469	68.3	76.4	120.9	98.36

II.2.4. Spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS) :

La spectroscopie d'impédance électrochimique est un outil efficace pour évaluer la performance d'un inhibiteur. En effet, un film inhibiteur sur une surface métallique modifie les réponses d'impédance du substrat. [69-71] La spectroscopie d'impédance électrochimique a été également utilisée pour étudier l'effet des deux inhibiteurs, P1 et P2, sur la corrosion de l'acier en milieu H₂SO₄ (0.5 M) à OCP sur une large gamme de fréquences. La figure IV.4 montre les courbes de Nyquist de l'acier dans H₂SO₄ (0.5M) sans et avec différentes concentrations de P1 et P2.

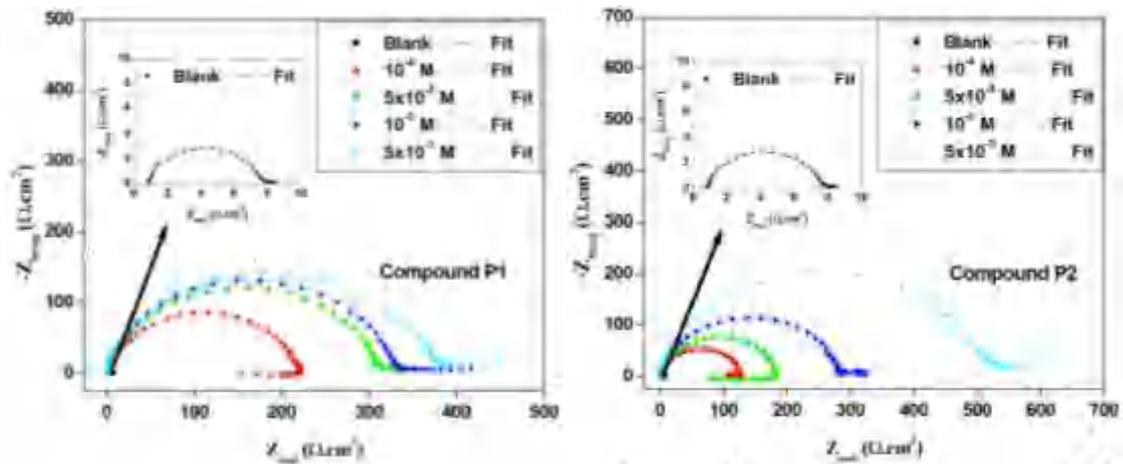


Figure IV.4. Courbes de Nyquist de l'acier A283 Grade C dans H_2SO_4 (0.5 M) sans et avec différentes concentrations des composés P1 et P2 à 25°C.

D'après la figure IV.4, il est clair qu'en absence des inhibiteurs, le diagramme de Nyquist montre un demi-cercle plus au moins aplati, indiquant que la corrosion de l'acier est principalement contrôlée par un processus de transfert de charge [72, 73]. L'ajout des inhibiteurs P1 et P2 à des concentrations différentes dans la solution corrosive entraîne une modification de la taille et la forme des diagrammes de Nyquist, dans quelques cas.

Des boucles capacitatives simples à des fréquences basses à moyennes sont observées à 0.5 mM, 1 mM et 5 mM de P1. L'impédance de l'électrode inhibée augmente avec la concentration en inhibiteur, et par conséquent, l'efficacité d'inhibition augmente, comme expliqué ci-après. Ces demi-cercles sont généralement attribués à plusieurs processus physiques, notamment la non-homogénéité ou la rugosité de la surface de l'électrode lors du processus de corrosion, l'adsorption de molécules d'inhibiteurs et de tout autre type de produits accumulés (molécules d'inhibiteurs, produits de corrosion, etc.) sur la surface d'électrode [74, 75]. De même, le composé P2 présente des boucles capacitatives simples, à 1 mM et 5 mM. Cependant, dans le cas de solutions d'acide sulfurique (0.5 M) contenant 0.1 mM ou 0.5 mM de P2, les courbes de Nyquist présentent une boucle capacitive haute fréquence (HF) et une boucle inductive basse fréquence (BF). La taille des boucles HF et BF augmente avec la concentration d'inhibiteur en raison de la formation d'un film sur une surface en acier. De même, une courbe comparable est également été obtenue à 0.1 mM de P1. La boucle capacitive HF pourrait être attribuée à la résistance de transfert de charge de la couche d'oxyde sur Fe, tandis que la boucle inductive BF est attribuée au processus de relaxation obtenu par des espèces d'adsorption telles que $(SO_4^{2-})_{ads}$ et $(H^+)_{ads}$. La boucle inductive a été également attribuée à la dissolution de l'acier aux basses fréquences ou à la redissolution de la couche d'oxyde de surface. [76, 77]

Pour mieux comprendre les processus physiques qui sont produit à l'interface acier/solution, les données EIS du blanc, d'inhibiteur P1 (solutions de concentrations : 0.5 mM, 1 mM et 5 mM), et d'inhibiteur P2 (solutions de concentrations : 1 mM et 5 mM) ont été modélisés à l'aide du circuit équivalent (EC1) représenté sur la figure IV.5(c). De même, Le circuit équivalent EC2 présenté sur la Fig. IV.5(d) a été utilisé pour modéliser les données EIS obtenues pour l'inhibiteur P1 (0.1 mM) et de l'inhibiteur P2 (0.1 et 0.5 mM). La sélection de circuit EC2 est justifié par la présence de boucles HF et LF sur la figure IV.4 (a et b).

L'adéquation des CE sélectionnés est illustrée par les graphiques représentatifs donnés à la Fig. IV.4 (c & d). Les lignes pleines représentent les données du Fit à l'aide du logiciel Gamry Echem Analyst en utilisant ces circuits équivalents conventionnels, tandis que les symboles représentent les données mesurées.

L'EC1 consistait en la résistance de la solution, R_s , en série avec une combinaison parallèle d'une capacité à double couche (CPE) et d'une résistance de transfert de charge, R_{ct} . D'autres auteurs ont rapporté un circuit similaire [78-80]. Cependant, l'EC2 se composait de cinq éléments : R_s est la résistance de la solution et R_{ct} est la résistance de transfert de charge. L et R_L sont respectivement l'élément inductif et sa résistance correspondante. CPE est l'élément à phase constante, qui correspond à la capacité à double couche (C). Le CPE est une combinaison de propriétés associées à la surface et aux espèces électro-actives et est indépendant de la fréquence. La figure IV.5 illustre les circuits équivalents utilisés. [81]

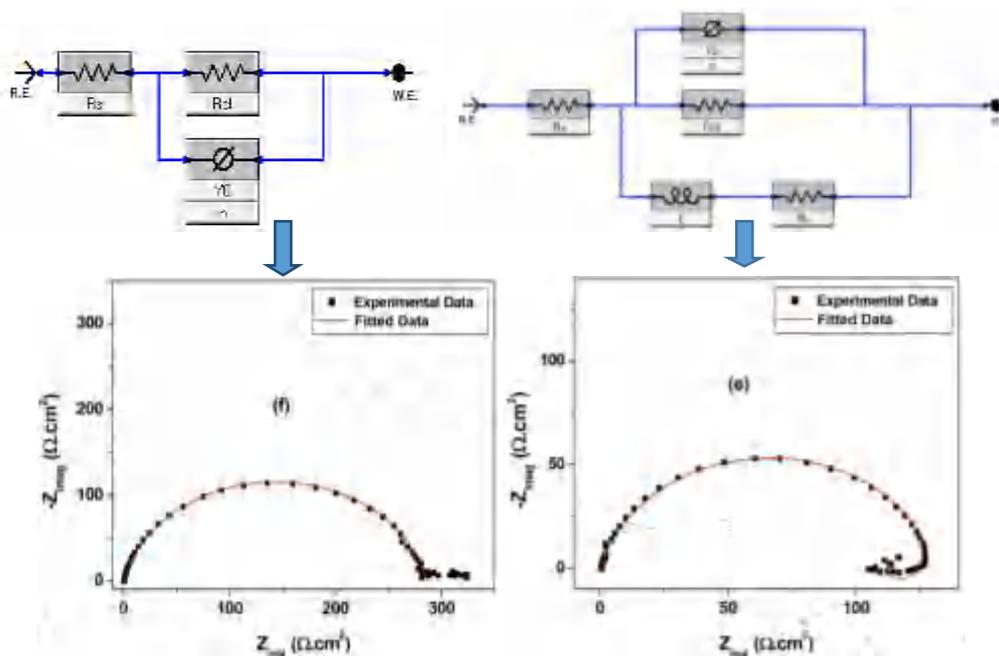


Figure IV.5. Circuits équivalents utilisés dans la modélisation des données avec (a) et sans (b) boucle inductive.

L'élément d'impédance est calculé en suivant l'équation 4 :

$$Z_{CPE} = [Y_0 \times (j\omega)^n]^{-1} \quad (4)$$

Où Y_0 est la constante CPE, n est le déphasage qui peut être expliqué comme un degré d'inhomogénéité de surface, j est l'unité imaginaire et ω est la fréquence angulaire. Ainsi, la valeur de Cdl est calculée selon l'équation suivante :

$$C_{dl} = (Y_0 \times R_{ct}^{(1-n)})^{1/n} \quad (5)$$

La résistance de polarisation (R_p) a été calculée comme suit :

$$R_p = \frac{R_{ct} \times R_L}{R_{ct} + R_L} \quad (6)$$

Les efficacités d'inhibition des deux inhibiteurs ont été calculées à l'aide de l'équation suivante (7) :

$$IE(\%) = \frac{R_{p(inh)} - R_{p(0)}}{R_{p(inh)}} \times 100 \quad (7)$$

où $R_{p(0)}$ et $R_{p(inh)}$ sont des valeurs de résistance de polarisation dans des solutions non inhibées et inhibées, respectivement.

Les paramètres d'impédance, à savoir R_s , R_{ct} , R_p , Y_0 , n , Cdl, IE (%) sont donnés dans le tableau 3. Le tableau 3 montre la variance des valeurs R_{ct} et R_p calculées à partir des courbes de Nyquist dans les figures IV.4 et IV.5. Les deux Les valeurs R_{ct} et R_p augmentent de manière significative avec l'augmentation de la concentration des inhibiteurs, en raison de l'augmentation de l'adsorption des inhibiteurs et de la couverture de surface. Ce constat est accentué par la diminution de la capacité double couche (Cdl) [82].

En présence des deux inhibiteurs étudiés, les valeurs de Cdl sont réduit à leur minimum, et la diminution de ces valeurs suit un ordre similaire obtenu pour I_{corr} dans les mesures de courbe de polarisation. La valeur plus significative de Cdl sans inhibiteur ($153 \mu F \cdot cm^{-2}$) peut indiquer que la surface de l'acier est entièrement recouverte de H^+ . La diminution de Cdl peut être due à la diminution du constant diélectrique local et/ou à l'adsorption des inhibiteurs étudiés sur la surface métallique, conduisant à la formation d'un film ou d'un complexe à partir d'une solution acide [83].

Par contre, les efficacités d'inhibition des inhibiteurs P1 et P2 n'augmentent que légèrement avec la concentration. Cette observation indique que les deux molécules d'inhibiteur peuvent avoir recouvert presque entièrement la surface de l'acier à partir d'une concentration d'inhibiteur de corrosion de 1 mM. Par conséquent, même lorsque la

concentration d'inhibiteur augmente, la masse adsorbée n'augmente pas d'une manière mesurable. L'action inhibitrice est plus prononcée avec le chlorure de benzyltriphénylphosphonium P1 à 0.1, 0.5 et 1 mM, avec une efficacité d'inhibition de 96.60 %, 97.80 % et 97.91 %, respectivement. L'efficacité (IE%) atteint une valeur élevée de 98.15% et 98.67% lorsque la concentration atteint 5 mM d'inhibiteurs P1 et P2, respectivement. Dans la plupart des cas, l'efficacité d'inhibition de ces inhibiteurs suit l'ordre P1>P2.

Tableau 3. Paramètres d'EIS de l'acier A283 Grade C dans H₂SO₄ (0,5 M) sans et avec différentes concentrations d'inhibiteurs P1 et P2 à 25°C.

	C_{inh} (M)	R_s (Ωm^2)	R_{ct} (Ωcm^2)	R_p (Ωcm^2)	CPE		C_{dl} (10^{-6}) ($\mu F cm^{-2}$)	EI (%)
					Y° (10^{-6}) $n/cm^2\Omega$	$n(10^{-3})$		
Blanc		0.8033	6.883	6.883	355	877.0	152.72	
P1	10^{-4}	0.6960	222.7	202.5	79.86	831.5	35.29	96.60
	5×10^{-4}	0.6580	313.2	313.2	68.00	845.0	33.68	97.80
	10^{-3}	0.6144	329.9	329.9	62.50	861.6	33.50	97.91
	5×10^{-3}	0.5489	373.5	373.5	57.70	817.9	24.55	98.15
P2	10^{-4}	0.5925	131.6	111.6	79.37	869.2	39.94	93.83
	5×10^{-4}	0.6461	186.9	166.9	72.91	871.9	38.78	95.87
	10^{-3}	0.6042	286.5	286.5	69.44	863.3	37.34	97.59
	5×10^{-3}	0.5470	518.9	518.9	64.64	854.6	36.28	98.67

Les composés de phosphonium ont montré leur intérêt pour réduire la corrosion de l'acier et du fer. [84-88] K. F. Khaled [89] étudie cinq dérivés de bromure de phosphonium à base de sel de Wittig en utilisant la polarisation potentiodynamique à une concentration de 1 mM dans une solution de HCl 1 M. Seuls quatre d'entre eux : le chlorure de (chlorométhyl) triphényl phosphonium (CTP), le chlorure de tétraphénylphosphonium (TP), l'oxyde de triphénylphosphine (TPO) et le chlorure de triphényl (phénylméthyl) phosphonium (TPM) ont atteint des efficacités d'inhibition sur l'acier doux de 81.4 % , 78.53 %, 73.51 % et 69.84 %, respectivement. L'efficacité d'inhibition de 98% pour un nouveau bromure de sel de phosphonium (4-éthoxybenzyl)-triphénylphosphonium à la concentration optimale de 10^{-2} M sur l'inhibition de la corrosion de l'acier doux à l'aide de mesures électrochimiques a été rapportée par S. Kumar et al. dans 0.5 M H₂SO₄ [90]. Le bromure de

benzyltriphénylphosphonium (BTPPB) à une concentration de 10^{-2} M a montré une efficacité d'inhibition de $\approx 99\%$ dans $0.5 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ [91].

L'effet inhibiteur du chlorure de benzyltriphénylphosphonium (BTPPC) sur la corrosion de l'acier doux dans l'acide sulfurique 1 N à différentes températures a déjà été étudié par K. Bhrara [92]. Les données électrochimiques correspondent à l'isotherme de Temkin. Le BTPPC retarde la corrosion aux températures ordinaires (Conc. 10^{-2} , T = 298K, IE = 99%), mais son efficacité est considérablement réduite à des températures plus élevées (Conc. 10^{-2} , T = 328K, IE = 38,3%). De toute évidence, les performances d'inhibition de la corrosion des inhibiteurs P1 et P2 à 5 mM sont aussi bonnes, voire supérieures ou similaires, à celles de certains autres phosphonium rapportés. Ces résultats indiquent à nouveau que les composés étudiés P1 et P2 agissent comme des inhibiteurs prometteurs pour la protection contre la corrosion de l'acier en milieu sulfurique.

II.2.5. Isothermes d'adsorption :

Les contacts et la capacité des inhibiteurs moléculaires à s'adsorber sur la surface de l'acier déterminent l'efficacité d'un inhibiteur de corrosion. Les caractéristiques physicochimiques de l'adsorbat et de l'adsorbant, telles que la composition chimique, la température et la structure moléculaire d'inhibiteur à l'interface métal/solution, affectent le processus d'adsorption. [93, 94]

Pour déterminer quelle isotherme d'adsorption correspond le mieux aux données obtenues dans l'étude actuelle, nous avons tracé le degré de couverture de surface (θ) obtenu par la méthode gravimétrique en fonction de la concentration d'inhibiteur. Plusieurs isothermes d'adsorption, telles que Langmuir, Temkin et Frumkin, ont été testées pour décrire le comportement d'adsorption des inhibiteurs. Le meilleur alignement a été obtenu par l'isotherme d'adsorption de Langmuir pour les deux inhibiteurs. Les tracés de C_{inh}/θ montrent des lignes droites avec des valeurs de coefficient de corrélation linéaire (R^2) de 0.99988 et 0.99999 pour P1 et P2, respectivement.

L'équation (8) est un moyen pratique pour calculer la constante d'adsorption (K_{ads}). Ce dernier est obtenu à partir de la pente du diagramme d'adsorption isométrique de Langmuir présenté à la figure IV.6 [95]. Le tableau 4 répertorie d'autres paramètres d'adsorption obtenus à partir de l'isotherme de Langmuir.

$$\frac{C_{inh}}{\theta} = \frac{1}{k} + C_{inh}(Langmuir)(8)$$

Le modèle de Langmuir suggère que lorsque les molécules d'inhibiteurs sont adsorbées sur la surface de l'acier, une monocouche se forme dans laquelle les molécules

adsorbées n'interagissent pas les unes avec les autres. Une légère déviation de la pente par rapport à l'unité peut être attribuée à certaines interactions entre les molécules adsorbées sur la surface de l'acier, qui peuvent être une attraction ou une répulsion mutuelle entre différents groupes fonctionnels des molécules ou une adsorption préférentielle des molécules sur les sites cathodiques et anodiques [96, 97].

Nous pouvons calculer l'énergie libre de Gibbs (ΔG°_{ads}) du processus d'adsorption selon l'équation (9) [98] par l'utilisation des constantes d'équilibre du processus d'adsorption-désorption (K_{ads}) déterminées à partir de l'intersection de l'isotherme de Langmuir :

$$K = \frac{1}{55,5} \exp\left(\frac{\Delta G^{\circ}_{ads}}{RT}\right) \quad (9)$$

R est la constante universelle des gaz (8.314 J/mol) et 55.5 mol/L est la concentration d'eau dans la solution. Selon l'équation (6), les valeurs calculées de ΔG°_{ads} pour les inhibiteurs P1 et P2 sont respectivement de -33.59 et -33.44 kJ/mol. La couche adsorbée très stable formée par les inhibiteurs résulte d'une adsorption spontanée sur la surface de l'acier. Ce résultat est confirmé par les valeurs négatives importantes de ΔG°_{ads} . Généralement, l'adsorption est qualifiée de physisorption lorsque la valeur ΔG°_{ads} est supérieure ou voisine de -20 kJ/mol. Une valeur inférieure ou voisine de -40 kJ/mol est associée à la chimisorption [99].

Étant donné que les valeurs calculées de ΔG°_{ads} pour les inhibiteurs P1 et P2 sont compris entre -40 à -20 kJ/mol, nous pouvons conclure que les deux inhibiteurs s'adsorbent sur l'acier via une adsorption mixte. Les forces d'attraction de Van der Waals entre les cations organiques électrostatiquement adsorbés et la surface de l'acier, principalement recouverte d'ions chlorure adsorbés, sont considérées comme responsables de la physisorption. Les atomes donateurs d'électrons de la molécule d'inhibiteur interagissent chimiquement avec la surface métallique pour donner une chimisorption [100]. De plus, les valeurs absolues de l'énergie libre standard d'adsorption des inhibiteurs étudiés, ΔG°_{ads} (kJ/mol), suit l'ordre : P1 > P2. Ce résultat est cohérent avec la gamme de valeurs d'efficacité inhibitrice obtenue à l'aide de méthodes gravimétriques et électrochimiques.

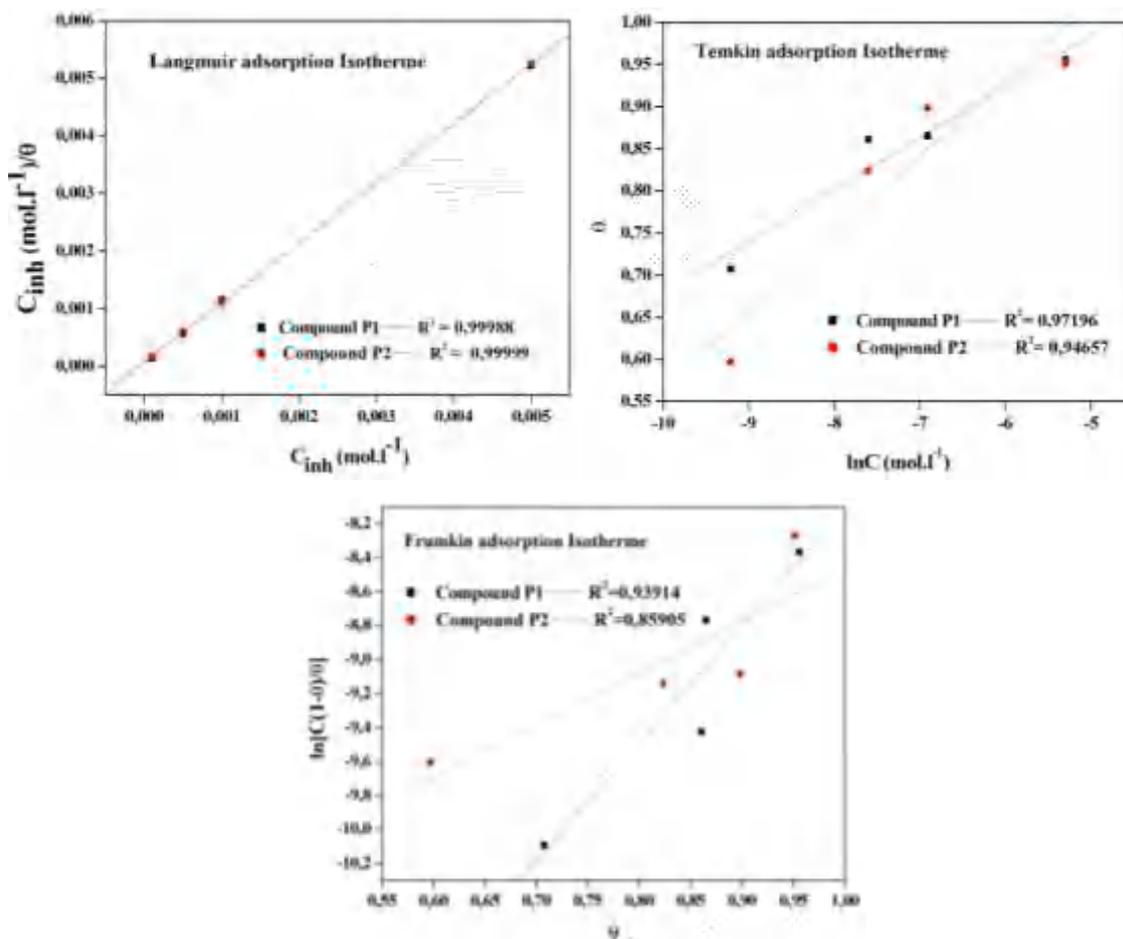


Figure IV.6 Les isothermes d'adsorption de Langmuir, Temkin et Frumkin des inhibiteurs P1 et P2 sur une surface d'acier dans H₂SO₄ à 25°C.

Tableau 4. Isothermes d'adsorption de Langmuir pour les inhibiteurs P1 et P2 dans H₂SO₄ sur la surface de l'acier A283 Grade C.

	R ²	K _{ads}	ΔG _{ads} ^o (kJ/mol)
P1	0,99988	13.948×10 ³	-33.59
P2	0,99999	13.120×10 ³	-33.44

II.2.6. Effet de la température :

Dans cette étude, nous avons utilisé la méthode de perte de masse pour examiner la stabilité du film protecteur formé par l'adsorption des inhibiteurs sur la surface de l'acier ainsi que les paramètres d'activation du processus de corrosion dans le milieu acide sulfurique 0.5M à différentes températures (25°C, 35°C, 45°C et 55°C) en l'absence et en présence des deux inhibiteurs P1 et P2. La vitesse de corrosion et l'efficacité d'inhibitions calculées aux différentes températures en présence et en absence des inhibiteurs P1 et P2 à une concentration 5 mM sont présentées dans le tableau 5.

Tableau 5. Effet de la température sur l'efficacité d'inhibition et la vitesse de corrosion dans H₂SO₄ (0.5 M) sans et avec les inhibiteurs P1 et P2 à une concentration de 5 mM.

	T(K°)	W(mg cm ⁻² h ⁻¹)	IE %
Blanc	298	2.80	-
	308	5.58	-
	318	8.15	-
	328	13.45	-
P1	298	0.125	95.55
	308	0.251	95.50
	318	0.559	93.14
	328	0.780	94.20
P2	298	0.137	95.12
	308	0.229	95.90
	318	0.471	94.23
	328	0.684	94.92

Les figures IV.7 et IV.8 montrent les tracés valeurs de ln (W) et ln (W/T) en fonction de 10³/T. La vitesse de corrosion dépend de la température, et la dépendance à la température est donnée par l'équation d'Arrhenius (10) :

$$W = k. \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (10)$$

Où E_a est l'énergie d'activation, k est la constante d'Arrhenius, T est la température absolue.

Le tableau montre que la vitesse de corrosion augmente très légèrement avec une élévation de température en présence des inhibiteurs P1 et P2. Dans le cas de solutions d'acide sulfurique (0.5 M) contenant 5 mM de P1, la vitesse de corrosion augmente de 0.125 à 0.780 mg cm⁻² h⁻¹ lorsque la température augmente de 25 à 55°C. La vitesse de corrosion augmente avec la température de 0.137 à 0.684 mg cm⁻² h⁻¹ pour l'inhibiteur P2.

Dans les solutions corrosives acides, la dissolution du métal est généralement régie par le dégagement d'hydrogène gazeux. Une élévation de température augmente généralement la vitesse de la réaction de dégagement d'hydrogène sur la cathode, ce qui entraîne une vitesse de dissolution du métal plus élevée. La vitesse de corrosion plus élevée observé à des températures élevées peut être attribuée à une augmentation appréciable de la désorption des deux inhibiteurs sur la surface métallique avec une élévation de la température. [101] Par conséquent, l'efficacité de l'inhibition a diminué légèrement avec l'augmentation de la

température. Cela suggère que les deux inhibiteurs sont également efficaces pour inhiber la corrosion acide de l'acier doux à des températures plus élevées car, dans la plupart des cas, les efficacités d'inhibition ont été signalées comme étant supérieures à 94 % à 55 °C pour les deux inhibiteurs.

En outre, à partir de la figure IV.7, les valeurs E_a ont été calculées et rassemblées dans le tableau 6. Les valeurs E_a pour les inhibiteurs P1 et P2 est de 51.30 et 45.10 kJ/mol, respectivement. Ces valeurs sont supérieures à l'énergie d'activation de la solution non inhibée ($E_a = 41.41$ kJ/mol).

L'augmentation de l'énergie d'activation après l'ajout de l'inhibiteur à la solution de H_2SO_4 0.5 M suggère que le mécanisme d'adsorption de P1 et P2 dans H_2SO_4 0.5 M est une physisorption typique dans la première étape [102, 103]. La valeur E_a plus élevée dans la solution inhibée peut être corrélée avec l'épaisseur accrue de la double couche, ce qui améliore l'énergie d'activation du processus de corrosion. Cependant, le critère, dans lequel l'augmentation de l'énergie d'activation en présence d'un inhibiteur indique que l'adsorption physique se produit dans la première étape [104], ne peut pas être considéré comme décisif en raison de l'adsorption compétitive avec l'eau, dont l'élimination de la surface nécessite également une certaine énergie d'activation [105].

Par conséquent, l'adsorption d'une molécule organique n'est pas seulement considérée comme un phénomène physique ou chimique [106]. D'autres résultats expérimentaux d'adsorption démontrent l'impact d'un large éventail de conditions [107], allant de la dominance de la chimisorption aux effets électrostatiques. On peut supposer que l'adsorption se produit d'abord sous l'effet de forces physiques dues à la forte adsorption des molécules d'eau à la surface de l'acier doux. Des interactions chimiques entre la surface métallique et l'adsorbat accompagnent l'élimination des molécules d'eau de la surface.

Le changement d'entropie et d'enthalpie d'adsorption a été calculé à partir de l'équation d'état de transition (11), où la pente de la ligne obtenue en traçant $\ln(W/T)$ en fonction de $1000/T$ est l'enthalpie. Nous pouvons calculer l'entropie à partir de l'ordonnée à l'origine [108]. Les valeurs de ΔH_a° et ΔS_a° pour l'acide sans et avec inhibiteurs sont comparées dans le tableau 6.

$$W = \frac{RT}{Nh} \exp\left(\frac{\Delta S_a^\circ}{R}\right) \exp\left(-\frac{\Delta H_a^\circ}{RT}\right) \quad (11)$$

Où N est le nombre d'Avogadro, R est la constante des gaz parfaits et h est la constante de la plank en J s.

Les valeurs négatives de ΔS_a° pour les deux inhibiteurs P1 et P2 indiquent que le processus d'adsorption s'accomplit avec une diminution de l'entropie puisque les molécules adsorbées ont perdu leur mouvement de translation [109]. La valeur plus élevée de ΔS_a° favorise la formation du complexe activé en présence de l'inhibiteur P1, et la dissociation plutôt que l'association est l'étape déterminant la vitesse. En conséquence, l'augmentation de la valeur d'entropie est attribuée à une augmentation de l'entropie du solvant, qui favorise l'adsorption des inhibiteurs à la surface du métal [110].

Généralement, le signe positif de ΔH° n'est pas influencé par la présence de l'inhibiteur. Les valeurs positives et relativement plus significatives de ΔH° indiquent que l'adsorption des inhibiteurs P1 et P2 est un processus endothermique, ce qui signifie que la dissolution de l'acier au carbone est difficile. Il existe également un accord entre les valeurs de ΔH_a et E_a qui évoluent de la même manière, ce qui est qualifié par l'équation suivante : $\Delta H_a = E_a - RT$ [111].

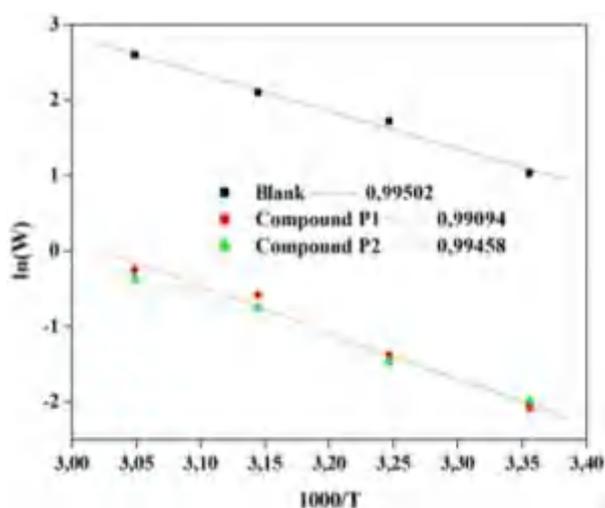


Figure IV.7. Diagrammes d'Arrhenius pour l'acier A283 Grade C dans H_2SO_4 (0.5 M) sans et avec les inhibiteurs P1 et P2 à une concentration de 5 mM.

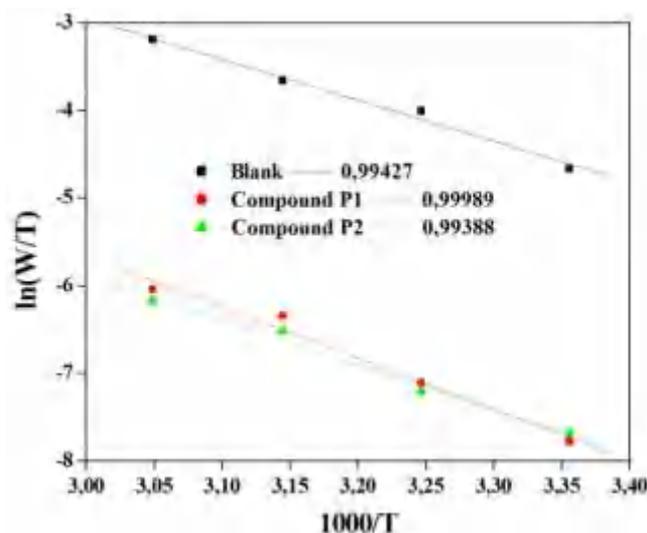


Figure IV.8. Tracé de l'état de transition pour la corrosion de l'acier dans H₂SO₄ (0.5 M) en absence et en présence des inhibiteurs P1 et P2 à une concentration de 5 mM.

Tableau 6. Paramètres d'activation E_a , ΔS_a , ΔH_a de la dissolution de l'acier A283 Grade C dans H₂SO₄ (0.5M) sans et avec inhibiteurs P1 et P2 à concentration 5mM.

	ΔS_a (kJ mol ⁻¹)	ΔH_a (kJ mol ⁻¹)	E_a (kJ mol ⁻¹)	$E_a - \Delta H_a$ (kJ mol ⁻¹)
Blanc	-105.6614	38.81557	41.4132	2.6
P1	-98.4315	48.70175	51.29962	2.6
P2	-118.8795	42.50699	45.10428	2.6

II.2.7. Méthode de chimie quantique :

La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) a été utilisée en raison de sa simplicité pour l'estimation de quelques paramètres des inhibiteurs de corrosion. Les paramètres structuraux quantiques, tels que les énergies des orbitales moléculaires, E_{HOMO} (l'orbitale moléculaire occupée de plus haute énergie) et E_{LUMO} (le plus basse orbitale moléculaire inoccupée), $\Delta E_{L-H} = E_{LUMO} - E_{HOMO}$ (Gap énergétique), ainsi que d'autres paramètres structuraux, ont été déterminés pour déterminer une éventuelle relation entre la structure et l'efficacité inhibitrice de nos inhibiteurs. Les structures optimisées, HOMO et LUMO des inhibiteurs sont présentées à la Fig. IV.9. Le tableau 7 contient les paramètres structuraux électroniques, c'est-à-dire E_{HOMO} , E_{LUMO} , ΔE_{L-H} , l'électronégativité (χ), dureté chimique (η), mollesse (σ) et le transfert électronique de charge (ΔN). Ces paramètres électroniques ont été calculés à l'aide du théorème de Koopman [112], dans laquelle $I = -E_{HOMO}$ et $A = -E_{LUMO}$. χ , η et σ sont calculés par la formule suivante :

$$\chi = \frac{I+A}{2} \quad (12)$$

$$\eta = \frac{I-A}{2} \quad (13)$$

$$\sigma = \frac{1}{\eta} \quad (14)$$

La fraction des électrons transférés (ΔN) a été calculée en utilisant la théorie de Pearson [113] :

$$\Delta N = \frac{\chi_{Fe} - \chi_{inh}}{2(\eta_{Fe} + \eta_{inh})} \quad (15)$$

χ_{Fe} et χ_{inh} sont les électronégativités absolues de l'atome Fe et des molécules inhibitrices, respectivement. η_{Fe} et η_{inh} sont respectivement la dureté globale de l'atome Fe et des molécules inhibitrices. Les valeurs théoriques de χ_{Fe} (7 eV) et η_{Fe} (0 eV) sont utilisées pour calculer ΔN [114].

Il est clair que; l'inhibiteur P1 a la valeur d' E_{HOMO} la plus élevée par rapport à l'inhibiteur P2, ce qui signifie une capacité de donation d'électrons plus élevée pour le composé P1, entraînant ainsi une augmentation de son adsorption à la surface de l'acier et augmentant son efficacité d'inhibition. La comparaison des différentes valeurs E_{LUMO} et ΔE_{L-H} confirment l'ordre : P1 > P2.

De plus, le composé P1 possède une valeur plus élevée de la mollesse globale (σ) et une valeur plus faible de la dureté globale (η), ce qui confirme l'efficacité d'inhibition la plus élevée de P1 par rapport à P2. De plus, les valeurs ΔN peuvent également être utilisées pour corréler l'efficacité d'inhibition des molécules. Il est clair que les valeurs ΔN des deux composés sont positives et qu'un électron est donc transféré des deux inhibiteurs aux atomes de Fe. En accord avec l'étude de Lukovits [115], si $\Delta N < 3,6$, l'efficacité d'inhibition augmente avec l'augmentation de la capacité de donneur d'électrons à la surface du métal. Ce résultat est en accord avec les observations expérimentales suggérant que l'inhibiteur P1 possède l'efficacité d'inhibition la plus élevée par rapport à l'inhibiteur P2.

L'électronégativité (χ) spécifie la direction du flux d'électrons entre la surface métallique et l'inhibiteur. Lors de l'adsorption d'inhibiteur sur la surface métallique, en particulier le fer (avec une électronégativité de 7 eV), des électrons doivent être transférés d'une espèce à électronégativité plus faible à une autre à électronégativité plus élevée. D'après le tableau 7, les deux inhibiteurs affichent moins d'électronégativité ($\chi = 3.24$ pour P1 et $\chi = 3.54$ eV) que ce fer, ce qui suggère qu'ils peuvent transférer un électron à la surface du métal. Le χ suit l'ordre : P1 < P2. Plus la différence entre χ de l'inhibiteur celle du métal est grande, meilleure est la réactivité et plus grande est l'efficacité d'inhibition contre la corrosion. Ainsi,

cela suggère que le composé P1 présente une meilleure interaction avec la surface de fer que P2.

Tableau 7. Paramètres quantiques calculés des inhibiteurs P1 et P2 en utilisant la théorie de la fonctionnelle de densité (DFT) B3LYP/6-311G (d, p)

Composés	E_{HOMO} (eV)	E_{LUMO} (eV)	$\Delta E_{\text{L-H}}$ (eV)	χ	η	σ	ΔN
P1	-4.783	-1.698	3.09	3.24	1.54	0.65	1.22
P2	-5.391	-1.696	3.70	3.54	1.85	0.54	1.18

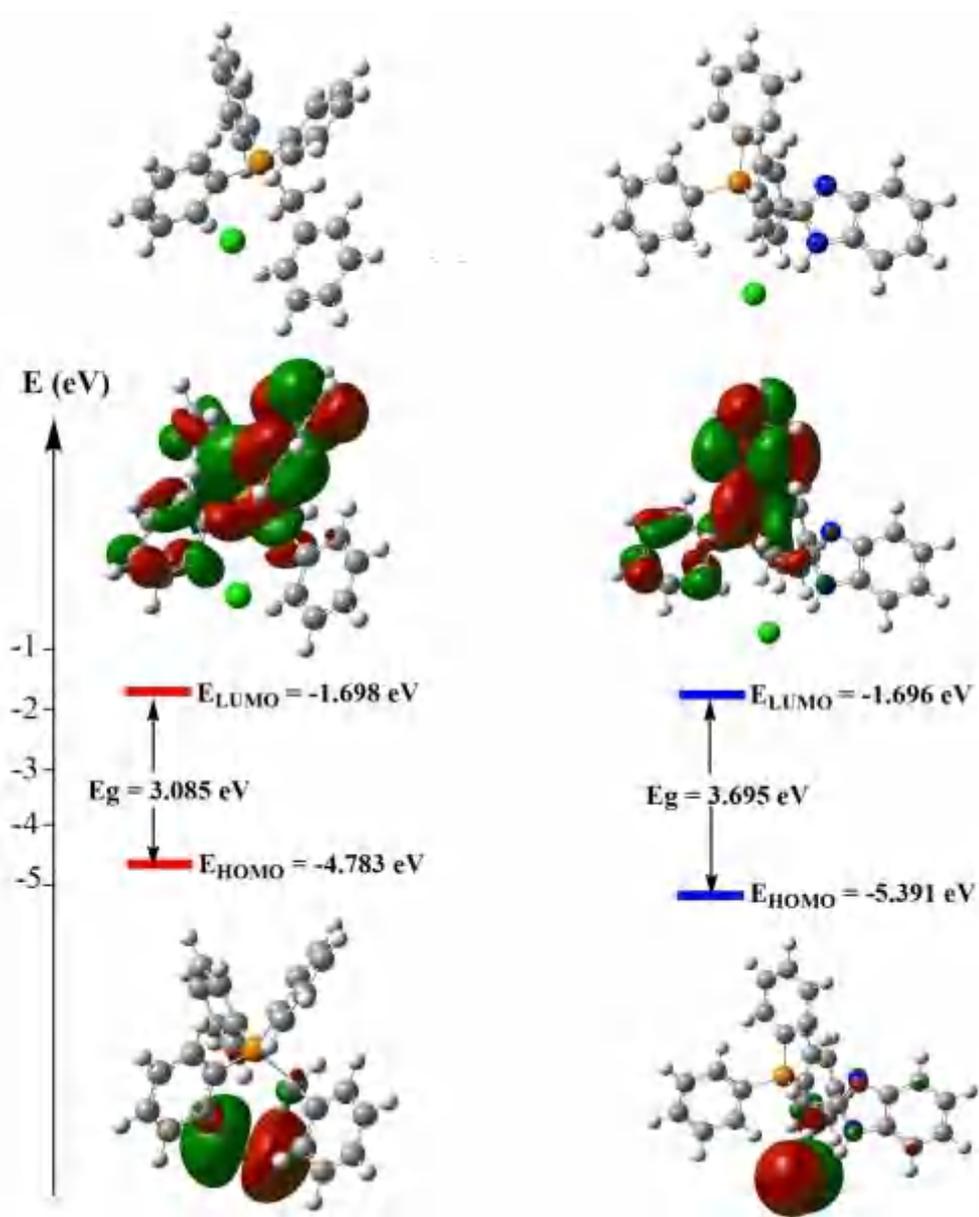


Figure IV.9. Représentation des orbitales frontières des inhibiteurs étudiés.

II.2.8. Mécanisme d'adsorption :

Les efficacités d'inhibition élevées des deux inhibiteurs étudiés P1 et P2 sont attribuées aux différentes formes d'adsorption:

(a) La force de physisorption résulte de l'interaction électrostatique entre les groupes phosphonium et la surface métallique chargée négativement assurée par les anions Cl⁻. Selon la littérature, la solution inhibée contient des anions chlorure adsorbables. Ces ions s'adsorbent sur la surface métallique et créent des dipôles orientés. Par conséquent, la capacité d'adsorption du cation phosphonium augmente sur les dipôles [91, 92].

(b) Au cours du processus de chimisorption, les électrons π des cycles aromatiques favorisent l'adsorption chimique en transférant des électrons aux orbitales d inoccupées des atomes de Fe.

II.3. Conclusion :

Deux dérivés de phosphonium, à savoir le chlorure de benzyltriphénylphosphonium (composé P1) et le chlorure de ((1H-benzo[d]imidazol-2-yl)méthyl)triphénylphosphonium (composé P2) ont été synthétisés et leur efficacité en tant qu'inhibiteurs de corrosion pour l'acier A283 Grade C dans une solution H₂SO₄ (0.5M) a été étudiée en utilisant des techniques gravimétriques, électrochimiques et des calculs théoriques.

Quelques conclusions peuvent être tirées de ce travail :

1. L'étude montre que les molécules de phosphonium pourraient agir comme inhibiteurs de corrosion pour l'acier en raison de leur importante adsorption en surface.
2. Les efficacités d'inhibition de la corrosion augmentent avec la concentration d'inhibiteur pour les deux inhibiteurs et dépassent 94 % à 55 °C.
3. Les efficacités d'inhibition rapportées par les mesures électrochimiques et par les résultats gravimétriques sont en bon accord.
4. La polarisation potentiostatique a démontré que les deux inhibiteurs possèdent un impact à la fois sur les processus cathodiques et anodiques, ce qui nous laisse conclure que les deux inhibiteurs sont de type mixte avec un léger caractère cathodique.
5. L'adsorption des inhibiteurs étudiés correspond à l'isotherme d'adsorption de Langmuir.
6. Les valeurs de ΔG_{ads} suggèrent que P1 et P2 interagissent principalement par un mécanisme de chimisorption et physisorption.
7. Les résultats expérimentaux et les résultats théoriquement obtenus sont en bon accord et se complètent bien.

Références bibliographiques:

- [1] Uhlig, H. H. (1981). Corrosion and Corrosion Protection: Proceedings of an International Symposium Honoring Professor HH Uhlig on His Seventy-fifth Birthday. Electrochemical Society.
- [2] Perez, N. (Ed.). (2004). *Electrochemistry and corrosion science*. Boston, MA: Springer Us.
- [3] Sedriks, A. J. (1996). Corrosion of stainless steel, 2.
- [4] Raja, V. S., & Shoji, T. (Eds.). (2011). *Stress corrosion cracking: theory and practice*. Elsevier.
- [5] Lynch, S. (2012). Hydrogen embrittlement phenomena and mechanisms. *Corros. Rev.*, 30(3-4), 105-123.
- [6] Tao, Z., Zhang, S., Li, W., & Hou, B. (2009). Corrosion inhibition of mild steel in acidic solution by some oxo-triazole derivatives. *Corros. Sci.*, 51(11), 2588-2595..
- [7] Bouklah, M., Benchat, N., Aouniti, A., Hammouti, B., Benkaddour, M., Lagrenée, M., ... & Bentiss, F. (2004). Effect of the substitution of an oxygen atom by sulphur in a pyridazinic molecule towards inhibition of corrosion of steel in 0.5 M H₂SO₄ medium. *Prog. Org. Coat.*, 51(2), 118-124.
- [8] Oguzie, E. E., Li, Y., Wang, S. G., & Wang, F. (2011). Understanding corrosion inhibition mechanisms—experimental and theoretical approach. *Rsc Advances*, 1(5), 866-873.
- [9] Morad, M. (2000). An electrochemical study on the inhibiting action of some organic phosphonium compounds on the corrosion of mild steel in aerated acid solutions. *Corros. sci.*, 42(8), 1307-1326.
- [10] Niass, S., Touhami, M. E., Hajjaji, N., Srhiri, A., & Takenouti, H. (2001). The inhibiting effect of quaternary phosphine on Ni–P alloys in 1 M H₂SO₄. *J. Appl. Electrochem.*, 31(1), 85-92.
- [11] Said, F., Souissi, N., Dermaj, A., Hajjaji, N., Triki, E., & Srhiri, A. (2005). Effect of (R⁺, X⁻) salts addition on nickel corrosion in 1M sulfuric acid medium. *Corros. Mater.*, 56(9), 619-623
- [12] Palaniappan, N., Chowhan, L. R., Jothi, S., Bosco, I. G., & Cole, I. S. (2017). Corrosion inhibition on mild steel by phosphonium salts in 1 M HNO₃ aqueous medium. *Surf. Interfaces*, 6, 237-246.
- [13] Nahlé, A., Harvey, T., & Walsh, F. (2018). Quaternary aryl phosphonium salts as corrosion inhibitors for iron in HCl. *J. Alloys Compd.*, 765, 812-825.

- [14] Bhrara, K., & Singh, G. (2007). Effect of allyl triphenyl phosphonium bromide on electrochemical and corrosion behaviour of mild steel in 0.5 M sulphuric acid. *Corros. Eng. Sci. Technol.*, 42(2), 137-144.
- [15] Abdel-Gaber, A., & Saadawy, M. (2013). The inhibitive effect of a (1, 3-dioxolan-2-ylmethyl)-triphenyl phosphonium bromide on the corrosion of steel in 0.5 M phosphoric acid solution. *Int. J. Electrochem. Sci*, 8, 2080-2094.
- [16] Vashisht, H., Bahadur, I., Kumar, S., Goyal, M., Kaur, G., Singh, G., Katata-Seru, L., & Ebenso, E. (2016). Synergistic interactions between tetra butyl phosphonium hydroxide and iodide ions on the mild steel surface for corrosion inhibition in acidic medium. *J. Mol. Liq.*, 224, 19-29.
- [17] Kumar, S., Goyal, M., Vashisht, H., Sharma, V., Bahadur, I., & Ebenso, E. E. (2017). Ionic salt (4-ethoxybenzyl)-triphenylphosphonium bromide as a green corrosion inhibitor on mild steel in acidic medium: experimental and theoretical evaluation. *RSC advances*, 7(51), 31907-31920.
- [18] Nahlé, A., Abu-Abdoun, I., & Abdel-Rahman, I. (2008). Inhibition of carbon steel corrosion by 4-vinylbenzyl triphenyl phosphonium chloride in HCl solution. *Anti-corros. Method M*.
- [19] Said, F., Souissi, N., Es-Salah, K., Hajjaji, N., Triki, E., & Srhiri, A. (2007). Phosphonium iodine as nickel corrosion inhibitor in 1 M sulfuric acid medium. *J. Mater. Sci.*, 42(21), 9070-9074.
- [20] Pound, B., Cox, P., & Mortelmans, K. (2018). The Use of Quaternary Phosphonium Compounds as Antibacterial Corrosion Inhibitors for Low-Alloy Steel. *Corrosion*, 74(6), 694-704.
- [21] Das, S., Paul, A., Bera, D., Dey, A., Roy, A., Dutta, A., & Ganguly, D. (2021). Design, development and mechanistic insights into the enhanced antibacterial activity of mono and bis-phosphonium fluoresceinate ionic liquids. *Mater. Today Commun.*, 28, 102672.
- [22] Said, M. E., Bouchouit, M., Zaiter, A., Mezhoud, B., Bouacida, S., Chibani, A., & Bouraiou, A. Experimental Evaluation and Theoretical Study of Imidazolium and Benzimidazolium Derivatives as Corrosion Inhibitors of Mild Steel in a 0.5 M H₂SO₄ Solution.
- [23] Sakki, B., Said, M. E., Mezhoud, B., Allal, H., Larbah, Y., Kherrouba, A., Chibani, A., & Bouraiou, A. (2022). Experimental and theoretical study on corrosion inhibition of pyridinium salts derivatives for API 5L Gr. B steel in acidic media. *J. Adhes. Sci. Technol.*, 36(20), 2245-2268.

- [24] Hilti H. G, Manuel Corrosion, Hilti France I 1 rue Jean Mermoz I 78778 Magny-les-Hameaux , Juillet 2015.
- [25] Féron, D., Guerre, C., & Briceno, D. G. (2018, September). Fundamentals on corrosion and stress corrosion cracking. In *SOTERIA training School*.
- [26] Landolt, D. (2003). *Corrosion et chimie de surfaces des métaux* (Vol. 12). PPUR presses polytechniques.
- [27] Lamoureux, J. J. (1994). *Précis de Corrosion*. Masson.
- [28] Vargel C. (2004). *Corrosion of aluminium* (1st ed.). Elsevier.
- [29] Bellenger, F. (2002). *Etude et contrôle de la corrosion feuilletante des alliages d'aluminium 2024 et 7449 par bruit électrochimique et émission acoustique: analyse microstructurale et caractérisation de l'endommagement* (Doctoral dissertation, Lyon, INSA).
- [30] FIAUD, C. (1990). Inhibiteurs de corrosion. *Techniques de l'ingénieur. Matériaux métalliques*, (M160), M160-1.
- [31] Mazille, H., & BERRAGER, G. (2002). Corrosion des métaux et alliages. Mécanismes et Phénomènes.
- [32] Kuznetsov, Y. I., & Thomas, J. G. N. (1996). *Organic inhibitors of corrosion of metals*. Springer Science & Business Media.
- [33] Dariva, C. G., & Galio, A. F. (2014). Corrosion inhibitors—principles, mechanisms and applications. *Developments in corrosion protection*, 16, 365-378.
- [34] Popova, A., Sokolova, E., Raicheva, S., & Christov, M. (2003). AC and DC study of the temperature effect on mild steel corrosion in acid media in the presence of benzimidazole derivatives. *Corros. sci.*, 45(1), 33-58.
- [35] Smanio-Renaud, V. (2008). *Etude des mécanismes de Fragilisation Par l'Hydrogène des aciers non alliés en milieu H₂S humide: Contribution de l'émission acoustique* (Doctoral dissertation, Lyon, INSA).
- [36] Pierre R. Roberge, P. D. (2012). *Handbook of Corrosion Engineering, Second Edition (2nd ed.)*. McGraw-Hill Education.
- [37] Marsh, G., & Schaschl, E. (1956). Laboratory Method for Corrosion Inhibitor Evaluation. *Corrosion*, 12(11), 18-22.
- [38] Kreysa, G., & Schutze, M. (2009). Corrosion Handbook: Drinking Water, Waste Water (Municipal), Waste Water (Industrial), Vol. 4: Corrosive Agents and Their Interaction with Materials. In: Weinheim: Wiley VCH.

- [39] IUPAC. (1990). Glossary of atmospheric chemistry terms, International Union of Pure and Applied Chemistry, Applied Chemistry Division, Commission on Atmospheric Chemistry. *Pure Appl. Chem.*, 62, 2167-2219.
- [40] Bouali, I. (2018). *Étude d'inhibiteurs de corrosion métallique à base d'orthophosphates de zirconium lamellaires fonctionnalisés: synthèse, caractérisations et applications* (Doctoral dissertation, Université de Lorraine; Université Caddi Ayyad, Marrakech (Maroc)).
- [41] Bayol, E., Kayakırlmaz, K., & Erbil, M. (2007). The inhibitive effect of hexamethylenetetramine on the acid corrosion of steel. *Mater. Chem. Phys.*, 104(1), 74-82.
- [42] Aljourani, J., Raeissi, K., & Golozar, M. (2009). Benzimidazole and its derivatives as corrosion inhibitors for mild steel in 1M HCl solution. *Corros. Sci.*, 51(8), 1836-1843.
- [43] Hassan, H. H. (2007). Inhibition of mild steel corrosion in hydrochloric acid solution by triazole derivatives: Part II: Time and temperature effects and thermodynamic treatments. *Electrochim. Acta*, 53(4), 1722-1730.
- [44] Benabdellah, M., Touzani, R., Aouniti, A., Dafali, A., El Kadiri, S., Hammouti, B., & Benkaddour, M. (2007). Inhibitive action of some bipyrazolic compounds on the corrosion of steel in 1 M HCl: Part I: Electrochemical study. *Mater. Chem. Phys.*, 105(2-3), 373-379.
- [45] Outirite, M., Lagrenée, M., Lebrini, M., Traisnel, M., Jama, C., Vezin, H., & Bentiss, F. (2010). ac impedance, X-ray photoelectron spectroscopy and density functional theory studies of 3, 5-bis (n-pyridyl)-1, 2, 4-oxadiazoles as efficient corrosion inhibitors for carbon steel surface in hydrochloric acid solution. *Electrochim. Acta*, 55(5), 1670-1681.
- [46] Achary, G., Sachin, H., Naik, Y. A., & Venkatesha, T. (2008). The corrosion inhibition of mild steel by 3-formyl-8-hydroxy quinoline in hydrochloric acid medium. *Mater. Chem. Phys.*, 107(1), 44-50.
- [47] Abboud, Y., Abourriche, A., Saffaj, T., Berrada, M., Charrouf, M., Bennamara, A., Al Himidi, N., & Hannache, H. (2007). 2, 3-Quinoxalinedione as a novel corrosion inhibitor for mild steel in 1 M HCl. *Mater. Chem. Phys.*, 105(1), 1-5.
- [48] Abd El-Maksoud, S., & Fouda, A. (2005). Some pyridine derivatives as corrosion inhibitors for carbon steel in acidic medium. *Materials chemistry and physics*, 93(1), 84-90.
- [49] Soltani, N., Behpour, M., Ghoreishi, S., & Naeimi, H. (2010). Corrosion inhibition of mild steel in hydrochloric acid solution by some double Schiff bases. *Corros. Sci.*, 52(4), 1351-1361.
- [50] Shetty, S. D., Shetty, P., & Nayak, H. S. (2007). The inhibition action of N-(furfuryl)-N'-phenyl thiourea on the corrosion of mild steel in hydrochloric acid medium. *Mater. Lett.*, 61(11-12), 2347-2349.

- [51] Singh, A. K., & Quraishi, M. (2010). The effect of some bis-thiadiazole derivatives on the corrosion of mild steel in hydrochloric acid. *Corros. Sci.*, 52(4), 1373-1385.
- [52] Tebbji, K., Faska, N., Tounsi, A., Oudda, H., Benkaddour, M., & Hammouti, B. (2007). The effect of some lactones as inhibitors for the corrosion of mild steel in 1 M hydrochloric acid. *Mater. Chem. Phys.*, 106(2-3), 260-267.
- [53] Amin, M. A., Abd El-Rehim, S. S., El-Sherbini, E., & Bayoumi, R. S. (2007). The inhibition of low carbon steel corrosion in hydrochloric acid solutions by succinic acid: Part I. Weight loss, polarization, EIS, PZC, EDX and SEM studies. *Electrochim. Acta*, 52(11), 3588-3600.
- [54] Avci, G. (2008). Corrosion inhibition of indole-3-acetic acid on mild steel in 0.5 M HCl. *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Asp.*, 317(1-3), 730-736.
- [55] Colabufo, N. A., Berardi, F., Perrone, R., Rapposelli, S., Digiacomio, M., & Balsamo, A. (2006). Arylmethoxyphenyl derivatives: Small molecules displaying P-glycoprotein inhibition. *J. Med. Chem.*, 49(22), 6607-6613.
- [56] Morais, G. R., Miranda, H. V., Santos, I. C., Santos, I., Outeiro, T. F., & Paulo, A. (2011). Synthesis and in vitro evaluation of fluorinated styryl benzazoles as amyloid-probes. *Bioorg. Med. Chem.*, 19(24), 7698-7710.
- [57] Yousefi, A., Javadian, S., Dalir, N., Kakemam, J., & Akbari, J. (2015). Imidazolium-based ionic liquids as modulators of corrosion inhibition of SDS on mild steel in hydrochloric acid solutions: experimental and theoretical studies. *RSC advances*, 5(16), 11697-11713.
- [58] Frisch, M., Trucks, G., Schlegel, H., Scuseria, G., Robb, M., Cheeseman, J., Scalmani, G., Barone, V., Mennucci, B., & Petersson, G. Rendell, AJC Burant, SS Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, JM Millam, M. Klene, JE Knox, JB Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, RE Stratmann, O. Yazyev, AJ Austin, R. Cammi, C. Pomelli, JW Ochterski, RL Martin, K. Morokuma, VG Zakrzewski, GA Voth, P. Salvador, JJ Dannenberg, S. Dapprich, AD Daniels, O. Farkas, JB Foresman, JV Ortiz, J. Cioslowski, and DJ Fox, Gaussian, 9.
- [59] Sobhi, M. (2014). Gatifloxacin as corrosion inhibitor for carbon steel in hydrochloric acid solutions. *Prot. Met. Phys. Chem. Surf.*, 50(6), 825-832.
- [60] Kharbach, Y., Qachchachi, F., Haoudi, A., Tourabi, M., Zarrouk, A., Jama, C., Olasunkanmi, L. O., Ebenso, E. E., & Bentiss, F. (2017). Anticorrosion performance of three newly synthesized isatin derivatives on carbon steel in hydrochloric acid pickling environment: electrochemical, surface and theoretical studies. *J. Mol. Liq.*, 246, 302-316.
- [61] Al-Sabagh, A., Nasser, N., Khamis, E., & Mahmoud, T. (2017). Synthesis of non-ionic

surfactants based on alkylene diamine and evaluation of their corrosion inhibition efficiency on carbon steel in formation water. *Egypt. J. Pet.*, 26(1), 41-51.

[62] Gopi, D., Govindaraju, K., Prakash, V. C. A., Sakila, D. A., & Kavitha, L. (2009). A study on new benzotriazole derivatives as inhibitors on copper corrosion in ground water. *Corrosion science*, 51(10), 2259-2265.

[63] Gopi, D., Govindaraju, K., Prakash, V. C. A., Sakila, D. A., & Kavitha, L. (2009). A study on new benzotriazole derivatives as inhibitors on copper corrosion in ground water. *Corros. Sci.*, 51(10), 2259-2265.

[64] Zhang, F., Tang, Y., Cao, Z., Jing, W., Wu, Z., & Chen, Y. (2012). Performance and theoretical study on corrosion inhibition of 2-(4-pyridyl)-benzimidazole for mild steel in hydrochloric acid. *Corros. Sci.*, 61, 1-9.

[65] Li, W., Zhao, X., Liu, F., & Hou, B. (2008). Investigation on inhibition behavior of S-triazole-triazole derivatives in acidic solution. *Corrosion science*, 50(11), 3261-3266.

[66] Singh, P., & Quraishi, M. A. (2016). Corrosion inhibition of mild steel using Novel Bis Schiff's Bases as corrosion inhibitors: Electrochemical and Surface measurement. *Measurement*, 86, 114-124.

[67] Nam, N. D., Van Hien, P., Hoai, N. T., & Thu, V. T. H. (2018). A study on the mixed corrosion inhibitor with a dominant cathodic inhibitor for mild steel in aqueous chloride solution. *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.*, 91, 556-569.

[68] Bhrara, K., & Singh, G. (2007). Effect of allyl triphenyl phosphonium bromide on electrochemical and corrosion behaviour of mild steel in 0.5M sulphuric acid. *Corros. Eng. Sci. Technol.*, 42(2), 137-144.

[69] Hefni, H. H., Azzam, E. M., Badr, E. A., Hussein, M., & Tawfik, S. M. (2016). Synthesis, characterization and anticorrosion potentials of chitosan-g-PEG assembled on silver nanoparticles. *Int. J. Biol. Macromol.*, 83, 297-305.

[70] Bhrara, K., & Singh, G. (2007). Effect of allyl triphenyl phosphonium bromide on electrochemical and corrosion behaviour of mild steel in 0.5M sulphuric acid. *Corros. Eng. Sci. Technol.*, 42(2), 137-144.

[71] Farag, A. A., & Ali, T. A. (2015). The enhancing of 2-pyrazinecarboxamide inhibition effect on the acid corrosion of carbon steel in presence of iodide ions. *J. Ind. Eng. Chem.*, 21, 627-634.

[72] El Achouri, M., Kertit, S., Gouttaya, H., Nciri, B., Bensouda, Y., Perez, L., Infante, M., & Elkacemi, K. (2001). Corrosion inhibition of iron in 1 M HCl by some gemini surfactants in the series of alkanediyl- α , ω -bis-(dimethyl tetradecyl ammonium bromide). *Prog. Org. Coat.*, 43(4), 267-273.

- [73] Chetouani, A., Aouniti, A., Hammouti, B., Benchat, N., Benhadda, T., & Kertit, S. (2003). Corrosion inhibitors for iron in hydrochloride acid solution by newly synthesised pyridazine derivatives. *Corros. Sci.*, 45(8), 1675-1684.
- [74] Solomon, M. M., & Umoren, S. A. (2015). Performance evaluation of poly (methacrylic acid) as corrosion inhibitor in the presence of iodide ions for mild steel in H₂SO₄ solution. *J. Adhes. Sci. Technol.*, 29(11), 1060-1080.
- [75] Kardas, G., & Solmaz, R. (2006). Electrochemical investigation of barbiturates as green corrosion inhibitors for mild steel protection. *Corros. Rev.*, 24(3-4), 151-172.
- [76] Zheng, X., Zhang, S., Li, W., Gong, M., & Yin, L. (2015). Experimental and theoretical studies of two imidazolium-based ionic liquids as inhibitors for mild steel in sulfuric acid solution. *Corros. Sci.*, 95, 168-179.
- [77] AA, M. (2011). Mohamed MI. Corrosion and corrosion control of mild steel in concentrated H₂SO₄ solutions by a newly synthesized glycine derivative. *Corros. Sci.*, 53, 873-885.
- [78] Wazzan, N., Obot, I., & Faidallah, H. (2018). Experimental and theoretical evaluation of some synthesized imidazolidine derivatives as novel corrosion inhibitors for X60 steel in 1 M HCl solution. *J. Adhes. Sci. Technol.*, 32(23), 2569-2589.
- [79] Haque, J., Ansari, K., Srivastava, V., Quraishi, M., & Obot, I. (2017). Pyrimidine derivatives as novel acidizing corrosion inhibitors for N80 steel useful for petroleum industry: a combined experimental and theoretical approach. *J. Ind. Eng. Chem*, 49, 176-188.
- [80] Oguzie, E. E., Adindu, C. B., Enenebeaku, C. K., Ogukwe, C. E., Chidiebere, M. A., & Oguzie, K. L. (2012). Natural products for materials protection: mechanism of corrosion inhibition of mild steel by acid extracts of Piper guineense. *J. Phys. Chem. C*, 116(25), 13603-13615.
- [81] Umoren, S., Li, Y., & Wang, F. (2010). Electrochemical study of corrosion inhibition and adsorption behaviour for pure iron by polyacrylamide in H₂SO₄: Synergistic effect of iodide ions. *Corros. Sci.*, 52(5), 1777-1786.
- [82] Chetouani, A., Daoudi, M., Hammouti, B., Hadda, T. B., & Benkaddour, M. (2006). Inhibition of pure iron by new synthesized tripyrazole derivatives in HCl solution. *Corros. Sci.*, 48(10), 2987-2997.
- [83] Chetouani, A., Hammouti, B., Benhadda, T., & Daoudi, M. (2005). Inhibitive action of bipyrazolic type organic compounds towards corrosion of pure iron in acidic media. *Appl. Surf. Sci.*, 249(1-4), 375-385.

- [84] Mutombo, P., & Hackerman, N. (1998). The effect of some organophosphorus compounds on the corrosion behaviour of iron in 6 M HCl. *Anti-Corros. Methods Mater.*, 45(6), 413-418.
- [85] Morad, M. (1999). Inhibition of phosphoric acid corrosion of zinc by organic onium compounds and their adsorption characteristics. *J. Appl. Electrochem.*, 29(5), 619-626.
- [86] Abdel-Aal, M., & Morad, M. (2001). Inhibiting effects of some quinolines and organic phosphonium compounds on corrosion of mild steel in 3M HCl solution and their adsorption characteristics. *Br. Corros. J.*, 36(4), 253-260.
- [87] Khamis, E., El-Ashry, E., & Ibrahim, A. (2000). Synergistic action of vinyl triphenyl phosphonium bromide with various anions on corrosion of steel. *Br. Corros. J.*, 35(2), 150-154.
- [88] Morad, M. (2000). An electrochemical study on the inhibiting action of some organic phosphonium compounds on the corrosion of mild steel in aerated acid solutions. *Corros. Sci.*, 42(8), 1307-1326.
- [89] Khaled, K. (2004). An electrochemical study for corrosion inhibition of iron by some organic phosphonium chloride derivatives in acid media. *Appl. Surf. Sci.*, 230(1-4), 307-318.
- [90] Kumar, S., Goyal, M., Vashisht, H., Sharma, V., Bahadur, I., & Ebenso, E. E. (2017). Ionic salt (4-ethoxybenzyl)-triphenylphosphonium bromide as a green corrosion inhibitor on mild steel in acidic medium: experimental and theoretical evaluation. *RSC advances*, 7(51), 31907-31920.
- [91] Bhrara, K., & Singh, G. (2006). The inhibition of corrosion of mild steel in 0.5 M sulfuric acid solution in the presence of benzyl triphenyl phosphonium bromide. *Appl. Surf. Sci.*, 253(2), 846-853.
- [92] Bhrara, K., & Singh, G. (2005). Adsorption kinetics of benzyl triphenyl phosphonium chloride on mild steel in 1N sulphuric acid. *Surf. Eng.*, 21(3), 165-171.
- [93] Javadian, S., Darbasizadeh, B., Yousefi, A., Ektefa, F., Dalir, N., & Kakemam, J. (2017). Dye-surfactant aggregates as corrosion inhibitor for mild steel in NaCl medium: Experimental and theoretical studies. *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.*, 71, 344-354.
- [94] Saha, S. K., Dutta, A., Ghosh, P., Sukul, D., & Banerjee, P. (2016). Novel Schiff-base molecules as efficient corrosion inhibitors for mild steel surface in 1 M HCl medium: experimental and theoretical approach. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 18(27), 17898-17911.
- [95] Ostovari, A., Hoseinieh, S., Peikari, M., Shadizadeh, S., & Hashemi, S. (2009). Corrosion inhibition of mild steel in 1 M HCl solution by henna extract: A comparative study

of the inhibition by henna and its constituents (Lawson, Gallic acid, α -d-Glucose and Tannic acid). *Corros. Sci.*, 51(9), 1935-1949.

[96] Verma, C. B., & MA, Q. (2014). Schiff's bases of glutamic acid and aldehydes as green corrosion inhibitor for mild steel: weight-loss, electrochemical and surface analysis. *Int. J. Innov. Res. Sci. Eng. Technol.*, 3, 14601-14613.

[97] Odewunmi, N., Umoren, S., & Gasem, Z. (2015). Watermelon waste products as green corrosion inhibitors for mild steel in HCl solution. *Engineering J. Environ. Chem. Eng.*, 3(1), 286-296.

[98] Cang, H., Fei, Z., Shao, J., Shi, W., & Xu, Q. (2013). Corrosion inhibition of mild steel by aloes extract in HCl solution medium. *Int. J. Electrochem. Sci.*, 8(1), 720-734.

[99]Bentiss, F., Bouanis, M., Mernari, B., Traisnel, M., Vezin, H., & Lagrenee, M. (2007). Understanding the adsorption of 4H-1, 2, 4-triazole derivatives on mild steel surface in molar hydrochloric acid. *Appl. Surf. Sci.*, 253(7), 3696-3704.

[100] Schweinsberg, D., & Ashworth, V. (1988). The inhibition of the corrosion of pure iron in 0.5 M sulphuric acid by n-alkyl quaternary ammonium iodides. *Corros. Sci.*, 28(6), 539-545.

[101] Umoren, S. A. (2016). Biomaterials for corrosion protection: evaluation of mustard seed extract as eco-friendly corrosion inhibitor for X60 steel in acid media. *J. Adhes. Sci. Technol.*, 30(17), 1858-1879.

[102] Chetouani, A., Hammouti, B., Benhadda, T., & Daoudi, M. (2005). Inhibitive action of bipyrazolic type organic compounds towards corrosion of pure iron in acidic media. *Appl. Surf. Sci.*, 249(1-4), 375-385.

[103] Ashassi-Sorkhabi, H., Shaabani, B., & Seifzadeh, D. (2005). Corrosion inhibition of mild steel by some Schiff base compounds in hydrochloric acid. *Appl. Surf. Sci.*, 239(2), 154-164.

[104] Morad, M., & El-Dean, A. K. (2006). 2, 2'-Dithiobis (3-cyano-4, 6-dimethylpyridine): A new class of acid corrosion inhibitors for mild steel. *Corros. Sci.*, 48(11), 3398-3412.

[105] Vračar, L. M., & Dražić, D. M. (2002). Adsorption and corrosion inhibitive properties of some organic molecules on iron electrode in sulfuric acid. *Corros. Sci.*, 44(8), 1669-1680.

[106] Solmaz, R., Kardaş, G., & Çulha, M. Yazıcı B, Erbil M (2008) Investigation of adsorption and inhibitive effect of 2-mercaptothiazoline on corrosion of mild steel in hydrochloric acid media. *Electrochim. Acta*, 53(20), 5941-5952.

[107] Moretti, G., Guidi, F., & Grion, G. (2004). Tryptamine as a green iron corrosion inhibitor in 0.5 M deaerated sulphuric acid. *Corros. Sci.*, 46(2), 387-403.

- [108] Benabdellah, M., Aouniti, A., Dafali, A., Hammouti, B., Benkaddour, M., Yahyi, A., & Ettouhami, A. (2006). Investigation of the inhibitive effect of triphenyltin 2-thiophene carboxylate on corrosion of steel in 2 M H₃PO₄ solutions. *Appl. Surf. Sci.*, 252(23), 8341-8347.
- [109] Tang, L., Mu, G., & Liu, G. (2003). The effect of neutral red on the corrosion inhibition of cold rolled steel in 1.0 M hydrochloric acid. *Corros. Sci.*, 45(10), 2251-2262.
- [110] Deyab, M., Ouarsal, R., Lachkar, M., El Bali, B., & Essehli, R. (2016). Phosphites compound: Novel corrosion inhibitor for radioactive waste container (carbon steel) in simulated Callovo-Oxfordian (COx) groundwater. *J. Mol. Liq.*, 219, 994-999.
- [111] Quraishi, M. A. (2014). 2-Amino-3, 5-dicarbonitrile-6-thio-pyridines: new and effective corrosion inhibitors for mild steel in 1 M HCl. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 53(8), 2851-2859.
- [112] Pearson, R. G. (1988). Absolute electronegativity and hardness: application to inorganic chemistry. *Inorg. Chem.*, 27(4), 734-740. <https://doi.org/10.1021/ic00277a030>.
- [113] Pearson, R. G. (1986). Absolute electronegativity and hardness correlated with molecular orbital theory. *Proc. Natl. Acad. Sci.*, 83(22), 8440-8441.
- [114] Wazzan, N. A., & Mahgoub, F. M. (2014). DFT calculations for corrosion inhibition of ferrous alloys by pyrazolopyrimidine derivatives. *Open J. Phys. Chem.*, 2014.
- [115] Lukovits, I. (2001). Kalman E. Zucchi F. *Corrosion*, 57, 3-8.

Conclusion générale :

Dans ce travail, deux parties ont été développées. La première est consacrée à la synthèse, la caractérisation et l'étude théorique de nouveaux dipyrrométhanés *méso*-substitués.

Ces composés ont été synthétisés par une double réaction de Friedel-Crafts à partir de pyrrole substitué et d'aldéhydes aromatiques en utilisant l'iode comme catalyseur. La réaction est effectuée dans le dichlorométhane sous agitation à température ambiante. Dix nouveaux dipyrrométhanés substitués ont été préparés avec de bons rendements dans la plupart des cas avec 21-98% et ont été caractérisés en utilisant RMN ^1H , ^{13}C , des méthodes bidimensionnelles (HMBC, HSQC et COSY), UV, IR et spectrométrie de masse. Le composé 2c a été structurellement caractérisé par diffraction des rayons X sur monocristal. Il cristallise dans le système monoclinique, où l'auto-assemblage supramoléculaire du composé est dominé par une variété d'interactions intermoléculaires telles que C-H \cdots O et C-H \cdots π . Le rôle des interactions intermoléculaires faibles dans le garnissage cristallin a été analysé et quantifié à l'aide de l'analyse de surface de Hirshfeld. Les paramètres géométriques, les transitions électroniques et les fréquences théoriques du composé 2c ont été estimés au niveau théorique DFT/B3LYP et comparés aux données expérimentales.

La deuxième partie a été consacrée à l'étude de l'efficacité de deux sels de phosphonium pour prévenir la corrosion de l'acier dans une solution de H_2SO_4 0,5 M. Deux types de techniques ont été utilisées : les méthodes gravimétriques et électrochimiques (analyse de polarisation potentiodynamique et spectroscopie d'impédance électrochimique). Une série d'expériences à différentes températures et concentrations d'inhibiteurs ont été menées. La microscopie électronique à balayage à haute résolution a été utilisée pour caractériser morphologiquement la surface de l'acier. Pour les deux composés, l'efficacité d'inhibition (%IE) augmente régulièrement avec la concentration d'inhibiteurs. Les deux inhibiteurs étudiés sont des inhibiteurs de type mixte, selon l'analyse PDP. De plus, selon le modèle d'isotherme d'adsorption de Langmuir, les molécules d'inhibiteur sont adsorbées de manière fiable sur la surface de l'acier et l'efficacité inhibitrice diminue légèrement avec la température. L'ordre d'IE déterminé à partir de mesures expérimentales est soutenu avec succès par l'analyse des surfaces. Les interactions entre les inhibiteurs et la surface métallique ont été étudiées plus en détail à l'aide de la méthode DFT.

Annexe

Résumé :

Le travail effectué au cours de cette thèse est subdivisé en deux parties :

Dans la première partie, nous avons synthétisé une nouvelle série de dipyrrométhanés par une double réaction de Friedel-Crafts à partir de pyrrole substitué et d'aldéhydes aromatiques en utilisant l'iode comme catalyseur. La réaction est effectuée dans le dichlorométhane sous agitation à température ambiante. Dix nouveaux dipyrrométhanés substitués ont été préparés avec de bons rendements dans la plupart des cas avec 21-98% et ont été caractérisés en utilisant RMN¹H, ¹³C, des méthodes bidimensionnelles (HMBC, HSQC et COSY), UV, IR et spectrométrie de masse.

De plus, les calculs théoriques montrent que les longueurs de liaison, les angles, les spectres UV et les transitions vibrationnelles de **2c** obtenus au niveau théorique DFT/B3LYP sont exactement proches des valeurs expérimentales.

Dans la deuxième partie, deux dérivés de phosphonium, à savoir le chlorure de benzyltriphenylphosphonium (composé P1) et le chlorure de ((1H-benzo[d]imidazol-2-yl)méthyl)triphenylphosphonium (composé P2) ont été synthétisés et leur efficacité en tant qu'inhibiteurs de corrosion pour l'acier dans 0,5 M H₂SO₄ solution a été étudiée en utilisant des techniques gravimétriques, électrochimiques et des méthodes de calcul.

L'étude montre que les molécules de phosphonium pourraient agir comme inhibiteurs de corrosion pour l'acier en raison de leur importante adsorption en surface. Les efficacités d'inhibition de la corrosion augmentent avec la concentration d'inhibiteur pour les deux inhibiteurs, dépassant 94 % à 55 °C.

Mots clés : *Méso*-dipyrrométhanés, Pyrrole, Catalyse iodée, surface de Hirshfeld, X-ray, Sel de Phosphonium ; Acier; Méthodes électrochimiques ; Perte de masse; Corrosion, DFT.

ملخص

يتكون هذا العمل المؤلف من جزأين:

خصص الجزء الأول من هاته الأطروحة للإصطناع والتعرف البنيوي والنظري لبعض مشتقات الديبيروميثان المستبدلة. تم تحضير هذه المركبات عن طريق تفاعل Friedel-Crafts إنطلاقاً من البيروول المستبدل وبعض الألهيدات العطرية باستخدام اليود كمحفز. يتم إجراء التفاعل في ثنائي كلوروميثان عند درجة حرارة الغرفة. تم تحضير عشرة من الديبيروميثان مستبدلة جديدة بمردودات جيدة في معظم الحالات وبنسبة 21-98%. وتم تحديد بنيتها باستخدام الطرق الطيفية المعتادة ^{13}C ، ^1H RMN، الطرق ثنائية الأبعاد (HMBC و HSQC و COSY)، الأشعة فوق البنفسجية، الأشعة تحت الحمراء ومطيافية الكتلة. تم التأكد من المركب **2C** عن طريق الأشعة السينية والتأكد من طبيعة الروابط الناتجة بين الجزيئات وداخل الجزيئات والمشكلة للشبكة البلورية للمركب **2C**. من جهة أخرى، قمنا بدراسة نظرية لمعرفة البنية الإلكترونية من جهة وإستخلاص الأطياف الأشعة فوق البنفسجية والأشعة تحت الحمراء النظرية والتي جاءت موافقة لتلك المسجلة تجريبياً.

خصص الجزء الثاني من الأطروحة لدراسة فاعلية ملحين من الفوسفونيوم ضد تآكل معدن الحديد في محلول حمض الكبريت 0.5 مولار. استخدمت في هذه الدراسة نوعان من التقنيات: طريقة قياس نقصان الكتلة والطرق الكهروكيميائية (تحليل الاستقطاب الديناميكي الفعال والتحليل الطيفي للمقاومة الكهروكيميائية). أجريت التجارب بتركيزات مختلفة من المثبتين المدروسين وفي درجات حرارة مختلفة. من خلال التجارب يمكن القول أن المركبين المدروسين يملكان فاعلية جد مهمة ضد تآكل معدن الحديد في الوسط المدروس و تزداد كفاءة التثبيط (% IE) بشكل طردي مع تركيز المثبتات. المثبتان اللذان تمت دراستهما هما مثبتان من النوع المختلط، وفقاً لتحليل PDP. من جهة أخرى، إن إدمصاص جزيئات المركبات المدروسة على سطح الحديد يكون وفقاً لنموذج لانجموير (Langmuir) وتقل كفاءة التثبيط بشكل طفيف مع درجة الحرارة. تم التأكد من كفاءة التثبيط (% IE) المستخلصة من القياسات التجريبية عن طريق التصوير السطحي للعينات في نفس الظروف. في الأخير تمت دراسة التفاعلات بين المثبتات وسطح المعدن بمزيد من التفصيل باستخدام طريقة DFT التي تعطي العديد من معاملات الحساب مثل EHOMO و ELUMO و ΔE و χ و η و σ و N.

الكلمات المفتاحية: ميزو-ديبيروميثان، بيروول، اليود كمحفز، Hirshfeld Surface، X-ray، ملح الفوسفونيوم؛ الحديد الصلب؛ الطرق الكهروكيميائية، فقدان الكتلة التآكل، DFT.

Abstract

In this work, two parts have been developed. The first is devoted to the synthesis, characterization and theoretical study of new meso-substituted dipyrromethanes. These compounds have been synthesized by a double Friedel-Crafts reaction from substituted pyrrole and aromatic aldehydes using iodine as a catalyst. The reaction is carried out in dichloromethane under stirring at room temperature. Ten novel substituted dipyrromethanes have been prepared with good yields in most cases within 21-98% and were characterized using ^1H , ^{13}C NMR, two-dimensional methods (HMBC, HSQC and COSY), UV, IR and mass spectrometry. Compound **2c** has been structurally characterized by single-crystal X-ray diffraction. It crystallizes in the monoclinic system, where supramolecular self-assembly of the compound is dominated by a variety of intermolecular interactions such as C–HO and C–H π . The role of weak intermolecular interactions in the crystal packing has been analyzed and quantified using Hirshfeld surface analysis. The geometric parameters, electronic transitions and theoretical frequencies for compound **2c** were estimated at the DFT/B3LYP level of theory and compared to the experimental data.

The second part was devoted to studying the effectiveness efficacy of two phosphonium salts in preventing corrosion on steel in a 0.5M H_2SO_4 solution. Two types of techniques were used: gravimetric and electrochemical methods (potentiodynamic polarization analysis and electrochemical impedance spectroscopy). A series of experiments at various temperatures and inhibitor concentrations were conducted. For both compounds, the inhibition efficiency (%IE) increases steadily with the concentration of inhibitors. Both investigated inhibitors are mixed-type inhibitors, according to the PDP analysis. Additionally, according to the Langmuir adsorption isotherm model, the inhibitor molecules are reliably adsorbed on the steel surface, and the inhibitory effectiveness decreases slightly with temperature. The order of IE determined from experimental measurements is successfully supported by surfaces analysis. Interactions between inhibitors and the metallic surface was further studied using DFT method that give several computational parameters such as EHOMO, ELUMO, ΔE , χ , η , σ and ΔN .

Keywords: meso-dipyrromethanes, Pyrrole, Iodine catalysis, Hirshfeld surface, X-ray, Phosphonium salt; Steel; Electrochemical methods; Weight loss; Corrosion, DFT.

1- Les coordonnées fractionnaires des atomes et leur facteur d'agitation thermique

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	$U_{\text{iso}}^*/U_{\text{eq}}$
O1	0.21695 (14)	0.75768 (15)	-0.06034 (7)	0.0489 (5)
O2	0.22925 (13)	0.60063 (13)	0.00848 (7)	0.0406 (4)
O3	1.09831 (10)	0.89172 (12)	0.14772 (7)	0.0381 (4)
O4	0.95566 (10)	0.73356 (11)	0.13627 (6)	0.0284 (3)
O5	0.55610 (14)	0.83640 (14)	0.46560 (6)	0.0434 (4)
O6	0.72883 (11)	0.80121 (12)	0.42239 (6)	0.0337 (3)
N1	0.25405 (13)	0.71014 (15)	-0.00647 (7)	0.0319 (4)
N2	0.78493 (11)	1.10147 (12)	0.19299 (6)	0.0226 (3)
N3	0.44607 (11)	1.02082 (12)	0.28009 (6)	0.0237 (3)
C1	0.33232 (13)	0.78951 (15)	0.04316 (7)	0.0252 (4)
C2	0.37495 (14)	0.73676 (15)	0.10375 (8)	0.0259 (4)
C3	0.44952 (14)	0.81136 (14)	0.15011 (7)	0.0248 (4)
C4	0.48057 (13)	0.93608 (14)	0.13562 (7)	0.0217 (4)
C5	0.43460 (15)	0.98679 (16)	0.07397 (8)	0.0292 (4)
C6	0.35944 (16)	0.91361 (17)	0.02702 (8)	0.0310 (4)
C7	0.56571 (13)	1.01733 (14)	0.18555 (7)	0.0218 (3)
C8	0.69921 (13)	1.00256 (13)	0.17673 (7)	0.0218 (4)
C9	0.89994 (13)	1.06308 (15)	0.18324 (7)	0.0229 (4)
C10	0.88970 (13)	0.93661 (14)	0.16206 (7)	0.0227 (4)
C11	0.76202 (13)	0.89985 (14)	0.15754 (7)	0.0232 (4)
C12	0.75285 (16)	1.22825 (15)	0.21405 (9)	0.0324 (5)
C13	1.00863 (15)	1.15226 (16)	0.19364 (9)	0.0306 (4)
C14	0.99196 (14)	0.85694 (15)	0.14807 (7)	0.0255 (4)
C15	1.05011 (16)	0.64759 (18)	0.11966 (11)	0.0397 (6)
C16	1.00888 (19)	0.51246 (18)	0.12604 (12)	0.0461 (6)
C17	0.55247 (13)	0.98721 (14)	0.25527 (7)	0.0222 (4)
C18	0.62925 (13)	0.92123 (14)	0.30285 (7)	0.0230 (4)
C19	0.56757 (14)	0.91251 (14)	0.35826 (7)	0.0248 (4)

C20	0.45497 (14)	0.97686 (15)	0.34282 (7)	0.0256 (4)
C21	0.36037 (16)	1.00946 (18)	0.38467 (9)	0.0352 (5)
C22	0.33583 (14)	1.08212 (17)	0.24248 (9)	0.0313 (5)
C23	0.61318 (16)	0.84896 (15)	0.42088 (8)	0.0289 (4)
C24	0.78646 (19)	0.74371 (19)	0.48397 (8)	0.0391 (6)
C25	0.8935 (2)	0.6640 (2)	0.47077 (10)	0.0515 (7)
H2	0.35423	0.65316	0.11334	0.0310*
H3	0.47915	0.77756	0.19141	0.0300*
H5	0.45450	1.07054	0.06419	0.0350*
H6	0.32820	0.94716	-0.01414	0.0370*
H7	0.54237	1.10740	0.17719	0.0260*
H11	0.72798	0.82046	0.14399	0.0280*
H12A	0.66606	1.23045	0.21718	0.0490*
H12B	0.80177	1.24705	0.25612	0.0490*
H12C	0.76953	1.29102	0.18278	0.0490*
H13A	1.08099	1.10826	0.18441	0.0460*
H13B	0.99121	1.22471	0.16489	0.0460*
H13C	1.02362	1.18120	0.23831	0.0460*
H15A	1.12851	0.66225	0.14885	0.0480*
H15B	1.06242	0.66360	0.07510	0.0480*
H16A	1.07095	0.45492	0.11513	0.0690*
H16B	0.99752	0.49705	0.17032	0.0690*
H16C	0.93163	0.49839	0.09680	0.0690*
H18	0.70723	0.88806	0.29982	0.0280*
H21A	0.38310	0.96961	0.42682	0.0530*
H21B	0.35726	1.10085	0.38999	0.0530*
H21C	0.28008	0.97884	0.36403	0.0530*
H22A	0.35193	1.10465	0.19980	0.0470*
H22B	0.26674	1.02380	0.23810	0.0470*
H22C	0.31641	1.15818	0.26485	0.0470*

H24A	0.72674	0.69054	0.50130	0.0470*
H24B	0.81564	0.80998	0.51581	0.0470*
H25A	0.93362	0.62453	0.51078	0.0770*
H25B	0.86354	0.59861	0.43931	0.0770*
H25C	0.95206	0.71755	0.45375	0.0770*

2- Les distances intra-atomiques

O1—N1	1.224 (2)	C19—C23	1.465 (2)
O2—N1	1.225 (2)	C20—C21	1.497 (2)
O3—C14	1.2162 (19)	C24—C25	1.496 (3)
O4—C14	1.3550 (19)	C2—H2	0.9300
O4—C15	1.451 (2)	C3—H3	0.9300
O5—C23	1.209 (2)	C5—H5	0.9300
O6—C23	1.351 (2)	C6—H6	0.9300
O6—C24	1.451 (2)	C7—H7	0.9800
N1—C1	1.472 (2)	C11—H11	0.9300
N2—C8	1.3931 (19)	C12—H12A	0.9600
N2—C9	1.3643 (19)	C12—H12B	0.9600
N2—C12	1.453 (2)	C12—H12C	0.9600
N3—C17	1.3927 (19)	C13—H13A	0.9600
N3—C20	1.3655 (19)	C13—H13B	0.9600
N3—C22	1.462 (2)	C13—H13C	0.9600
C1—C2	1.376 (2)	C15—H15A	0.9700
C1—C6	1.381 (2)	C15—H15B	0.9700
C2—C3	1.385 (2)	C16—H16A	0.9600
C3—C4	1.389 (2)	C16—H16B	0.9600
C4—C5	1.393 (2)	C16—H16C	0.9600
C4—C7	1.522 (2)	C18—H18	0.9300
C5—C6	1.387 (2)	C21—H21A	0.9600
C7—C8	1.506 (2)	C21—H21B	0.9600

C7—C17	1.509 (2)	C21—H21C	0.9600
C8—C11	1.366 (2)	C22—H22A	0.9600
C9—C10	1.388 (2)	C22—H22B	0.9600
C9—C13	1.492 (2)	C22—H22C	0.9600
C10—C11	1.431 (2)	C24—H24A	0.9700
C10—C14	1.459 (2)	C24—H24B	0.9700
C15—C16	1.491 (3)	C25—H25A	0.9600
C17—C18	1.364 (2)	C25—H25B	0.9600
C18—C19	1.430 (2)	C25—H25C	0.9600
C19—C20	1.387 (2)		

3- Les angles de liaisons

C14—O4—C15	115.57 (12)	C6—C5—H5	120.00
C23—O6—C24	115.67 (14)	C1—C6—H6	121.00
O1—N1—O2	123.71 (16)	C5—C6—H6	121.00
O1—N1—C1	118.02 (15)	C4—C7—H7	108.00
O2—N1—C1	118.27 (14)	C8—C7—H7	108.00
C8—N2—C9	110.04 (12)	C17—C7—H7	108.00
C8—N2—C12	123.99 (13)	C8—C11—H11	126.00
C9—N2—C12	125.90 (13)	C10—C11—H11	126.00
C17—N3—C20	109.90 (12)	N2—C12—H12A	109.00
C17—N3—C22	125.03 (13)	N2—C12—H12B	109.00
C20—N3—C22	124.79 (13)	N2—C12—H12C	109.00
N1—C1—C2	118.46 (14)	H12A—C12—H12B	109.00
N1—C1—C6	118.68 (13)	H12A—C12—H12C	109.00
C2—C1—C6	122.86 (14)	H12B—C12—H12C	109.00
C1—C2—C3	118.28 (14)	C9—C13—H13A	109.00
C2—C3—C4	120.75 (14)	C9—C13—H13B	109.00
C3—C4—C5	119.38 (14)	C9—C13—H13C	109.00
C3—C4—C7	121.10 (13)	H13A—C13—H13B	109.00

C5—C4—C7	119.51 (13)	H13A—C13—H13C	109.00
C4—C5—C6	120.64 (15)	H13B—C13—H13C	109.00
C1—C6—C5	118.07 (15)	O4—C15—H15A	110.00
C4—C7—C8	110.45 (12)	O4—C15—H15B	110.00
C4—C7—C17	112.75 (12)	C16—C15—H15A	110.00
C8—C7—C17	110.45 (12)	C16—C15—H15B	110.00
N2—C8—C7	121.15 (12)	H15A—C15—H15B	108.00
N2—C8—C11	107.51 (12)	C15—C16—H16A	109.00
C7—C8—C11	131.23 (13)	C15—C16—H16B	109.00
N2—C9—C10	107.44 (13)	C15—C16—H16C	109.00
N2—C9—C13	121.57 (14)	H16A—C16—H16B	109.00
C10—C9—C13	130.98 (14)	H16A—C16—H16C	109.00
C9—C10—C11	107.40 (13)	H16B—C16—H16C	109.00
C9—C10—C14	125.52 (13)	C17—C18—H18	126.00
C11—C10—C14	127.08 (13)	C19—C18—H18	126.00
C8—C11—C10	107.59 (13)	C20—C21—H21A	109.00
O3—C14—O4	122.06 (14)	C20—C21—H21B	109.00
O3—C14—C10	126.44 (15)	C20—C21—H21C	109.00
O4—C14—C10	111.49 (13)	H21A—C21—H21B	109.00
O4—C15—C16	108.96 (15)	H21A—C21—H21C	109.00
N3—C17—C7	121.65 (12)	H21B—C21—H21C	109.00
N3—C17—C18	107.85 (12)	N3—C22—H22A	109.00
C7—C17—C18	130.41 (13)	N3—C22—H22B	109.00
C17—C18—C19	107.28 (13)	N3—C22—H22C	109.00
C18—C19—C20	107.74 (13)	H22A—C22—H22B	109.00
C18—C19—C23	127.21 (14)	H22A—C22—H22C	109.00
C20—C19—C23	125.05 (14)	H22B—C22—H22C	109.00
N3—C20—C19	107.22 (13)	O6—C24—H24A	110.00
N3—C20—C21	122.17 (14)	O6—C24—H24B	110.00
C19—C20—C21	130.35 (14)	C25—C24—H24A	110.00

O5—C23—O6	122.99 (15)	C25—C24—H24B	110.00
O5—C23—C19	125.91 (16)	H24A—C24—H24B	108.00
O6—C23—C19	111.08 (14)	C24—C25—H25A	109.00
O6—C24—C25	107.56 (14)	C24—C25—H25B	109.00
C1—C2—H2	121.00	C24—C25—H25C	110.00
C3—C2—H2	121.00	H25A—C25—H25B	109.00
C2—C3—H3	120.00	H25A—C25—H25C	109.00
C4—C3—H3	120.00	H25B—C25—H25C	109.00
C4—C5—H5	120.00		
C15—O4—C14—O3	-3.3 (2)	C3—C4—C7—C17	-32.18 (19)
C15—O4—C14—C10	178.01 (14)	C5—C4—C7—C8	-87.01 (17)
C14—O4—C15—C16	164.75 (16)	C5—C4—C7—C17	148.89 (14)
C24—O6—C23—O5	-5.7 (2)	C4—C5—C6—C1	-0.3 (2)
C24—O6—C23—C19	175.99 (14)	C4—C7—C8—N2	150.81 (13)
C23—O6—C24—C25	163.60 (15)	C4—C7—C8—C11	-33.7 (2)
O1—N1—C1—C2	-179.71 (15)	C17—C7—C8—N2	-83.78 (16)
O1—N1—C1—C6	0.5 (2)	C17—C7—C8—C11	91.71 (19)
O2—N1—C1—C2	0.6 (2)	C4—C7—C17—N3	-70.56 (17)
O2—N1—C1—C6	-179.18 (15)	C4—C7—C17—C18	105.37 (18)
C9—N2—C8—C7	177.46 (13)	C8—C7—C17—N3	165.33 (13)
C9—N2—C8—C11	1.02 (16)	C8—C7—C17—C18	-18.7 (2)
C12—N2—C8—C7	-5.3 (2)	N2—C8—C11—C10	-0.06 (17)
C12—N2—C8—C11	178.23 (14)	C7—C8—C11—C10	-176.01 (14)
C8—N2—C9—C10	-1.58 (16)	N2—C9—C10—C11	1.50 (16)
C8—N2—C9—C13	176.97 (14)	N2—C9—C10—C14	-177.77 (13)
C12—N2—C9—C10	-178.73 (14)	C13—C9—C10—C11	-176.85 (16)
C12—N2—C9—C13	-0.2 (2)	C13—C9—C10—C14	3.9 (3)
C20—N3—C17—C7	176.81 (13)	C9—C10—C11—C8	-0.90 (17)
C20—N3—C17—C18	0.06 (16)	C14—C10—C11—C8	178.36 (14)
C22—N3—C17—C7	2.7 (2)	C9—C10—C14—O3	-6.3 (3)

C22—N3—C17—C18	-174.06 (14)	C9—C10—C14—O4	172.32 (14)
C17—N3—C20—C19	-0.89 (17)	C11—C10—C14—O3	174.56 (16)
C17—N3—C20—C21	173.81 (14)	C11—C10—C14—O4	-6.8 (2)
C22—N3—C20—C19	173.24 (14)	N3—C17—C18—C19	0.78 (16)
C22—N3—C20—C21	-12.1 (2)	C7—C17—C18—C19	-175.59 (14)
N1—C1—C2—C3	179.41 (14)	C17—C18—C19—C20	-1.32 (17)
C6—C1—C2—C3	-0.8 (2)	C17—C18—C19—C23	179.25 (15)
N1—C1—C6—C5	-179.19 (14)	C18—C19—C20—N3	1.35 (17)
C2—C1—C6—C5	1.0 (2)	C18—C19—C20—C21	-172.77 (16)
C1—C2—C3—C4	-0.2 (2)	C23—C19—C20—N3	-179.21 (14)
C2—C3—C4—C5	0.8 (2)	C23—C19—C20—C21	6.7 (3)
C2—C3—C4—C7	-178.10 (14)	C18—C19—C23—O5	-175.36 (16)
C3—C4—C5—C6	-0.6 (2)	C18—C19—C23—O6	2.9 (2)
C7—C4—C5—C6	178.35 (15)	C20—C19—C23—O5	5.3 (3)
C3—C4—C7—C8	91.93 (16)	C20—C19—C23—O6	-176.46 (14)



Novel *meso*-substituted dipyrromethanes based on ethyl 1,2-dimethyl-1*H*-pyrrole-3-carboxylate: Synthesis, X-ray and DFT study

Chafai Boukentoucha^a, Ramzi Maadadi^{b,c,*}, Ali Benosmane^{a,d}, Ali Benboudiaf^a, Cherif Behloul^e, Abdelmadjid Kherrouba^f, Abdelmalek Bouraiou^a, Hocine Merazig^a

^a Université des Frères Mentouri Constantine 1, Unité de Recherche de Chimie de l'Environnement et Moléculaire Structurale CHEMS, 25000, Constantine, Algeria

^b Centre de Recherche Scientifique et Technique en Analyses Physico-Chimiques (CRAPC), 42000, Tipaza, Algeria

^c Université des Frères Mentouri-Constantine 1, Département de Chimie, Laboratoire d'Obtention des Substances Thérapeutiques (LOST), Campus Chaabet-Ersas, 25000, Constantine, Algeria

^d Université Larbi Ben M'hidi Oum El Bouaghi, 04000 Oum El Bouaghi, Algeria

^e Université des Frères Mentouri Constantine 1, Laboratoire des Produits Naturels d'Origine Végétale et de Synthèse Organique (PHYSYNOR), Campus Chaabet-Ersas, 25000, Constantine, Algeria

^f Université des Frères Mentouri-Constantine 1, Laboratoire de Chimie des Matériaux Constantine, 25000, Constantine, Algeria

ARTICLE INFO

Article history:

Received 16 November 2021

Revised 13 February 2022

Accepted 1 March 2022

Available online 4 March 2022

Keywords:

Meso-dipyrromethanes

Pyrrole

Iodine catalysis

Hirshfeld surface

X-ray

DFT analysis

ABSTRACT

This work describes the synthesis, characterization and theoretical study of new *meso*-substituted dipyrromethanes. These compounds have been synthesized by a double Friedel-Crafts reaction from substituted pyrrole and aromatic aldehydes using iodine as a catalyst. The reaction is carried out in dichloromethane under stirring at room temperature. Ten novel substituted dipyrromethanes have been prepared with good yields in most cases within 21–98% and were characterized using ¹H, ¹³C NMR, two-dimensional methods (HMBC, HSQC and COSY), UV, IR and mass spectrometry. Compound **2c** has been structurally characterized by single-crystal X-ray diffraction. It crystallizes in the monoclinic system, where supramolecular self-assembly of the compound is dominated by a variety of intermolecular interactions such as C–H...O and C–H... π . The role of weak intermolecular interactions in the crystal packing has been analyzed and quantified using Hirshfeld surface analysis. The geometric parameters, electronic transitions and theoretical frequencies for compound **2c** were estimated at the DFT/B3LYP level of theory and compared to the experimental data.

© 2022 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

Meso or 5-substituted dipyrromethanes, constitute essential precursors for the synthesis of meso-substituted porphyrins and related compounds [1]. They were used as a crucial building block in the synthesis of linear porphyrins arrays related to macrocycles [2] and have come to play a valuable role in the preparation of synthetic porphyrins and related compounds (dipyrins, calixpyrroles, chlorins, corroles) [3]. Dipyrromethane derivatives have also found various applications in different fields such as materials Science [4], optics [5], medicine [6] and supramolecular coordination chemistry [7]. In recent studies, dipyrromethane derivatives have shown interesting biological activities such as anti-tuberculosis and anti-inflammatory agents [3,7–10] (Fig. 1).

Generally, *meso*-substituted dipyrromethane was synthesized by condensing an aromatic aldehyde with an excess of pyrrole using different combinations of catalysts and solvents [11–13]. The most commonly used methods have been reported and consist of a facile condensation reaction between an aldehyde and pyrrole in an acidified organic solvent [14,15] such as BF₃, O(Et)₂/CH₂Cl₂ [16], p-toluenesulfonic acid/MeOH [17] and acetic acid/DMF [18] etc. The formation of oligomers influences the reaction's performance, which calls for strict purification methods to eliminate by-products [14]. Sometimes, the reaction needs the refluxing condition in ethanol or toluene [19,20].

The access to dipyrromethane was favored, in an acetic acid medium, when the starting 1*H*-pyrroles were strongly basic or when the aldehyde components carried an electron-donating substituent [21], contrary wise; Treibs et al. [22] demonstrated that the formation of *meso*-substituted dipyrromethane is unfavorable in the presence of acids. The direct condensation of unsubstituted pyrrole with aromatic aldehydes under a variety of condi-

* Corresponding author:

E-mail addresses: rmaadadi@gmail.com, ramzi.maadadi@crapc.dz (R. Maadadi).

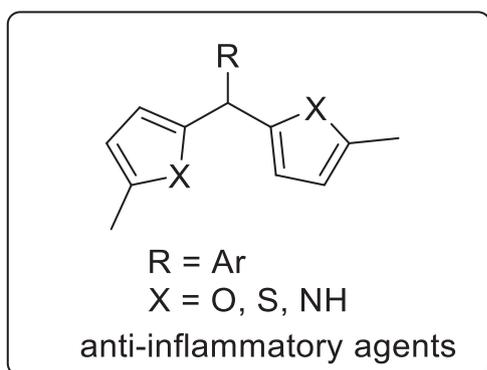


Fig. 1. Dipyrromethanes as anti-inflammatory agents.

tions (refluxing in acetic acid [23,24], in the presence of a Lewis acid [25] or under microwave irradiation [26]), has resulted in tetraphenylporphyrins and other oligomers.

In our acknowledge, dipyrromethane N-methylated has not been reported in the literature. Herein, we report a facile and efficient synthetic strategy for preparing new meso-substituted dipyrromethanes using iodine as a catalyst starting from various aromatic aldehyde and ethyl 1,2-dimethyl-1H-pyrrole-3-carboxylate via a double Friedel-Crafts reaction. Because of its low cost, non-toxicity and environmental friendliness, molecular iodine has gotten a lot of interest in chemical and pharmaceutical synthesis. By using molecular iodine as a catalyst, we were able to avoid the requirement of strong and expensive acid-catalysts, such as TFA [8,27]. To extend the present work and further understand the structure of the prepared compounds, detailed structural studies were carried out using different analytical methods, such as ^1H , ^{13}C NMR, 2D NMR, mass spectrometry, IR, UV, single-crystal X-ray diffraction and supported by theoretical calculations (Hirshfeld analysis, DFT and TD-DFT studies).

2. Experimental section

2.1. Materials and instrumentation

All the reagents and solvents were purchased from Aldrich, Acros Organics and Merck and used without further purification. Ethyl 1,2-dimethyl-1H-pyrrole-3-carboxylate was prepared by an earlier reported method [28]. NMR spectra were recorded on Bruker Avance 300, Bruker Avance 500 and Bruker Avance 700 spectrometers. The chemical shifts are expressed in δ (ppm) and the coupling constants (J) in Hertz (Hz). Unequivocal ^1H assignments were made using 2D COSY ($^1\text{H}/^1\text{H}$), while ^{13}C assignments were made based on 2D HSQC ($^1\text{H}/^{13}\text{C}$) and HMBC experiments. The mass spectra were performed on Micromass Q-ToF (Micromass, Manchester, UK), operating in the positive ion mode. The UV-Vis spectra were recorded on Nicolet Evolution 100 spectrophotometer using CH_2Cl_2 as the solvent. FT-IR spectra were recorded on a Thermo Scientific Nicolet iS50 FTIR spectrophotometer. Melting points were measured using BUCHI M-560/565 Melting apparatus. Single Crystal XRD data were collected using a Bruker Apex II diffractometer. All diffraction measurements were performed at 273 K using graphite monochromated Mo-K α radiation ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$). All absorption corrections were performed by the SADABS program [29]. SHELXL software package was used for phase determination and structure refinement [30]. The final geometrical calculations and molecular drawings were carried out with the Mercury program [31] and ORTEP-3 for Windows [32]. All calculations were carried out using the WinGX software package [33]. The crystallographic data measurements and refinement

details are listed in Table 2. The most important bond distances, bond angles and dihedral angles are displayed in Table (supporting information). CCDC 2113548 contains the supplementary crystallographic data for this paper. These data can be obtained free of charge via <http://www.ccdc.cam.ac.uk/conts/retrieving.html>. Hirshfeld surface (HS), 2D fingerprint plots were calculated with Crystal Explorer17 [34,35].

2.2. General method of synthesis of dipyrromethanes

In a round bottom flask, a mixture of ethyl 1,2-dimethyl-1H-pyrrole-3-carboxylate (2 mmol), aromatic aldehyde derivatives (1mmol) and I_2 (10 % mol) were dissolved in CH_2Cl_2 (20 mL). The reaction mixture was stirred at room temperature overnight, after the completion of the reaction (TLC) the mixture was treated with 5% $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ (20 mL), then extracted with CH_2Cl_2 ($3 \times 10 \text{ mL}$). The combined organic layer was washed with water (10 mL) and dried over anhydrous sodium sulfate. The solvent was then evaporated under reduced pressure. The solid product was recrystallized from ethanol.

2.2.1. Diethyl 5,5'-(phenylmethylene) bis (1,2-dimethyl-1H-pyrrole-3-carboxylate) (2a)

The product was obtained according to the general procedure, as white solid (66%), mp.: 181–183 °C. UV-Vis (CH_2Cl_2 , λ (nm)): 229, 259. IR ν (cm^{-1}) 2983, 1433, 1375, 1692, 1222. ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ = 7.29–7.34 (m, 3H, ArH), 7.13 (d, 2H, $J = 8 \text{ Hz}$, ArH), 5.88 (s, 2H, $\text{H}^4\text{-Py}$), 5.15 (s, 1H, H-meso), 4.21 (q, 4H, $J = 7.1 \text{ Hz}$, 2(O- CH_2)), 3.27 (s, 6H, $\text{CH}_3\text{-N-Py}$), 2.51 (s, 6H, 2 $\text{CH}_3\text{-Py}$), 1.29 (t, 6H, $J = 7.1 \text{ Hz}$, 2(CH_3 ester)) ppm. ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) δ 165.70, 139.73, 136.60, 131.94, 128.77, 128.74, 127.15, 110.93, 109.97, 59.28, 42.24, 30.66, 14.56, 11.48 ppm. MS (EI, 70 eV): m/z (%) 445.4 (100, $[\text{M} + \text{Na}]^+$), 377.3 (51), 256.2 (10).

2.2.2. Diethyl 5,5'-(4-Chlorophenyl) methylene) bis (1,2-dimethyl-1H-pyrrole-3-carboxylate) (2b)

The product was obtained according to the general procedure, as white solid (51%), mp.: 210 °C. UV-Vis (CH_2Cl_2 , λ (nm)): 228, 258. IR ν (cm^{-1}) 2979, 1488, 1374, 1689, 1222. ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ = 7.30 (d, 2H, $J = 8.4 \text{ Hz}$, ArH), 7.06 (d, 2H, $J = 8.5 \text{ Hz}$, ArH), 5.85 (s, 2H, $\text{H}^4\text{-Py}$), 5.13 (s, 1H, H-meso), 4.21 (q, 4H, $J = 7.0 \text{ Hz}$, 2(O- CH_2)), 3.26 (s, 6H, 2($\text{CH}_3\text{-N-Py}$)), 2.51 (s, 6H, 2($\text{CH}_3\text{-Py}$)), 1.30 (t, 6H, $J = 7.1 \text{ Hz}$, 2 (CH_3 ester)) ppm. ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) δ 165.57, 138.36, 136.76, 133.01, 131.39, 130.11, 128.94, 111.09, 110.09, 59.32, 41.62, 30.63, 14.54, 11.44 ppm. MS (EI, 70 eV): m/z (%) 479.4 (100, $[\text{M} + \text{Na}]^+$), 411.3 (34), 338.5 (7), 290.2 (4).

2.2.3. Diethyl 5,5'-(4-nitrophenyl) methylene) bis (1,2-dimethyl-1H-pyrrole-3-carboxylate) (2c)

The product was obtained according to the general procedure, as white crystals (96%), mp.: 199–202 °C. UV-Vis (CH_2Cl_2 , λ (nm)): 229, 260. IR ν (cm^{-1}) 2982, 2359, 1690, 1518, 1412, 1347, 1219. ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ = 8.20 (d, 2H, $J = 8.7 \text{ Hz}$, ArH), 7.32 (d, 2H, $J = 8.7 \text{ Hz}$, ArH), 5.85 (s, 2H, $\text{H}^4\text{-Py}$), 5.29 (s, 1H, H-meso), 4.22 (q, 4H, $J = 7.1 \text{ Hz}$, 2(O- CH_2)), 3.28 (s, 6H, $\text{CH}_3\text{-N-Py}$), 2.53 (s, 6H, 2($\text{CH}_3\text{-Py}$)), 1.30 (t, 6H, $J = 7.1 \text{ Hz}$, 2(CH_3 ester)) ppm. ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) δ 165.40, 147.32, 147.26, 137.10, 130.29, 129.69, 124.05, 111.37, 110.47, 59.43, 42.00, 30.68, 14.53, 11.45 ppm. MS (EI, 70 eV): m/z (%) 490.4 (100, $[\text{M} + \text{Na}]^+$), 422.3 (29).

2.2.4. Diethyl 5,5'-(4-(dimethylamino)phenyl)methylene) bis (1,2-dimethyl-1H-pyrrole-3-carboxylate) (2d)

The product was obtained according to the general procedure, as purple solid, (21%), mp.: 172 °C. UV-Vis (CH_2Cl_2 , λ (nm)): 230, 265. IR ν (cm^{-1}) 2986, 2904, 1687, 1523, 1476, 1373, 1221. ^1H NMR

Table 1
Synthesized *meso*-substituted dipyrromethanes **2a-j**.

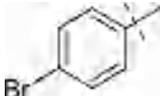
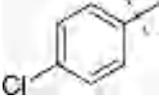
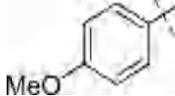
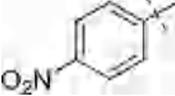
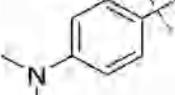
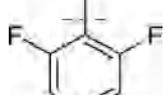
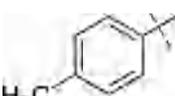
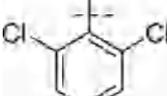
Compound	Ar	Yield (%)	Compound	Ar	Yield (%)
2a		66	2f		98
2b		51	2g		73
2c		96	2h		44
2d		21	2i		68
2e		93	2j		87

Table 2
Crystallographic data and details of the structure refinement of **2c**.

Formula	C ₂₅ H ₂₉ N ₃ O ₆
Formula weight (g mol ⁻¹)	467.51
Crystal system	Monoclinic
Space group	P2 ₁ /c
a(Å)	10.9042 (8)
b(Å)	10.4211 (7)
c(Å)	20.7165 (16)
α (°)	90
β (°)	99.960 (4)
γ (°)	90
V (Å ³)	2318.6 (3)
Z	4
Crystal size (mm)	0.09 × 0.05 × 0.03
Dcalc (Mg cm ⁻³)	1.339
λ (Mo Kα radiation) (Å)	0.71073
θ°	2.5 – 30.4
Reflections measured/unique	26743/6944
Observed reflections I > 2σ(I)	5060
R[F ² > 2σ(F ²)]	0.054
wR(F ²)	0.165
S	1.04
F(000)	992
CCDC deposition no.	2113548

(700 MHz, CDCl₃) δ = 6.97 (d, 2H, J = 8.5 Hz, ArH), 6.68 (d, 2H, J = 8.5 Hz, ArH), 5.89 (s, 2H, 2(H⁴-Py)), 5.05 (s, 1H, H-*meso*), 4.21 (m, 4H, 2(O-CH₂)), 3.27 (s, 6H, (CH₃-N-py)), 2.95 (s, 6H, 2(N-CH₃)), 2.51 (s, 6H, 2(CH₃-Py)), 1.29 (t, 6H, J = 7.1 Hz, 2(CH₃ ester)) ppm. ¹³C NMR (125 MHz, CDCl₃) δ 165.83, 136.44, 132.75, 129.37, 127.42, 112.74, 110.75, 109.60, 59.23, 41.31, 40.63, 30.62, 14.59, 11.47 ppm. MS (EI, 70 eV): *m/z* (%) 466.4 (100, [M + 1]⁺), 420.4 (77), 299.3 (12).

2.2.5. Diethyl 5,5'-((4-methylphenyl) methylene) bis (1,2-dimethyl-1H-pyrrole-3-carboxylate) (**2e**)

The product was obtained according to the general procedure, as white solid (93%), mp.: 198–200 °C. UV-Vis (CH₂Cl₂, λ (nm)): 228, 260. IR ν (cm⁻¹) 2979, 1691, 1452, 1374, 1222. ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ = 7.12 (d, 2H, J = 7.9 Hz, ArH), 7.00 (d, 2H, J = 8.1 Hz, ArH), 5.87 (s, 2H, 2(H⁴-Py)), 5.11 (s, 1H, (H-*meso*)),

4.21 (q, 4H, J = 7.1 Hz, 2(O-CH₂)), 3.25 (s, 6H, (CH₃-N-Py)), 2.52 (s, 6H, 2(CH₃-Py)), 2.34 (s, 3H, CH₃), 1.29 (t, 6H, J = 7.1 Hz, 2(CH₃ ester)) ppm. ¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃) δ 165.73, 136.70, 136.68, 132.53, 132.18, 129.42, 128.62, 110.88, 109.83, 59.26, 41.85, 30.64, 21.10, 14.57, 11.47 ppm. MS (EI, 70 eV): *m/z* (%) 459 (100, [M + Na]⁺), 391.3 (56), 270.2 (16), 435 (12).

2.2.6. Diethyl 5,5'-((4-bromophenyl) methylene) bis (1,2-dimethyl-1H-pyrrole-3-carboxylate) (**2f**)

The product was obtained according to the general procedure, as white crystals (98%); mp.: 220–223 °C. UV-Vis (CH₂Cl₂, λ (nm)): 229, 258. IR ν (cm⁻¹) 2978, 1690, 1486, 1374, 1223. ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ = 7.45 (d, 2H, J = 8.4 Hz, ArH), 7.01 (d, 2H, J = 8.4 Hz, ArH), 5.86 (s, 2H, 2(H⁴-Py)), 5.11 (s, 1H, H-*meso*), 4.23 (q, 4H, J = 7.1 Hz, 2(O-CH₂)), 3.26 (s, 6H, 2(CH₃-N-Py)), 2.51 (s, 6H, 2(CH₃Py)), 1.30 (t, 6H, J = 7.1 Hz, 2(CH₃ ester)) ppm. ¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃) δ 165.59, 138.89, 136.79, 131.90, 131.30, 130.50, 121.14, 111.06, 110.09, 59.35, 41.68, 30.66, 14.56, 11.46 ppm. MS (EI, 70 eV): *m/z* (%) 523.3 (100, [M + Na]⁺), 455.3 (47), 336.2 (14).

2.2.7. Diethyl 5,5'-((4-methoxyphenyl) methylene) bis (1,2-dimethyl-1H-pyrrole-3-carboxylate) (**2g**)

The product was obtained according to the general procedure, as white solid (73%) mp.: 178–179 °C. UV-Vis (CH₂Cl₂, λ (nm)): 229, 265. IR ν (cm⁻¹) 2978, 2942, 1696, 1466, 1371, 1226. ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ = 7.03 (d, 2H, J = 8.7 Hz, ArH), 6.85 (d, 2H, J = 8.7 Hz, ArH), 5.87 (s, 2H, 2(H⁴-Py)), 5.09 (s, 1H, H-*meso*), 4.21 (q, 4H, J = 7.1 Hz, 2(O-CH₂)), 3.81 (s, 3H, 4-OCH₃), 3.26 (s, 6H, 2(CH₃-N-Py)), 2.51 (s, 6H, 2(CH₃Py)), 1.29 (t, 6H, J = 7.1 Hz, 2(CH₃ ester)) ppm. ¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃) δ 165.72, 158.61, 136.57, 132.30, 131.76, 129.74, 114.08, 110.87, 109.78, 59.27, 55.28, 41.41, 30.63, 14.57, 11.47. MS (EI, 70 eV): *m/z* (%) 475.4 (100, [M + Na]⁺), 407.4 (37), 286.2 (10).

2.2.8. Diethyl 5,5'-((thiophen-3-ylmethylene) bis (1,2-dimethyl-1H-pyrrole-3-carboxylate) (**2h**)

The product was obtained according to the general procedure, as white crystal (44%) mp.: 144–146 °C. UV-Vis (CH₂Cl₂, λ (nm)): 229. IR ν (cm⁻¹) 2983, 2903, 1685, 1431, 1370, 1219. ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ = 7.30 (dd, 1H, J = 5.0, 3.0 Hz, (H⁵-thio)), 6.93

(dd, 1H, $J = 5.0, 1.3$ Hz, (H^4 -thio)), 6.84–6.82 (m, 1H, (H^2 -thio)), 5.95 (s, 2H, (H^4 -Py)), 5.25 (s, 1H, (H -*meso*)), 4.22 (q, 4H, $J = 7.1$ Hz, 2(O-CH₂)), 3.29 (s, 6H, 2(CH₃-N-Py)), 2.52 (s, 5H, 2(CH₃ Py)), 1.30 (t, 6H, $J = 7.1$ Hz, 2(CH₃ ester)). ¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃) δ 165.69, 140.78, 136.57, 131.70, 128.04, 126.05, 122.88, 110.93, 109.34, 59.30, 37.51, 30.59, 14.56, 11.47 ppm. MS (EI, 70 eV): m/z (%) 451.3 (100, [M + Na]⁺), 383.3 (46), 262.2 (7).

2.2.9. Diethyl 5,5'-((2,6-difluorophenyl)methylene) bis(1,2-dimethyl-1H-pyrrole-3-carboxylate) (2i)

The product was obtained according to the general procedure, as white crystals (68%) mp.: 204–206 °C. UV-Vis (CH₂Cl₂, λ (nm)): 229, 258. IR ν (cm⁻¹) 2981, 2905, 1687, 1455, 1375, 1223. ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) $\delta = 7.24$ – 7.29 (m, 1H, ArH), 6.91 (t, 2H, $J = 8.6$ Hz, ArH), 6.16 (s, 2H, H^4 -Py), 5.53 (s, 1H, H -*meso*), 4.22 (q, 4H, $J = 7.1$ Hz, 2(O-CH₂)), 3.29 (s, 6H, 2(CH₃-N-Py)), 2.51 (s, 6H, 2(CH₃ Py)), 1.30 (t, 6H, $J = 7.1$ Hz, 2(CH₃ ester)). ¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃) δ 165.63, 159.40, 136.39, 129.02, 116.16, 112.36, 112.06, 111.10, 109.72, 59.31, 31.33, 30.46, 14.55, 11.51 ppm. MS (EI, 70 eV): m/z (%) 481.4 (100, [M + Na]⁺), 413.3 (46), 292.2 (8).

2.2.10. Diethyl 5,5'-((2,6-dichlorophenyl)methylene)bis(1,2-dimethyl-1H-pyrrole-3-carboxylate) (2j)

The product was obtained according to the general procedure, as white crystals (87%) mp.: 191–192 °C. UV-Vis (CH₂Cl₂, λ (nm)): 229, 258. IR ν (cm⁻¹) 2983, 1686, 1467, 1375, 1225. ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) $\delta = 7.33$ (d, 2H, $J = 7.9$ Hz, ArH), 7.21–7.15 (m, 1H, ArH), 6.09 (s, 2H, H^4 -Py), 5.92 (s, 1H, H -*meso*), 4.21 (q, 4H, $J = 7.1$ Hz, 2(O-CH₂)), 3.26 (s, 6H, 2(CH₃-N-Py)), 2.52 (s, 6H, 2(CH₃ Py)), 1.30 (t, 6H, $J = 7.1$ Hz, 2(CH₃ ester)) ppm. ¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃) δ 165.72, 136.05, 135.12, 129.91, 128.79, 128.73, 111.23, 110.67, 59.30, 39.20, 30.61, 14.56, 11.56 ppm. MS (EI, 70 eV): m/z (%) 513.3 (100, [M + Na]⁺), 445.3 (34), 324.2 (12).

2.3. Computational methods

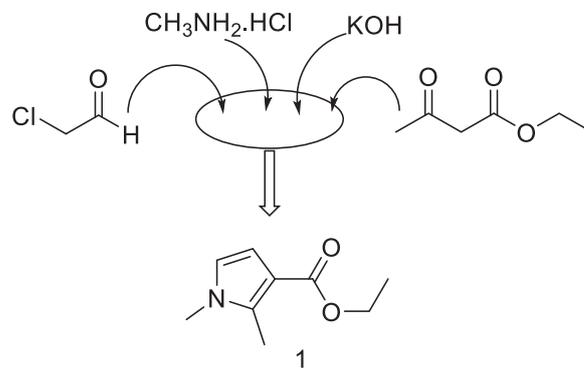
Structure geometry at the ground state for compound **2c** was optimized using the DFT. The initial geometrical parameters were taken directly from the X-ray diffraction experimental results. All calculations were carried out with the exchange-correlation functional B3LYP [36]. The 6-31G(d,p) basis set was used for all atoms [37]. The Gaussian 09 version E.01 suite of programs [38] and GaussView software (version 5.0.9) [39] were used for the visualization. Harmonic frequency analysis was conducted to guarantee that the optimized conformations are local minima (no imaginary frequency). To elucidate the UV visible absorption, a Time-Dependent method (TD-DFT) [40] calculation, in gas-phase with the same functional and basis set, was performed. For this calculation, 100 singlet states were considered.

3. Results and discussion

3.1. Chemistry

The dipyrromethanes **2a-j** were prepared in two steps according to Scheme 1 and 2. The synthesis of the starting material ethyl 1,2-dimethyl-1H-pyrrole-3-carboxylate **1** was performed by adapting the method reported in the literature [28]. In this procedure, chloroacetaldehyde, ethyl acetoacetate and methylamine hydrochloride were condensed in a one-pot reaction in the presence of KOH in water at room temperature. The pure product **1** was isolated by distillation in good yield and fully characterized by ¹H NMR and ¹³C NMR spectroscopy.

The choice of ethyl 1,2-dimethyl-1H-pyrrole-3-carboxylate **1** has been based on recent literature, where similar furan, thiophene



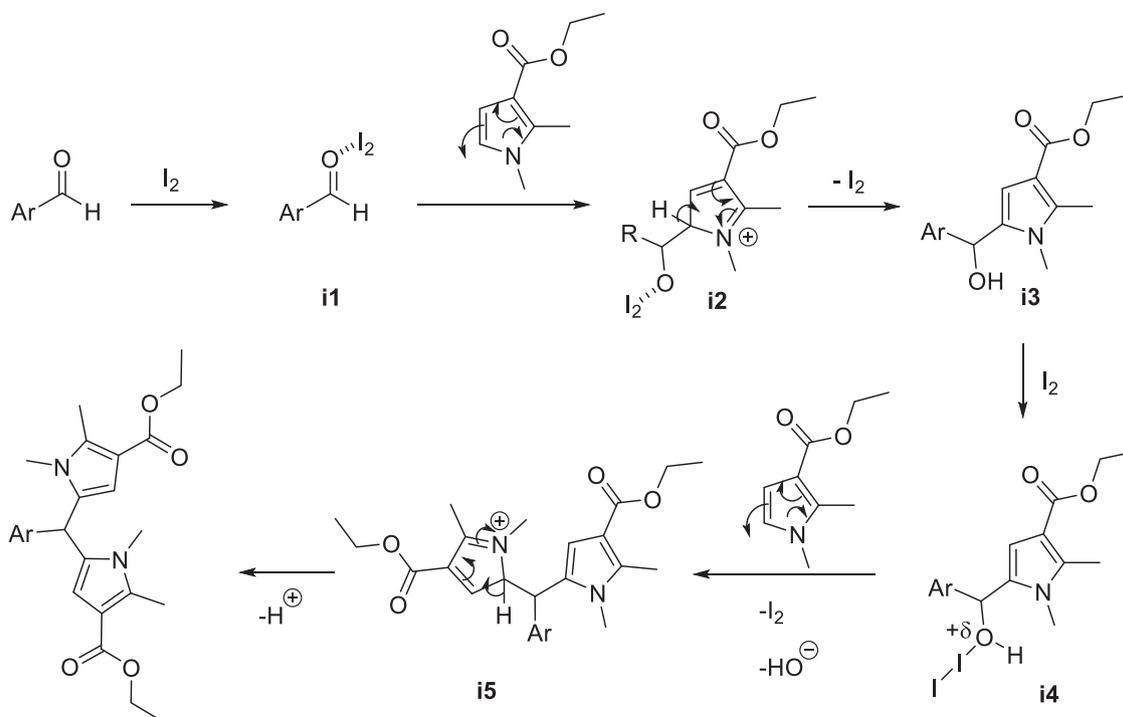
Scheme 1. Synthesis of ethyl 1,2-dimethyl-1H-pyrrole-3-carboxylate **1**.

and pyrrole derivatives reacted quickly via double Friedel-Crafts reaction to afford bis(heteroaryl)alkane derivatives [9]. Following the same method, we conducted a preliminary exploratory study. A mixture of 2 equivalents of pyrrole, 1 equivalent of benzaldehyde and 10% of molecular iodine was stirred at room temperature using dichloromethane as a solvent for 24 h. The dipyrromethane **2a** was successfully obtained with a 66% yield. The reaction mechanism is proposed according to the literature [41,42]: The carbonyl group of the aromatic aldehyde is activated by iodine mild Lewis acidity to give the intermediate **i1**. The addition of the first pyrrole molecule to the activated aldehyde complex affords second intermediate **i2** which undergoes rearomatization to form 5-benzylated pyrrole **i3**. The activation of this alcohol by iodine molecule forms a halogen bond between the oxygen of benzyl alcohol and molecular iodine and gives an intermediate species **i4** as shown in scheme 2, which is stabilized by the resonance effect (+M effect) of the phenyl rings attached to the nearby secondary carbon center. In the presence of a second strong π -nucleophile pyrrole molecule, an electrophilic substitution reaction takes place at the C-5 position of the pyrrole ring to form an intermediate species **i5** with the elimination of water, which undergoes rearomatization to form the corresponding dipyrromethane **2** and regeneration of molecular iodine to complete the catalytic cycle.

To further extend the utility of this reaction, the reactivity of other aromatic aldehydes was explored using the same procedure. Ten new functionalized dipyrromethanes were successfully prepared in yields ranging from 21 to 98%. All new compounds showed analytical and spectroscopic data in good agreement with their structures (see Supporting information). We note that the obtaining of dipyrromethane was observed with weak yield when *N,N*-dimethylaminobenzaldehyde was used. With these new dipyrromethanes in hand, we investigated their structural discussion.

3.2. Mass and NMR spectroscopy analysis

TOF-MS-ES⁺ data of compound **2c** indicated a molecular formula of [C₂₅H₂₉N₃O₆ + Na]. This molecular formula agrees with the structure of a nitrobenzyl linked to two molecules of ethyl 1,2-dimethyl-1H-pyrrole-3-carboxylate. ¹H and ¹³C NMR spectra of the synthesized dipyrromethanes confirmed the structure of compounds (**2a-j**). Detailed NMR studies elucidate the structure of compound **2c**. The ¹H and ¹³C NMR assignments were made based on high-field one and two-dimensional methods (COSY, HMBC and HSQC). In the ¹H-NMR spectrum of compound **2c** (see supporting information, Figure S.1), the two separated aromatic doublets ($J = 8.7$ Hz) at 8.21 ppm and 7.33 ppm are attributed to H₃' and H₂', with H₃' more downfield due to the adjacent Nitro group. Furthermore, in the contour plot of the COSY spectrum, the off-diagonal peaks confirm the connectivity between the two protons.



Scheme 2. Synthesis and mechanism of formation of *meso*-substituted dipyrromethanes **2a-j**.

Table 3
Hydrogen-bond geometry (Å, °) of **2c**.

D-H...A	D-H	H...A	D...A	D-H...A
C21-H21A...O5	0.96	2.37	3.063 (2)	129 intra
C13-H13A...O3	0.96	2.40	3.091 (2)	129 intra
C12-H12B...O3 ⁱ	0.96	2.58	3.483 (2)	156
C13-H13C...O4 ⁱ	0.96	2.62	3.579 (2)	172
C15-H15B...O2 ⁱⁱ	0.97	2.55	3.304 (2)	134
C2-H2...Cg2 ⁱⁱⁱ	0.93	2.73	3.444 (17)	135

Symmetry codes: (i) $-x + 2, y + 1/2, -z + 1/2$; (ii) $x + 1, y, z$; (iii) $-x + 1, y - 1/2, -z + 1/2$.

Cg2: centroid of the C20–N3 ring.

Assignments of their corresponding carbons C_3' and C_2' have been carried out with the help of HSQC NMR spectra and were confirmed by HMBC. This later, shows that the two carbons correlate with H_3' and H_2' . The carbon resonating at 124.09 ppm is assigned as C_3' and the downfield carbon corresponds to C_2' carbon at 129.69 ppm. The HMBC spectrum shows long-range correlations between H_4 proton ($\delta = 5.85$ ppm) and C_2 (137.08 ppm), C_3 (111.37 ppm) and C_5 (130.29 ppm) carbons. Also, long-rang correlations between *meso* proton ($\delta = 5.27$ ppm) and three carbons resonances were observed. Examining, the structure of compound **2c**, we can identify the resonance corresponding to C_4 and two quaternary carbons C_1' (147.26 ppm) and C_5 (130.29 ppm). The two quaternary carbons resonating at 165.41 ppm corresponds to the ester groups. The structures of the other dipyrromethanes derivatives **2a**, **2b**, **2e-j** were established by analogy and by comparison of their 1H , ^{13}C and 2D NMR spectra with those of **2c** (Figure S1).

3.3. Crystallographic analysis

Suitable single crystals for **2c** crystal structure determination were obtained by slow evaporation of its ethanol solution. The structure determination verified the proposed structure (Fig. 2, Tables 2 and 3). Compound **2c** was crystallized in the monoclinic crystal system, space group P21/c (Table 2). The molecule **2c** con-

sists of a nitrobenzyl linked to two ethyl 1,2-dimethyl-1*H*-pyrrole-3-carboxylate at C7 atom. Torsion angles around the C7 atom for (**2c**) are [C4-C7-C8 = 110.45(12)°; C4-C7-C17 112.75(12)°; C8-C7-C17 = 110.45(12)°], giving the molecule an approximate overall Y-shape. The dihedral angles between the benzene and two pyrrole rings are 79.84° and 86.33°. In the pyrrole ring, the two N-C bond length [N2-C8 = 1.393(19) Å and N2-C9 = 1.364(19) Å] are slightly different. Other bond lengths and angles of **2c** exhibit no unusual features. The single-crystal structure analysis revealed that C15, C12 and C13 atoms act as donors and the crystal structure is supported by C-H...O intermolecular hydrogen bonds propagating in (010) which generate R²2(9) loops. Also, many C-H... π interactions are observed along the b axis, with all the pyrrole rings that acting as acceptors. However, no aromatic π - π stacking interactions were observed (shortest centroid-centroid separation > 4.4Å°). The combination of these different intermolecular interactions gives a three-dimensional lattice of crystal **2c**.

3.4. Hirshfeld analysis

3D Hirshfeld surface and a 2D fingerprint plot were created using CrystalExplorer 17 [34,35], to give insights on the important intermolecular interactions in the crystal of **2c**. Hirshfeld surface of **2c** (HS) was mapped using the standard distance parameters d_e , d_i , d_{norm} , shape index, curvedness and electrostatic potential, where d_e corresponds to the distance between any surface point and the nearest nucleus outside the surface and d_i is the distance from any surface point to the nearest nucleus internal to the surface, while the normalized contact distance d_{norm} is determined using d_e , d_i and van der Waals radii of the atoms (r^{vdw}) as follows [43].

$$d_{norm} = \frac{d_i - r_i^{vdw}}{r_i^{vdw}} + \frac{d_e - r_e^{vdw}}{r_e^{vdw}}$$

The red-colored plots observed in the Hirshfeld surface signifies a negative d_{norm} value and a close intermolecular interaction. The blue area indicates a positive d_{norm} value and long intermolecular interaction. The white-colored plots implies a zero d_{norm}

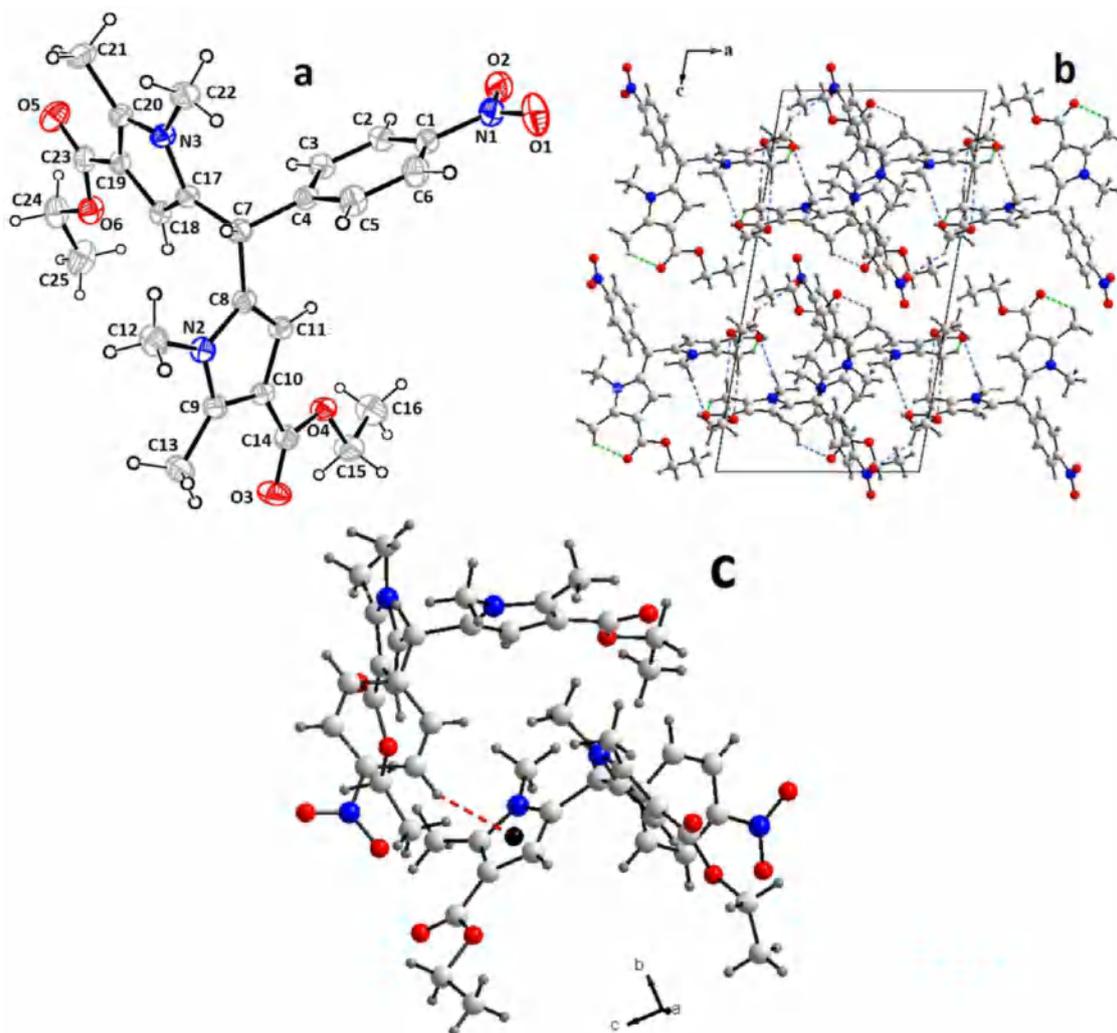


Fig. 2. Ortep plots of the molecular structure, hydrogen bonding interactions, C-H... π interactions and crystal packing of **2c**. (a) The molecular structure of **2c** shows the atom numbering scheme. Displacement ellipsoids are drawn at 50% probability level. (b) Supramolecular bi-dimensional arrangement of **2c**. Dotted lines in blue and green represent the intermolecular and intramolecular C-H...O hydrogen bond, respectively. (c) Crystal structure highlighted the C-H... π interactions.

Table 4
Surface property information in Hirshfeld for **2c**.

Mode	Minimum interaction	Mean interaction	Maximum interaction
dnorm	-0.174	0.467	1.200
di	0.990	1.620	2.545
de	0.992	1.635	2.510
Shape index	-0.995	0.216	0.999
Curvedness	-3.861	-0.932	0.276
Electrostatic potential	-0.063	0.002	0.057

value (Fig. 3). The d_{norm} value was ranging from -0.174 to 1.200 Å and the shape index was between -0.995 and 0.999 Å. Similarly, curvedness was ranging from -3.861 to 0.276 Å. The data of maximum and minimum and mean values of the 3D surfaces are reported (Table 4).

The HS of molecule **2c** is illustrated in (Fig. 3), showing a surface that has been mapped with a term of globularity of 0.651 (asphericity: 0.029), indicating that the molecular surface was more structured than a sphere.

The 2D fingerprint plot shows close contact between all the elements in the molecule, revealing different types of intermolecular interactions between atoms. (Fig. 4). illustrates the fingerprint plot of **2c** which discloses the molecular surface percentage generated by each type of interaction.

Hirshfeld surface analysis revealed that the first important contribution for the crystal packing was from H...H contacts, i.e. 52.8% and was visible as widely scattered green spots in the 2D plot (Fig. 4).

(Fig. 3) shows that the bright-red points on the Hirshfeld surface projected over d_{norm} , with labels, C13-H13C, C12-H12C and C15-H15B, indicate donor groups for hydrogen bonding C-H...O. These bonds were matched for the H...O/O...H contacts, which made up 25.4% of the total molecular surface, with pairs of adjacent peaks having almost the same length near $d_e + d_i = 2.8$ Å (Fig. 4), which clearly indicates the significance of intermolecular hydrogen bonds associated with the crystallographic data in the molecular packing.

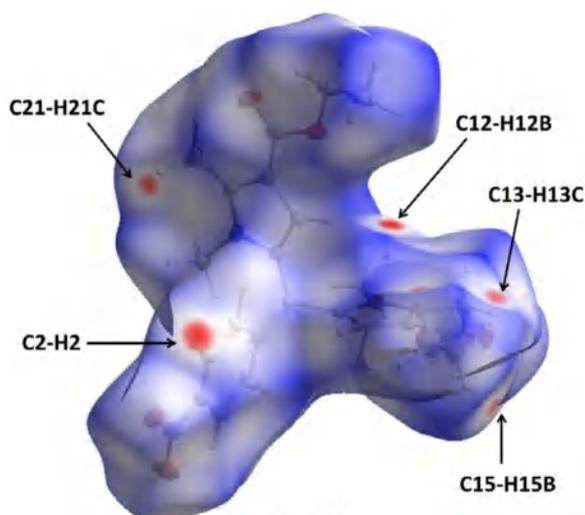


Fig. 3. Hirshfeld surface for 2c.

The H...C/C...H contacts were also present, i.e. 14.6% reflecting that there was C-H... π interaction, where the donor group (C2-H2) contributed in the interaction and depicted as an intense red spot in the HS map (Fig. 3).

There is no contribution from C...C contacts, i.e. 0.0%, as a result of the absence of π - π stacking interactions. Finally, the other contributions in the surface were indicated in (Fig. 4).

3.5. Computational findings analysis

3.5.1. Optimized structures

The geometric parameters of compound **2c** were calculated in the vacuum at the DFT/B3LYP level of theory. Theoretical values for the C1-N1, C1-C2, N2-C8 and N2-C9 are 1.471, 1.393, 1.396 and 1.374, respectively. In addition, the theoretical bond angles for C8-N2-C9, C17-N3-C20, C4-C7-C8 and C4-C7-C17 were 109.82, 109.85, 110.03 and 113.20°, respectively. The calculated bond lengths and angles are comparable to the corresponding experimental values and other reported related compounds [44] with a slight deviation

of 0.01-0.001 Å for bond lengths and of 0.05-2° for bond angles (see supporting information, Table S.1).

3.5.2. UV-Visible spectroscopy

UV-vis spectra of the dipyrromethane derivatives **2a-j** were obtained from ethanol solution. They showed an absorbance band, compared to the absorbance of dichloromethane, in the range of 228-231 nm, 258-265 nm and 326 nm for compound **2c**. The transitions nature in the UV-Visible spectrum has been studied by TD-DFT. Experimental and theoretical UV-Visible spectra were compared (Fig. 5). The absorption wavelengths calculation of compound **2c** shows three absorption bands at 213, 261 and 438 nm with oscillator strengths 0.19, 0.34 and 0.02, respectively. These calculated absorption bands were superimposed onto the experimental absorption ones. The orbitals analysis shows that the occupied orbitals HOMO, HOMO-2, HOMO-6 and HOMO-7 have a π orbital character. However, the unoccupied orbitals LUMO, LUMO + 2 and LUMO + 3 have a π^* orbital character (Fig. 5). For compound **2c**, the band at 213 nm is essentially associated with the transition from HOMO-2 to LUMO + 2 (27.38%) and transition from HOMO-2 to LUMO + 3 (50%). On the other hand, the 261 nm band is mainly related to two transitions; from HOMO-6 to LUMO (79.38%) and from HOMO-7 to LUMO (14.58%). The band at 438 nm is attributed to HOMO \rightarrow LUMO (99.44%) transition (Table 5). Thus, all bands can be reasonably ascribed to a $\pi \rightarrow \pi^*$ charge transfer transition.

3.5.3. Vibrational analysis

The most relevant experimental vibrational wavenumbers observed in the IR spectrum of compound **2c** were compared to those calculated at the DFT-B3LYP level (Table 6, Fig. 6).

The aromatic ν (C-H) stretching vibrations of **2c** are observed as very weak bands in the range [3110-3035] cm^{-1} and were calculated at [3291-3187] cm^{-1} . The weak bands occurring in the range [3003-2877] cm^{-1} are assigned to aliphatic hydrocarbon groups stretching vibrations ν (CH₃/CH₂/CH) and were calculated at [3060-2988] cm^{-1} . The distinctive band attributable to ν (C=O) stretching vibrations is observed at 1690 cm^{-1} and was calculated at 1774 cm^{-1} . The band observed at 1219 cm^{-1} was attributed to ν (C-O) symmetric, this band was calculated at 1264 cm^{-1} . The two strong bands observed at 1519 and 1347 cm^{-1} are attributed to ν (NO₂) asymmetric and ν (NO₂) symmetric stretching vibrations

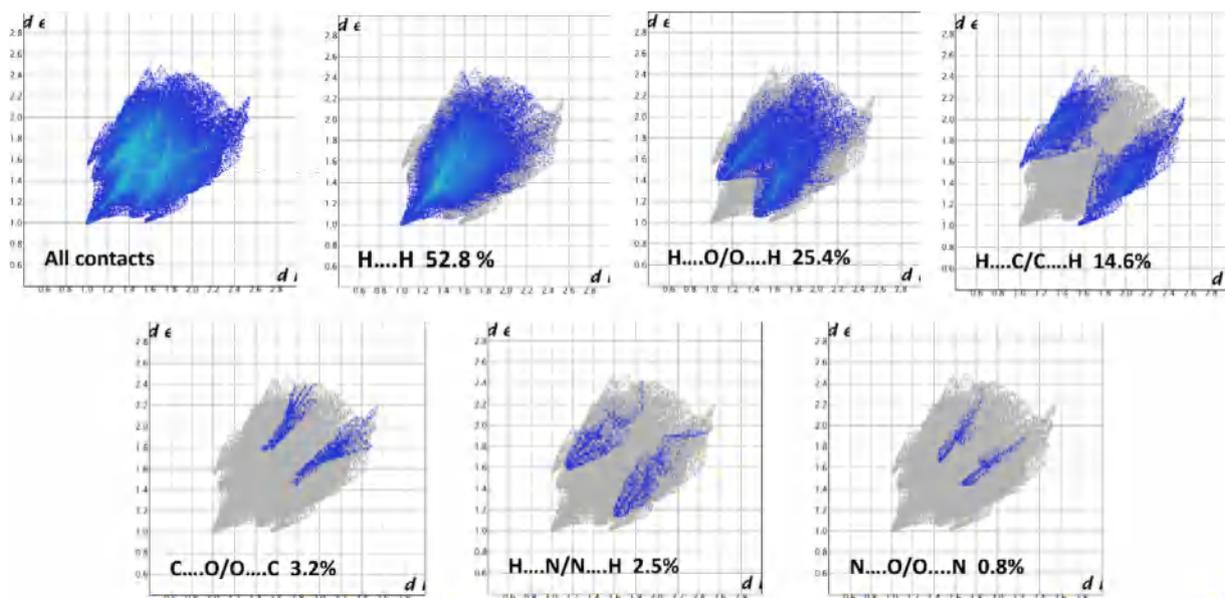


Fig. 4. 2-D fingerprint plot of different surface contributions of 2c.

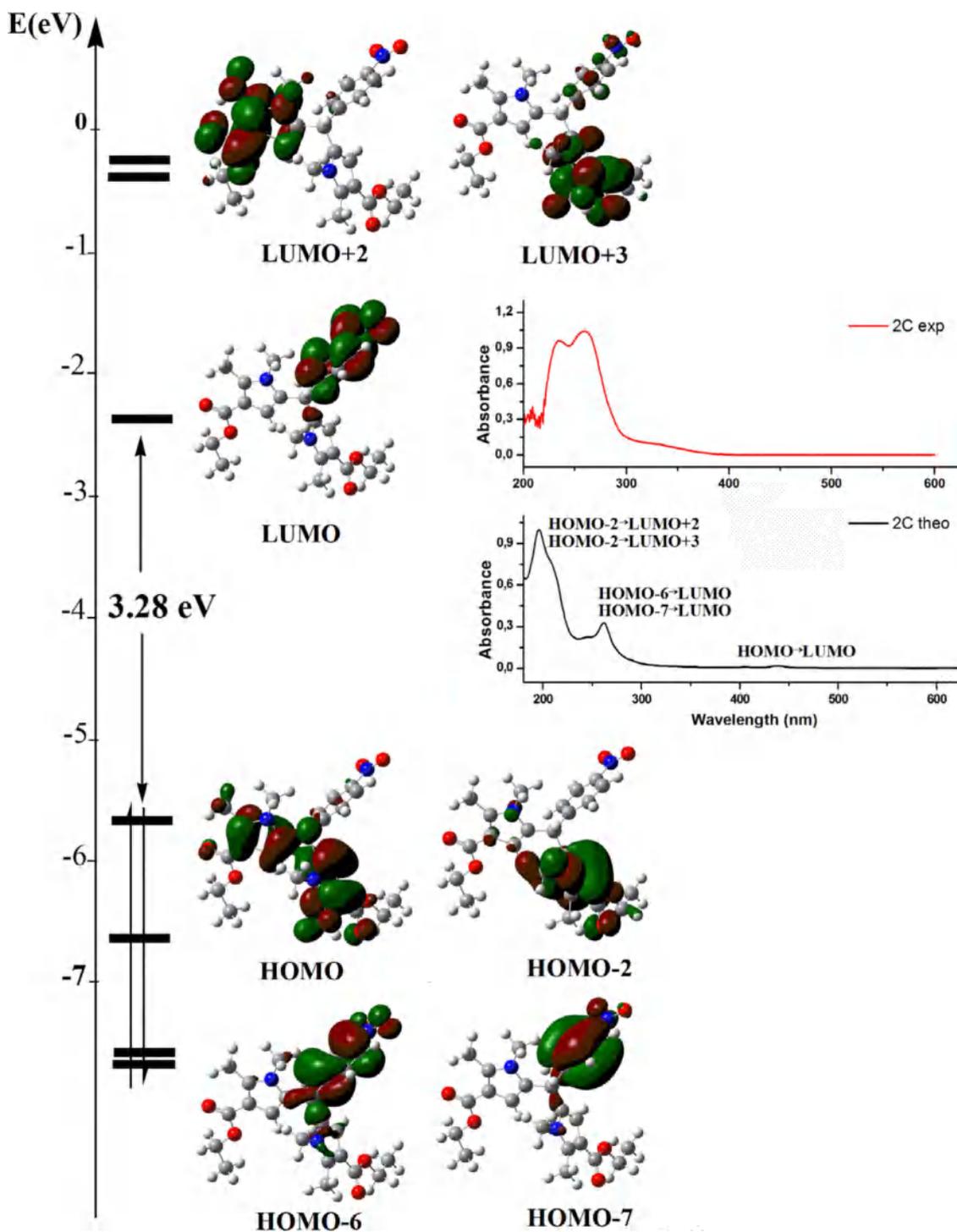


Fig. 5. The selected molecular orbital energy level diagram and contour surfaces of frontier molecular orbitals most implicated in the computed excitations of UV-Vis spectra with the overlapped experimental and calculated electronic spectra.

Table 5
Experimental and calculated UV-Vis absorption bands of **2c**.

	λ_{exp}	λ_{cal}	E(eV)	Oscillator strength	Main contribution (%)	Transition
Band I	231	213	5.79	0.19	HOMO-2 \rightarrow LUMO + 2 (27.38%) HOMO-2 \rightarrow LUMO + 3 (50%)	$\pi \rightarrow \pi^* \pi \rightarrow \pi^*$
Band II	261	261	4.73	0.34	HOMO-6 \rightarrow LUMO (79.38%) HOMO-7 \rightarrow LUMO (14.58%)	$\pi \rightarrow \pi^* \pi \rightarrow \pi^*$
Band III	326	438	2.82	0.02	HOMO \rightarrow LUMO (99.44%)	$\pi \rightarrow \pi^*$

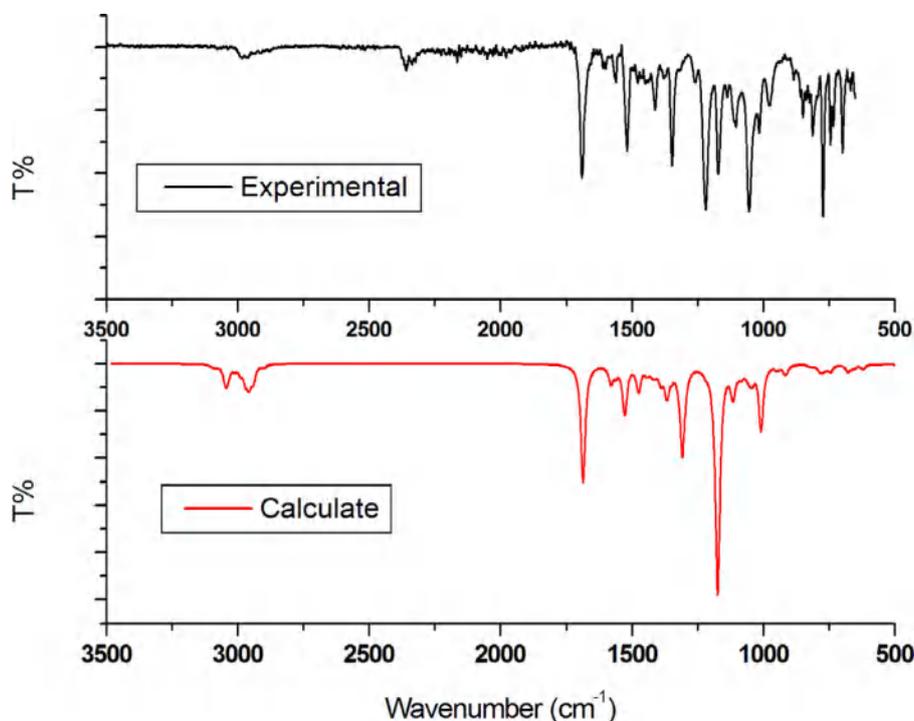


Fig. 6. Overlapped experimental and calculated infrared spectra of compound **2c**.

Table 6
Experimental and calculated vibrational wavenumbers (cm^{-1}).

Assignment	Experimental (cm^{-1})	Calculated (cm^{-1})
$\nu(\text{C-H})$ aromatic	3110-3035	3291-3187
$\nu(\text{CH}_3/\text{CH}_2/\text{CH})$ aliphatic	3003-2877	3060-2988
$\nu(\text{C}=\text{O})$	1690	1774
$\nu(\text{C}=\text{C})$ aromatic	1600-1411	1669-1455
$\nu(\text{NO}_2)$ asym	1519	1563
$\nu(\text{NO}_2)$ sym	1347	1398
$\nu(\text{C-O})$ asym	1219	1263

respectively and were calculated at 1614 and 1396 cm^{-1} . The aromatic $\nu(\text{C}=\text{C})$ stretching vibrations are observed at the ring [1600-1411] cm^{-1} and were calculated at [1669-1455] cm^{-1} .

Calculated vibrations were generally in good accordance with the experimental values.

4. Conclusion

In this study, a new series of *meso*-substituted dipyrromethanes incorporating aromatic aldehydes were synthesized based on ethyl 1,2-dimethyl-1*H*-pyrrole-3-carboxylate. The used pyrrole showed that the 5-position is highly activated. We also report the crystallographic studies combined with Hirshfeld surface analysis of one compound **2c**. The analysis indicates that this compound crystallizes in monoclinic system P21/c. The packing is dominated by C-H...O and C-H... π interactions. Also, the theoretical calculations reveal that the bond lengths, angles, UV spectra and vibrational transition of **2c** that obtained by the DFT/B3LYP level of theory, were precisely close to the experimental values.

Declaration of Competing Interest

The authors declare that they have no known competing financial interests or personal relationships that could have appeared to influence the work reported in this paper.

CRediT authorship contribution statement

Chafai Boukentoucha: Investigation, Writing – original draft, Writing – review & editing. **Ramzi Maadadi:** Visualization, Writing – original draft, Writing – review & editing. **Ali Benosmane:** Data curation, Formal analysis. **Ali Benboudiaf:** Supervision. **Cherif Behloul:** Resources. **Abdelmadjid Kherrouba:** Data curation, Formal analysis. **Abdelmalek Bouraiou:** Methodology, Writing – review & editing. **Hocine Merazig:** Resources.

Acknowledgments

The authors are grateful to DGRSDT-MESRS (Algeria), to Pr. Maria G. P. M. S. Neves, Dr. Maria A. F. Faustino, Mohammed Ed-dahmi and Dr. Nuno M. M. Moura, from the Department of Chemistry, University of Aveiro, Portugal for the reception in their laboratory and contribution in this work, to Dr. F. Chabrouk and Pr. Z. Kabouche.

Supplementary materials

Supplementary material associated with this article can be found, in the online version, at doi:[10.1016/j.molstruc.2022.132752](https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2022.132752).

References

- [1] (a) J.S. Lindsey, The Synthesis of *Meso*-Substituted Porphyrins. In: F. Montanari and L. Casella (eds) Metalloporphyrins Catalyzed Oxidations. Catalysis by Metal Complexes, Springer, Dordr. 17 (1994) 49–86. https://doi.org/10.1007/978-94-017-2247-6_2; (b) A. Jasat, D. Dolphin, Expanded porphyrins and their heterologs, Chem. Rev. 97 (1997) 2267–2340, doi:[10.1021/cr950078b](https://doi.org/10.1021/cr950078b); (c) M. Holiyachi, S.L. Shastri, B.M. Chougala, N.S. Naik, V. Pawar, L.A. Shastri, S.D. Joshi, V.A. Sunagar, Design and synthesis of new series of dipyrromethane-coumarin and porphyrin-coumarin derivatives: Excellent anticancer agents, J. Mol. Struct. 1237 (2021) 130424, doi:[10.1016/j.molstruc.2021.130424](https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2021.130424).
- [2] (a) C.-H. Lee, F. Li, K. Iwamoto, J. Dadok, A.A. Bothner-By, J.S. Lindsey, Synthetic approaches to regioisomerically pure porphyrins bearing four different *meso*-substituents, Tetrahedron 51 (1995) 11645–11672, doi:[10.1016/0040-4020\(95\)00704-C](https://doi.org/10.1016/0040-4020(95)00704-C); (b) S. Shanmugathan, C. Edwards, R.W. Boyle, Advances in modern synthetic porphyrin chemistry, Tetrahedron 8 (2000) 1025–1046, doi:[10.1016/S0040-4020\(99\)00907-2](https://doi.org/10.1016/S0040-4020(99)00907-2).

- [3] J.K. Laha, S. Dhanalekshmi, M. Taniguchi, A. Ambrose, J.S. Lindsey, A scalable synthesis of *meso*-substituted dipyrromethanes, *Org. Process Res. Dev.* 7 (2003) 799–812, doi:10.1021/op034083q.
- [4] C.M. Drain, J.T. Hupp, K.S. Suslick, M.R. Wasielewski, X.J. Chen, A perspective on four new porphyrin-based functional materials and devices, *J. Porphyr. Phthalocyanines*. 6 (2002) 243–258, doi:10.1142/S1088424602000282.
- [5] I. Okura, Overview of optical sensors using porphyrins, *J. Porphyr. Phthalocyanines*. 6 (2002) 268–270, doi:10.1142/S1088424602000300.
- [6] (a) R. Bonnett, Photosensitizers of the porphyrin and phthalocyanine series for photodynamic therapy, *Chem. Soc. Rev.* 24 (1995) 19–33, doi:10.1039/CS9952400019; (b) E.D. Sternberg, D. Dolphin, C. Brückner, Porphyrin-based photosensitizers for use in photodynamic therapy, *Tetrahedron* 54 (1998) 4151–4202, doi:10.1016/S0040-4020(98)00015-5.
- [7] S.S. Qasim, S.S. Ali, A novel method for the synthesis of *meso* substituted dipyrromethanes, *Int. J. Appl. Biol. Pharma. Tech.* 2 (2011) 301–306.
- [8] P.-A. Faugeras, B. Boëns, J. Vergnaud, P.-H. Elchinger, K. Teste, R. Zerrouki, Synthesis of *meso*-substituted dipyrromethanes using iodine-catalysis, *Tetrahedron Lett.* 51 (2010) 4630–4632, doi:10.1016/j.tetlet.2010.06.122.
- [9] J. Jaratjaroonpong, S. Tuengpanya, R. Saeng, S. Udompong, K. Srisook, Green synthesis and anti-inflammatory studies of a series of 1,1-bis(heteroaryl)alkane derivatives, *Eur. J. Med. Chem.* 83 (2014) 561–568, doi:10.1016/j.ejmech.2014.06.045.
- [10] P. Rawat, R.N. Singh, A.Ranjan P.Niranjan, N.R.F. Holguin, Evaluation of anti-tuberculosis activity and DFT study on dipyrromethane-derived hydrazone derivatives, *J. Mol. Struct.* 1149 (2017) 539–548, doi:10.1016/j.molstruc.2017.08.008.
- [11] G. Gao, I. Korobkov, S. Gambarotta, Divalent molybdenum complexes of the dipyrrolide ligand system. Isolation of a Mo2 unit with a 45° twist angle, *Inorg. Chem.* 43 (2004) 1108–1115, doi:10.1021/jc0350739.
- [12] T. Dubé, S. Conoci, S. Gambarotta, G.P.A. Yap, G. Vasapollo, Tetrametallic reduction of dinitrogen: Formation of a tetranuclear samarium dinitrogen complex, *Angew. Chemie Int. Ed.* 38 (1999) 3657–3659, doi:10.1002/(sici)1521-3773(19991216)38:244<3657::aid-anie3657>3.0.co;2-a.
- [13] (a) J.P. Nagarkatti, K.R. Ashley, Synthesis of pyridylmeso substituted dipyrromethanes, *Synthesis (Stuttg)* 1974 (1974) 186–187, doi:10.1055/s-1974-23271; (b) G. Casiraghi, M. Cornia, G. Rassa, C. Del Sante, P. Spanu, Synthesis and transformation of pyrrole C-glycoconjugates, *Tetrahedron* 48 (1992) 5619–5628, doi:10.1016/0040-4020(92)80012-5; (c) Donal F. O'Shea, Paul D. Boyle, Refined synthesis of 5-substituted dipyrromethanes, *J. Org. Chem.* 64 (1999) 1391–1396, doi:10.1021/jo982015; (d) A.H. Jackson, W. Lertwanawatana, R.K. Pandey, K.R.N. Rao, Mechanism of the acid-catalyzed rearrangement of α -free pyromethanes, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1.* (1989) 374–375, doi:10.1039/P19890000374; (e) C.-H. Lee, J.S. Lindsey, One-flask synthesis of *meso*-substituted dipyrromethanes and their application in the synthesis of trans-substituted porphyrin building blocks, *Tetrahedron* 50 (1994) 11427–11440, doi:10.1016/S0040-4020(01)89282-6; (f) S.J. Vigmond, M.C. Chang, K.M.R. Kallury, M. Thompson, Direct synthesis of arylidipyrromethanes, *Tetrahedron Lett.* 35 (1994) 2455–2458, doi:10.1016/S0040-4039(00)77142-5; (g) T.P. Wijesekera, 5-Perfluoroalkylidipyrromethanes and porphyrins derived therefrom, *Can. J. Chem.* 74 (1996) 1868–1871, doi:10.1139/v96-209.
- [14] R. Naik, P. Joshi, S.P. Kaiwar, Vakil nee, R.K. Deshpande, Facile synthesis of *meso*-substituted dipyrromethanes and porphyrins using cation exchange resins, *Tetrahedron* 59 (2003) 2207–2213, doi:10.1016/S0040-4020(03)00245-X.
- [15] A. Garrido Montalban, A.J. Herrera, J. Johannsen, J. Beck, T. Godet, M. Vretou, A.J.P. White, D.J. Williams, Synthesis and reactions of dipyrromethane-2,10-dicarboxylates, *Tetrahedron Lett.* 43 (2002) 1751–1753, doi:10.1016/S0040-4039(02)00089-8.
- [16] D. Hammel, P. Erk, B. Seliuler, et al., Synthesis and reduction of 1,4-phenylene-bridged oligoporphyrins, *Adv. Mater.* 4 (1992) 737–739, doi:10.1002/adma.19920041105.
- [17] T. Mizutani, T. Ema, T. Tomita, et al., Design and synthesis of a trifunctional chiral porphyrin with C2 symmetry as a chiral recognition host for amino acid esters, *J. Am. Chem. Soc.* 116 (1994) 4240–4250, doi:10.1021/ja00089a013.
- [18] S.J. Vigmond, K.M.R. Kallury, M. Thompson, Pyrrole copolymerization and polymer derivatization studied by x-ray photoelectron spectroscopy, *Anal. Chem.* 64 (1992) 2763–2769, doi:10.1021/ac00046a019.
- [19] H.-P. Zhu, F. Yang, J. Tang, M.-Y. He, Brønsted acidic ionic liquid 1-methylimidazolium tetrafluoroborate: a green catalyst and recyclable medium for esterification, *Green Chem.* 5 (2003) 38–39, doi:10.1039/B209248B.
- [20] H.-H. Wu, F. Yang, P. Cui, J. Tang, M.-Y. He, An efficient procedure for protection of carbonyls in Brønsted acidic ionic liquid [Hmim] BF4, *Tetrahedron Lett.* 45 (2004) 4963–4965, doi:10.1016/j.tetlet.2004.04.138.
- [21] A.H. Jackson, M. Artico, H.J. Anderson, C.E. Loader, A. Gossauer, P. Nesvadba, N. Dennis, Chemistry of Heterocyclic Compounds: Pyrroles, Part One: The Synthesis and the Physical and Chemical Aspects of the Pyrrole Ring, John Wiley & Sons, Inc., New York, USA, 1990, doi:10.1002/9780470187326.
- [22] A. Treibs, R. Wilhelm, D. Grimm, Über (Hydroxyphenyl)pyrrolmethine und verwandte Farbstoffe, *Liebigs Ann. DerChemie.* 1981 (1981) 396–401, doi:10.1002/jlac.198119810307.
- [23] J.P. Collman, R.R. Gagne, C.A. Reed, T.R. Halbert, G. Lang, W.T. Robinson, Picketfenceporphyrins. Synthetic models for oxygen binding hemoproteins, *J. Am. Chem. Soc.* 97 (1975) 1427–1439, doi:10.1021/ja00839a026.
- [24] E. Tsuchida, E. Hasegawa, T. Kanayama, Oxygenation of polymer-covalently bonded metalloporphyrins, *Macromolecules* 11 (1978) 947–955, doi:10.1021/ma60065a021.
- [25] J.S. Lindsey, H.C. Hsu, I.C. Schreiman, Synthesis of tetraphenylporphyrins under very mild conditions, *Tetrahedron Lett.* 27 (1986) 4969–4970, doi:10.1016/S0040-4039(00)85109-6.
- [26] M.M. Petit A, A. Loupy, P. Maiuairdb, Microwave irradiation in dry media: A new and easy method for synthesis of tetrapyrrolic compounds, *Synth. Commun.* 22 (1992) 1137–1142, doi:10.1080/00397919208021097.
- [27] S.J. Vigmond, K.M.R. Kallury, M. Thompson, Pyrrole copolymerization and polymer derivatization studied by x-ray photoelectron spectroscopy, *Anal. Chem.* 64 (1992) 2763–2769, doi:10.1021/ac00046a019.
- [28] E. Bisagni, J.-P. Marquet, J.D. Bourzat, J.-J. Repin, J. Andre-Louisfert, Furannes et pyrroles disubstitués en 2,3. Réaction du chloroacetaldehyde sur les β -cetoesters. Formation des furannes et pyrroles attendus et de diacyl-1,4-cyclohexadienes-1,4, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 11 (1971) 4041–4047.
- [29] NoniusCOLLECT, Nonius BV, Delft, The Netherlands, 1998.
- [30] G.M. Sheldrick, Crystal structure refinement with SHELXL, *Acta Crystallogr. Sect. C Struct. Chem.* 71 (2015) 3–8, doi:10.1107/S2053229614024218.
- [31] C.F. Macrae, P.R. Edgington, P. McCabe, E. Pidcock, G.P. Shields, R. Taylor, M. Towler, J. van de Streek, Mercury: visualization and analysis of crystal structures, *J. Appl. Crystallogr.* 39 (2006) 453–457, doi:10.1107/S002188980600731X.
- [32] L.J. Farrugia, ORTEP -3 for Windows - a version of ORTEP -III with a graphical user interface (GUI), *J. Appl. Crystallogr.* 30 (1997) 565, doi:10.1107/S0021889897003117.
- [33] L.J. Farrugia, WinGX suite for small-molecule single-crystal crystallography, *J. Appl. Crystallogr.* 32 (1999) 837–838, doi:10.1107/S0021889899006020.
- [34] S. Wolff, D. Grimwood, J. McKinnon, M. Turner, D. Jayatilaka, M. Spackman, *Crystal Exptl.* (2012).
- [35] F.L. Hirshfeld, Bonded-atom fragments for describing molecular charge densities, *Theor. Chim. Acta.* 44 (1977) 129–138, doi:10.1007/BF00549096.
- [36] A.D. Becke, A new mixing of Hartree-Fock and local density-functional theories, *J. Chem. Phys.* 98 (1993) 1372–1377, doi:10.1063/1.464304.
- [37] A.E. Reed, F. Weinhold, Natural bond orbital analysis of near-Hartree-Fock water dimer, *J. Chem. Phys.* 78 (1983) 4066–4073, doi:10.1063/1.445134.
- [38] M.J. Frisch, G.W. Trucks, H.B. Schlegel, G.E. Scuseria, M.A. Robb, J.R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, G.A. Petersson, H. Nakat-suji, X. Li, M. Caricato, A. Marenich, J. Bloino, B.G. Janesko, R. Comperts, B. Mennucci, H.P. Hratchian, J.V. Ortiz, A.F. Izmaylov, J.L. Sonnenberg, D. Williams-Young, F. Ding, F. Lipparini, F. Egidi, J. Goings, B. Peng, A. Petrone, T. Henderson, D. Ranasinghe, V.G. Zakrzewski, J. Gao, N. Rega, C. Zheng, W. Liang, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, K. Throssell, 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, J.M. Millam, M. Klene, C. Adamo, R. Cammi, J.W. Ochterski, R.L. Martin, K. Morokuma, O. Farkas, J.B. Foresman, D.J. Fox, Gaussian 09, Revision E.02, Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2016.
- [39] R. Dennington, T.A. Keith, J.M. Millam (Eds.), GaussView, Version 5.0.9, Semichem Inc., Shawnee Mission, KS, 2016.
- [40] M.E. Casida, Time-dependent density functional response theory for molecules, in: 1995, pp. 155–192. https://doi.org/10.1142/9789812830586_0005.
- [41] B. Das, N. Chowdhury, K. Damodar, Iodine-catalyzed efficient conjugate addition of pyrroles to α,β -unsaturated ketones, *Tetrahedron. Lett.* 48 (2007) 2867–2870, doi:10.1016/j.tetlet.2007.02.094.
- [42] P. Bhattacharjee, U. Bora, Molecular iodine-catalyzed selective c-3 benzylation of indoles with benzylic alcohols: a greener approach toward benzylation of indoles, *ACS Omega* 4 (2019) 11770–11776, doi:10.1021/acsomega.9b01481.
- [43] M.A. Spackman, D. Jayatilaka, Hirshfeld surface analysis, *CrystEngComm* 11 (2009) 19–32, doi:10.1039/B818330A.
- [44] R. VanLeeuwen, Key concepts in time-dependent density-functional theory, *Int. J. Mod. Phys. B.* 15 (2001) 1969–2023, doi:10.1142/S021797920100499X.