



AVIS DE SOUTENANCE DE THESE

Le Doyen de la Faculté des Sciences Dhar El Mahraz –Fès – annonce que

Mme **ELMRAYEJ Hajar**
Soutiendra : **le Samedi 16/05/2026 à 10H00**
Lieu : **FSDM – Centre Visioconférence**

Une thèse intitulée :

**Conception et développement de nouvelles entités N-hétérocycliques :
de la synthèse et caractérisation à l'étude de leurs propriétés théoriques,
électrochimiques et biologiques**

En vue d'obtenir le Doctorat

FD : Sciences et Techniques
Spécialité : Chimie Organique - Chimie Physique Appliquée

Devant le jury composé comme suit :

Nom et prénom	Etablissement	Grade	Qualité
EBN TOUHAMI Mohamed	Faculté des sciences, Kénitra	PES	Président
ZARROUK Abdelkader	Faculté des Sciences, Rabat	PES	Rapporteur
SRHIR Bousalham	École Nationale Supérieure de Chimie, Kénitra	MCH	Rapporteur
TOUIMI BENJELLOUN Adil	Faculté des Sciences Dhar EL Mahraz, Fès	PES	Rapporteur
BENTISS Fouad	Faculté des sciences, El-Jadida	PES	Examineur
HABOUBI Khadija	École nationale des sciences appliquées, Al-Hoceima	PES	Examinatrice
AKHAZZANE Mohamed	École Supérieure de Technologie, Fès	MCH	Expert
TALEB Mustapha	Faculté des Sciences Dhar EL Mahraz, Fès	PES	Directeur de thèse



Résumé :

Dans le cadre de cette recherche doctorale, nous avons entrepris la synthèse, la caractérisation multi-échelle et l'évaluation physico-chimique approfondie de trois familles d'hétérocycles azotés, à savoir les tétrazoles, les benzimidazoles et la triazolopyrimidine, dans la perspective de leur utilisation comme inhibiteurs de corrosion de l'acier doux en milieu fortement acide (HCl 1 M). Les séries tétrazolées ont été obtenues par cycloaddition 1,3-dipolaire entre des nitriles aromatiques et l'azoture de sodium ; les dérivés benzimidazolés ont été préparés par cyclocondensation oxydante entre l'*o*-phénylènediamine et des acides carboxyliques ; tandis que la triazolopyrimidine a été élaborée par cyclocondensation impliquant un noyau pyrimidinique activé. Ces protocoles synthétiques, optimisés au cours de ce travail, ont permis d'obtenir les produits ciblés avec de bons rendements et une excellente pureté chimique. Afin d'attester la validité structurale des inhibiteurs, nous avons mobilisé un ensemble complet de techniques spectroscopiques comprenant la RMN ^1H et ^{13}C , ainsi que la spectrométrie de masse haute résolution (ESI-TOF-MS). Les rapports m/z observés se sont avérés en parfaite concordance avec les masses théoriques attendues, confirmant l'intégrité des architectures moléculaires synthétisées. Sur le plan théorique, nous avons conduit une étude approfondie en recourant à la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), à l'analyse de la réactivité locale (indices de Fukui), complétée par les approches DFTB et POM (familles des tétrazoles et de la triazolopyrimidine). Ces investigations ont permis d'élucider la répartition électronique, d'identifier les sites privilégiés d'adsorption et de prédire l'ordre d'efficacité inhibitrice. Par ailleurs, nous avons réalisé des simulations dynamiques de type Monte Carlo (benzimidazoles et triazolopyrimidine), en phase gazeuse et en présence de molécules d'eau, ainsi que des simulations de dynamique moléculaire (tétrazoles), afin de mieux comprendre l'interaction métal-inhibiteur dans un environnement réaliste. L'évaluation expérimentale de l'activité anticorrosion a été menée par des méthodes électrochimiques stationnaires et transitoires. Les courbes de polarisation et les spectres d'impédance électrochimique ont révélé que l'ensemble des inhibiteurs étudiés se comportent comme des inhibiteurs de type mixte, provoquant une diminution substantielle de la densité du courant de corrosion et une augmentation marquée de la résistance de transfert de charge. Dans plusieurs cas, les efficacités inhibitrices ont excédé 95 % pour des concentrations modestes, témoignant de la pertinence des architectures moléculaires conçues. Les analyses de surface ont confirmé, pour l'ensemble des inhibiteurs étudiés, la formation d'un film protecteur réduisant significativement l'attaque corrosive. Pour les tétrazoles, l'examen combiné par AFM, MEB-EDX et la mesure de l'angle de contact a mis en évidence un film dense et homogène, associé à une diminution marquée de la rugosité (AFM) et à une réduction notable du signal en oxygène (EDX), signe d'une atténuation de l'oxydation superficielle. Pour les benzimidazoles et la triazolopyrimidine, l'étude menée par MEB-EDX a révélé une surface sensiblement moins dégradée, caractérisée par une morphologie plus régulière et la présence d'un dépôt protecteur continu, traduisant une réduction effective de l'intensité de l'attaque



corrosive, même en l'absence de mesures directes de rugosité. La remarquable convergence entre les résultats théoriques et expérimentaux nous a permis de corrélérer rigoureusement la structure moléculaire, la réactivité électronique et l'efficacité inhibitrice, démontrant l'importance de la densité électronique, de la poly-hétéroatomicité et de la délocalisation π dans le mécanisme d'adsorption. En définitive, nous avons établi que les trois familles synthétisées constituent d'excellents inhibiteurs, présentant un potentiel considérable pour des applications industrielles en milieu acide. Ce travail contribue substantiellement à la compréhension fondamentale des mécanismes d'inhibition et ouvre la voie à la conception rationnelle de nouveaux inhibiteurs, fondée sur une synergie entre synthèse organique, électrochimie, caractérisation de surface et modélisation computationnelle avancée.

Mots clés : N-hétérocycles ; synthèse organique ; corrosion ; HCl 1 M ; MEB-EDX ; AFM ; angle de contact ; DFT ; DFTB ; POM ; simulations Monte Carlo.



Design and Development of Novel N-Heterocyclic Entities: From Synthesis and Characterization to the Investigation of Their Theoretical, Electrochemical, and Biological Properties

Abstract :

Within the framework of this doctoral research, the synthesis, multi-scale characterization, and in-depth physico-chemical evaluation of three families of nitrogen-containing heterocycles namely tetrazoles, benzimidazoles, and triazolopyrimidines were undertaken with the aim of developing efficient corrosion inhibitors for mild steel in strongly acidic medium (1.0 M HCl). The tetrazole series was obtained via 1,3-dipolar cycloaddition between aromatic nitriles and sodium azide. Benzimidazole derivatives were synthesized through oxidative cyclocondensation between *o*-phenylenediamine and carboxylic acids, whereas the triazolopyrimidine scaffold was generated by cyclocondensation involving an activated pyrimidinic core. These optimized synthetic protocols afforded the target compounds in high yields and excellent chemical purity. Structural validation of the synthesized inhibitors was achieved using a comprehensive set of spectroscopic techniques, including ^1H and ^{13}C NMR spectroscopy and high-resolution mass spectrometry (ESI-TOF-MS). The experimental m/z values were in excellent agreement with the theoretical masses, thereby confirming the structural integrity of the synthesized molecular architectures. From a theoretical standpoint, an in-depth investigation based on Density Functional Theory (DFT), including local reactivity analysis through Fukui indices, was conducted and complemented by the DFTB and POM approaches for the tetrazole and triazolopyrimidine families. These studies enabled elucidation of the electronic charge distribution, identification of preferential adsorption sites, and prediction of the relative inhibition efficiency. Furthermore, Monte Carlo dynamic simulations (benzimidazoles and triazolopyrimidines), both in the gas phase and in the presence of water molecules, along with molecular dynamics simulations (tetrazoles), were performed to gain deeper insight into the metal-inhibitor interactions under realistic interfacial conditions. The experimental evaluation of anticorrosion activity was carried out using stationary and transient electrochemical techniques. Potentiodynamic polarization curves and electrochemical impedance spectroscopy revealed that all investigated inhibitors behave as mixed-type inhibitors, inducing a substantial decrease in the corrosion current density and a marked increase in the charge-transfer resistance.

In several cases, inhibition efficiencies exceeding 95% were achieved at low inhibitor concentrations, demonstrating the effectiveness of the designed molecular architectures. Surface analyses confirmed, for all investigated inhibitors, the formation of a protective adsorbed film significantly reducing corrosive attack.

For the tetrazole series, combined AFM, SEM-EDX, and contact angle measurements revealed a dense and homogeneous protective layer, associated with a pronounced decrease in surface roughness (AFM) and a significant reduction in the oxygen signal (EDX), indicative of suppressed surface oxidation.

For benzimidazoles and triazolopyrimidines, SEM-EDX analysis revealed markedly less degraded surfaces with a more regular morphology and the presence of a continuous protective deposit, reflecting an effective mitigation of corrosive attack even in the absence of direct roughness measurements.



The remarkable consistency between theoretical predictions and experimental findings enabled a rigorous correlation between molecular structure, electronic reactivity, and inhibition performance, highlighting the decisive role of electron density, poly-heteroatomic character, and π -electron delocalization in the adsorption mechanism. In conclusion, the three synthesized heterocyclic families were demonstrated to be highly efficient corrosion inhibitors, exhibiting considerable potential for industrial applications in acidic environments. This work provides a substantial contribution to the fundamental understanding of corrosion inhibition mechanisms and opens new avenues for the rational design of advanced inhibitors, based on a synergistic integration of organic synthesis, electrochemistry, surface characterization, and advanced computational modeling.

Keywords : Nitrogen heterocycles; organic synthesis; corrosion ; 1.0 M HCl; SEM–EDX; AFM; contact angle; DFT; DFTB; POM ; Monte Carlo simulations.