

RÉPUBLIQUE ALGÉRIENNE DÉMOCRATIQUE ET POPULAIRE

MINISTÈRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR ET DE LA



RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITÉ FERHAT ABBAS-SÉTIF-1-

FACULTÉ DE TECHNOLOGIE



DÉPARTEMENT DE GÉNIE DES PROCÉDÉS

Thèse

Présentée par

Nadjib CHAFAI

En vue de l'obtention du diplôme de

DOCTORAT EN SCIENCES

Option : **GÉNIE CHIMIQUE**

THÈME

**Synthèse de Nouvelles Molécules Hydrazino-Phosphonates : Étude
Expérimentale, Calculs Quantiques, Simulation Numérique de la
Convection Naturelle Thermique et de la Dynamique Moléculaire, et
Application à l'Inhibition de la Corrosion.**

Soutenue le : 05/04/2017

Devant le Jury Composé de:

| | | | |
|--------------|--------------|------------|---------------------------------|
| Président: | S. NACEF | Professeur | Université. F. ABBAS. Sétif -1- |
| Rapporteur : | S. CHAFAA | Professeur | Université. F. ABBAS. Sétif -1- |
| Examineur : | L. MAKHLOUFI | Professeur | Université A-Mira - Bejaia |
| Examineur : | A. DJEBAILI | Professeur | Université Batna-1- |
| Examineur : | T. DOUADI | Professeur | Université. F. ABBAS. Sétif -1- |
| Examineur : | N. MESSIKH | MCA | Université 20 Aout 1955 Skikda |

Je Dédie ce modeste Travail :

- *À mes parents.*
 - ✓ *À mes frères et mes sœurs.*
 - ✓ *À mes grands parents.*
 - ✓ *À toute ma famille et à mes amis.*

.....Nadjib CHAFAI.....

REMERCIEMENTS

Je tiens tout d'abord à remercier ALLAH qui m'a donné le courage pour réaliser ce modeste travail et le mener jusqu'au bout.

Ce travail de thèse n'aurait pu avoir lieu sans l'appui d'un grand nombre de personnes que je vais tâcher de remercier ici, en espérant ne pas oublier quelques un.

Cette thèse a été réalisée au Laboratoire d'Electrochimie des Matériaux Moléculaires et Complexes (LEMMC) de l'UFA-Sétif-1 sous la direction du Pr S. CHAFAA.

Je tiens particulièrement à exprimer ma profonde reconnaissance envers mon directeur de thèse, le Professeur Salah CHAFAA, qui m'a accueilli dans son équipe. Je le remercie pour le soutien et la confiance qu'il m'a accordés durant la préparation de cette thèse. Sa grande disponibilité, ses précieux conseils ainsi que son enthousiasme m'ont permis de mener à terme ce travail.

Ensuite, je tiens à remercier les membres de jury : le Pr. S. NACEF, le Pr. L. MAKHLOUFI, le Pr. A. DJEBAILI, le Pr. T. DOUADI et le Dr. N. MESSIKH (MCA) pour avoir accepté de lire ce manuscrit et de m'avoir apporté leur point de vue sur mon travail.

Merci également à toutes les personnes avec qui j'ai partagé paillasse, matériel, conseils techniques et/ou discussions triviales pendant des durées variables : Messieurs Abdelkader Hellal, Djamel Daoud. Mesdemoiselles : Khalissa Benbouguerra, Mouna Mehri Wahiba Moumeni, Rbiha Daamiche, Mesdames : Louiza Ouksef, Rachida Kerkour, Hakima Ayet Youssef, Meriem Djenane, Nabila Sourî et sans oublier les ingénieurs de laboratoire LEMMC, Mesdames: Souaad et Fouzia.

Je tiens enfin à exprimer toute ma gratitude à ma famille dont le soutien a été essentiel tout au long de mes études, et tout particulièrement au cours de ce travail. A mes frères et mes sœurs, à mes parents et mes grands-parents, pour leur aide et leurs encouragements de tous les jours.

SOMMAIRE

| | |
|---|------------|
| SOMMAIRE | I |
| LISTE DES FIGURES | VI |
| LISTE DES TABLEAUX | XII |
| LISTE DES ABRÉVIATIONS | XIV |
| INTRODUCTION GÉNÉRALE | 01 |
| I. RAPPELS BIBLIOGRAPHIQUES | 05 |
| I.1. Introduction | 05 |
| I.2. Définition et bref historique | 05 |
| I.2.1. Définition | 05 |
| I.2.2. Bref Historique | 05 |
| I.3. Classification des phosphonates..... | 07 |
| I.3.1. Les α -aminophosphonates | 08 |
| I.3.2. Les Bisphosphonates | 08 |
| I.3.3. Les nucléosides phosphonates | 09 |
| I.3.4. Les α -hydroxyphosphonates | 09 |
| I.3.5. Les alkyles-phosphonates et les aryles-phosphonates..... | 10 |
| I.3.6. Les polyphosphonates. | 10 |
| I.4. Synthèse des phosphonates | 10 |
| I.4.1. Réaction de Michaelis-Arbuzov | 11 |
| I.4.2. Réactions d'Abramov et Pudovik | 15 |
| I.4.3. Réaction de Kabachnik-Fields | 18 |
| I.5. Applications des phosphonates | 26 |
| I.5.1. Dans la corrosion | 26 |
| I.5.2. Dans la médecine et la biologie | 30 |
| I.5.3. Traitement des eaux et protection de l'environnement | 35 |

| | |
|--|-----------|
| I.5.4. Complexation des métaux | 36 |
| I.6. Conclusion | 38 |
| Références | 39 |
| II. SYNTHÈSE ET CARACTÉRISATION DES MOLÉCULES CIBLÉES | 50 |
| II.1. Introduction | 50 |
| II.2. Synthèses des dérivées hydrazinophosphoniques | 50 |
| II.2.1. <i>Procédure I</i> : Phosphonylation par l'acide phosphoreux..... | 50 |
| II.2.2. <i>Procédure II</i> : Phosphonylation par le diéthylephosphite | 51 |
| II.3. Caractérisation des molécules synthétisées | 52 |
| II.3.1. Point de fusion | 52 |
| II.3.2. Solubilité | 53 |
| II.3.3. Spectroscopie UV-visible (UV-vis) | 54 |
| II.3.4. Spectroscopie infrarouge (IR)..... | 55 |
| II.3.4.1. Composé 1 | 55 |
| II.3.4.2. Composé 2 | 55 |
| II.3.4.3. Composé 3 | 56 |
| II.3.5. Spectroscopie de Résonance Magnétique Nucléaire (RMN)..... | 57 |
| II.3.5.1. RMN ¹ H | 57 |
| II.3.5.2. RMN ¹³ C | 57 |
| II.3.5.3. RMN ³¹ P..... | 58 |
| II.3.6. Spectroscopie de masse (SM) | 58 |
| II.4. Conclusion | 60 |
| III. SIMULATION NUMÉRIQUE DE LA CONVECTION NATURELLE DANS UN BALLON DE SYNTHÈSE | 61 |
| III.1. Introduction | 61 |
| III.2. Configuration étudiée | 62 |

| | |
|---|-----------|
| III.3. Hypothèses simplificatrices | 62 |
| III.4. Équations gouvernantes | 63 |
| III.4.1. Équations de conservation | 63 |
| a. Équation de Vorticité | 63 |
| b. Équation d'énergie | 63 |
| c. Équation de poisson (ligne de courant)..... | 63 |
| III.5. Choix du maillage et validation du code de calcul | 66 |
| III.6. Résultats et Discussions | 67 |
| III.7. Conclusion | 78 |
| Les Références | 79 |
| IV. TECHNIQUES EXPÉRIMENTALES UTILISÉES EN CORROSION ET DÉTAILS COMPUTATIONNELS..... | 80 |
| IV.1. Introduction | 80 |
| IV.2. Matériaux | 80 |
| IV.2.1. Composition chimique de l'acier étudié | 80 |
| IV.2.2. Préparation des échantillons pour les essais gravimétriques | 80 |
| IV.2.3. Préparation de l'électrode de travail pour les essais électrochimiques | 81 |
| IV.3. Préparation des solutions électrolytiques | 81 |
| IV.3.1. Solution d'acide sulfurique | 81 |
| IV.3.2. Solution d'inhibiteur | 81 |
| IV.4. Montage électrochimique | 82 |
| IV.5. Techniques expérimentales utilisées lors de l'étude de la corrosion | 82 |
| IV.5.1. Essais gravimétriques | 82 |
| IV.5.2. Techniques électrochimiques | 83 |
| IV.5.2.1. Chronopotentiométrie (potentiel à circuit ouvert)..... | 83 |
| IV.5.2.2. Courbes de polarisation (Tafel)..... | 84 |
| IV.5.2.3. Spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) | 84 |

| | |
|---|-----------|
| IV.6. Techniques de caractérisation et d'analyse de surface | 85 |
| IV.6.1. Microscopie optique | 85 |
| IV.6.1. Microscopie à Force Atomique (AFM)..... | 85 |
| IV.7. Détails computationnels | 86 |
| IV.7.1. Les calculs de chimie quantique | 86 |
| IV.7.2. Les simulations de dynamique moléculaire | 86 |
| Les Références | 88 |
| V. ÉTUDE DE L'ACTIVITÉ INHIBITRICE DE CORROSION..... | 89 |
| V.1. Etude expérimentale de l'activité inhibitrice de corrosion | 89 |
| V.1.1. Introduction | 89 |
| V.1.2. Etude gravimétrique de l'effet inhibiteur du composé choisi | 89 |
| V.1.2.1. Influence de la concentration de l'inhibiteur | 89 |
| V.1.2.2. Influence du temps d'immersion | 91 |
| V.1.2.3. Influence de la température | 92 |
| V.1. 3. Etude électrochimique de l'effet inhibiteur du composé choisi | 94 |
| V.1. 3.1. Evolution du potentiel libre en fonction de la concentration de l'inhibiteur..... | 94 |
| V.1. 3.2. Etude des courbes de polarisation à différentes concentrations | 95 |
| V.1. 3.3. Etude par spectroscopie d'impédance électrochimique | 97 |
| V.1. 4. Isotherme d'adsorption et détermination des paramètres thermodynamiques | 98 |
| V.1. 5. Caractérisation de l'état de la surface | 102 |
| V.1. 5.1. Analyse par microscopie optique | 102 |
| V.1. 5.2. Analyse par Microscope à Force Atomique (AFM) | 103 |
| V. 2. Calculs quantiques et simulations de dynamique moléculaire | 104 |
| V. 2.1. Calculs quantiques | 104 |
| V. 2.1.1. Les structures géométriques optimisées | 105 |

| | |
|--|------------|
| V. 2.1.2. Les charges atomiques | 105 |
| V. 2.1.3. Les orbitales moléculaires frontières (HOMO et LUMO) et leurs énergies | 106 |
| V. 2.1.4. Le moment dipolaire (μ) | 108 |
| V. 2.1.5. La dureté (η) et la mollesse (σ) | 109 |
| V. 2.1.6. L'indice global d'électrophilicité (ω), l'électronégativité absolue (χ) et la fraction d'électrons transférés (ΔN) | 109 |
| V. 2.1.7. Le potentiel électrostatique moléculaire (MEP) | 110 |
| V. 2.1.8. La densité électronique totale | 111 |
| V. 2.2. Les simulations de dynamique moléculaire | 112 |
| V. 2.2.1. Systèmes : Inhibiteur/Fe(100) et Inhibiteur/Eau/Fe(100)..... | 112 |
| V. 2.2.2. Systèmes : Inhibiteur/Fe ₂ O ₃ (110) et Inhibiteur/Eau/Fe ₂ O ₃ (110)..... | 116 |
| Les Références | 120 |
| CONCLUSION GÉNÉRALE..... | 123 |
| Perspectives | 126 |

LISTE DES FIGURES

| | |
|--|-------------------------------------|
| Figure I.1 : Structure de base des phosphonates..... | 5 |
| Figure I.2 : L'Acide 2-aminoéthylphosphonique, premier phosphonate naturel identifié..... | 6 |
| Figure I.3 : Structure chimique du (S)-(-)-phosphonothrixine naturelle..... | 7 |
| Figure I.4 : Réaction de Kabachnik–Fields..... | 7 |
| Figure I.5 : Structures des esters et acides α -aminophosphoniques..... | 8 |
| Figure I.6 : Structures chimiques des bisphosphonates..... | 8 |
| Figure I.7 : Exemples de quelques nucléosides phosphonates [20]..... | 9 |
| Figure I.8 : Structure chimique des α -hydroxyphosphonates..... | 9 |
| Figure I.9 : Structures chimiques des alkyles-phosphonates et des aryles-phosphonates..... | 10 |
| Figure I.10 : Structure chimique des polyphosphonates..... | 10 |
| Figure I.11 : Réaction de Michaelis-Arbuzov..... | 11 |
| Figure I.12 : Le mécanisme de la réaction de Michaelis-Arbuzov..... | 11 |
| Figure I.13 : Réaction de synthèse de l'ester β -kétophosphonate..... | 11 |
| Figure I.14 : Réaction de Synthèse du Diisopropyle méthylphosphonate..... | 12 |
| Figure I.15 : Réaction de Synthèse du Diéthylé 2,2-diéthoxyéthylphosphonate..... | 12 |
| Figure I.17 : Synthèse des phosphonates benzyliques préparés par Shijun Zheng et <i>al.</i> | 13 |
| Figure I.18 : Les étapes de synthèse des 2-aryl-substitués phosphonoacétates..... | 13 |
| Figure I.19 : Séquence réactionnel de synthèse des di-, tri et tétra-phosphonique acide..... | 14 |
| Figure I.20 : Synthèse des esters arylméthyle et hétéroarylméthyle phosphonate..... | Erreur ! Signet non défini.4 |
| Figure I.21 : Réaction de Synthèse du diéthylbenzylphosphonate contrôlé par l'UF-RMN... Erreur ! Signet non défini.5 | |
| Figure I.22 : Réactions d'Abramov et Pudovik..... | Erreur ! Signet non défini.5 |
| Figure I.23 : Le mécanisme réactionnel des réactions d'Abramov et Pudovik..... | Erreur ! Signet non défini.6 |

| | | |
|---|------------------------------------|-----------|
| Figure I.24 : Synthèse des hydroxyphosphonates selon la réaction d'Abramov..... | Erreur ! Signet non défini. | 6 |
| Figure I.25 : Synthèse des hydroxyphosphonates selon la réaction de Pudovik..... | Erreur ! Signet non défini. | 6 |
| Figure I.26: Réaction de synthèse des (S)-hydroxyphosphonates..... | Erreur ! Signet non défini. | 7 |
| Figure I.27: Réaction de synthèse des α -hydroxyphosphonates catalysée par le LaLi_3 tris(binaphthoxide)..... | Erreur ! Signet non défini. | 7 |
| Figure I.28 : Réaction d'hydrophosphonylation catalysée par le <i>n</i> -BuLi..... | Erreur ! Signet non défini. | 8 |
| Figure I.29 : Les acides α -hydroxyphosphoniques synthétisés par T.K Olszewski et <i>al.</i> | Erreur ! Signet non défini. | 8 |
| Figure I.30 : Réaction de Kabachnik-Fields..... | Erreur ! Signet non défini. | 8 |
| Figure I.31 : Le mécanisme réactionnel de formation des α -aminophosphonates..... | | 19 |
| Figure I.32 : Synthèse des α -aminophosphonates par addition sur les imines..... | | 19 |
| Figure I.33 : Réaction de Moedritzer-Irani..... | | 20 |
| Figure I.34 : synthèse des acides α -aminophosphonique à partir des bases de Schiff..... | | 21 |
| Figure I.35: quelques acides α -aminophosphoniques synthétisés par Peter B. Iveson et <i>al.</i> | | 21 |
| Figure I.36: Réaction des Synthèse des α -hydrazinophosphonates développé par Akbar Heydari et <i>al.</i> | | 22 |
| Figure I.37 : réaction de synthèse de l'acide hétérocycle-3-phosphonique..... | | 23 |
| Figure I.38 : Réactions de synthèse des α -hydrazino-(disubstitué)-alkylphosphoniques..... | | 23 |
| Figure I.39 : Réaction de synthèse des dérivés α -benzoylhydrazinophosphonates..... | | 24 |
| Figure I.40: Réaction de Synthèse d'une série des α -aminophosphonates en présence de l'acide tartrique comme catalyseur..... | | 24 |
| Figure I.41: Réaction de synthèse de <i>N</i> -phenyl isoquinolone-1-phosphonates..... | | 25 |

| | |
|---|----|
| Figure I.42: Synthèse des acides α -aminophosphoniques à base d'aminophénols..... | 25 |
| Figure I.43: Synthèse des esters aminophosphoniques en présence des acides naturels comme catalyseurs..... | 26 |
| Figure I.44 : La structure chimique de l'inhibiteur étudié par Saker et <i>al.</i> | 27 |
| Figure I.45 : Les structures chimiques des l'inhibiteurs étudiés par Verma et <i>al.</i> | 27 |
| Figure I.46 : Les structures chimiques des l'inhibiteurs étudiés par TO et <i>al.</i> | 28 |
| Figure I.47 : La structure chimique de l'inhibiteur ATMP..... | 28 |
| Figure I.48 : La structure chimique de l'inhibiteur HMDTMP..... | 29 |
| Figure I.49 : Structure moléculaire de l'inhibiteur IDMPA..... | 29 |
| Figure I.50 : Structures moléculaires des inhibiteur DMMP et DPMP..... | 30 |
| Figure I.51 : Le (S)-1-(3-hydroxy-2-phosphonylméthoxypropyl) cytosine (HPMPC, cidofovir, Vistide [®])..... | 30 |
| Figure I.52 : L'Adefovir dipivoxil (Hepsera[®])..... | 31 |
| Figure I.53 : La structure chimique du Tenofovir disoproxil fumarate (TDF, Viread [®])..... | 31 |
| Figure I.54 : Les trois médicaments utilisés dans le traitement de l'infection par le VIH (SIDA)..... | 32 |
| Figure I.55 : La structure chimique de l'acide alendronique et les médicaments à base d'alendronate..... | 32 |
| Figure I.56 : La structure moléculaire de l'acide pamidronique..... | 33 |
| Figure I.57 : Médicaments à base des bisphosphonates utilisés pour traiter l'ostéoporose.... | 33 |
| Figure I.58 : La fosfomycine (Fosfocine[®])..... | 34 |
| Figure I.59 : Les structures chimiques des trois acides α -aminophosphoniques utilisés par Bernd Nowack en traitement des eaux usées..... | 35 |
| Figure I.60 : Les structures chimiques de PAPEMP et d'HEDP..... | 36 |
| Figure II.1: Phosphonylation par l'acide phosphoreux en présence du formaldéhyde. Avec rapport des réactifs (1/2/2)..... | 51 |
| Figure II.2: Phosphonylation par l'acide phosphoreux en présence du formaldéhyde. Avec rapport des réactifs (1/3/3)..... | 51 |

| | |
|--|----|
| Figure II.3: Phosphonylation par le diéthyle phosphite en présence du nitrobenzaldéhyde. Avec rapport des réactifs (1/1/1)..... | 52 |
| Figure II.4 : Spectre d'absorption UV-vis du dérivé α -aminophosphonique choisi (composé 3)..... | 54 |
| Figure II.5 : Spectre IR du composé 1..... | 55 |
| Figure II.6 : Spectre IR du composé 2..... | 56 |
| Figure II.7 : Spectre IR du composé choisi (composé 3)..... | 56 |
| Figure II.8 : Spectre RMN ¹ H du composé choisi (composé 3)..... | 57 |
| Figure II.9 : Spectre RMN ¹³ C du composé choisi (composé 3)..... | 58 |
| Figure II.10 : Spectre RMN ³¹ P du composé choisi (composé 3)..... | 58 |
| Figure II.11 : Spectre de masse du composé choisi (composé 3)..... | 60 |
| Figure III.1 : Schéma représentant la configuration simulée..... | 62 |
| Figure III.2 : Schéma du maillage utilisé..... | 66 |
| Figure III.3 : Nombre de <i>Nusselt</i> Comparaison avec d'autres publications..... | 67 |
| Figure III.4 : Les Isothermes et les lignes de courants pour la cavité étudiée..... | 69 |
| Figure III.5: Les lignes de courant pour différentes valeurs du nombre de Rayleigh, avec : (a) $\phi = 0.025$, (b) $\phi = 0.05$. Fluide pure (—) et nanofluids [(Cu (---) and Al ₂ O ₃ (-·-·-)]..... | 71 |
| Figure III.6: Les isothermes obtenus à différentes valeurs du nombre de Rayleigh, avec : (a) $\phi = 0.025$, (b) $\phi = 0.05$. Fluide pure (—) et nanofluids [(Cu (---) and Al ₂ O ₃ (-·-·-)]..... | 72 |
| Figure III.7: Lignes de courant obtenus à différentes valeurs d'angle d'inclinaison et à différentes fractions volumiques des nanoparticules et pour Ra=10 ⁵ : (a) $\phi = 0.025$, (b) $\phi = 0.05$. Fluide pure (—) et nanofluids [(Cu (---) and Al ₂ O ₃ (-·-·-)]..... | 74 |
| Figure III.8: Les isothermes obtenus à différentes valeurs d'angle d'inclinaison et à différentes fractions volumiques des nanoparticules et pour Ra=10 ⁵ : (a) $\phi = 0.025$, (b) $\phi = 0.05$. Fluide pure (—) et nanofluids [(Cu (---) and Al ₂ O ₃ (-·-·-)]..... | 75 |
| Figure III.9: Variation du nombre de Nusselt moyen en fonction du nombre de Rayleigh et de type du nanofluide. Pour : fluide pure ($\phi = 0$) et nanofluides ($\phi = 0.025$) et à un angle d'inclinaison de $\gamma = 0^\circ$ | 76 |

| | |
|--|----|
| Figure III.10: Variation du nombre de Nusselt moyen en fonction de la fraction volumique des nanoparticules de Cu et d'Al ₂ O ₃ . Pour Ra=10 ⁵ et $\gamma = 0^\circ$ | 77 |
| Figure III.11: Variation du nombre de Nusselt moyen en fonction de l'angle d'inclinaison et de types des nanoparticules. Pour : Ra=10 ⁵ et $\varphi = 0.05$ | 78 |
| Figure IV.1 : Pièces d'acier au carbone utilisées au cours des essais gravimétriques..... | 80 |
| Figure IV.2 : Électrode de travail utilisée au cours de l'étude électrochimique..... | 81 |
| Figure IV.3. : Dispositif expérimental utilisé lors des mesures électrochimiques..... | 82 |
| Figure V.1 : Evolution de la vitesse de corrosion en fonction de la concentration en inhibiteur..... | 90 |
| Figure V.2 : Evolution de l'efficacité inhibitrice de corrosion en fonction de la concentration en inhibiteur..... | 90 |
| Figure V.3 : Variation de la vitesse de corrosion en fonction du temps d'immersion dans H ₂ SO ₄ 0.5M en présence de 10 ⁻³ M de l'inhibiteur étudié à 20°C..... | 91 |
| Figure V.4 : Variation de l'efficacité inhibitrice de corrosion en fonction du temps d'immersion dans H ₂ SO ₄ 0.5M en présence de 10 ⁻³ M de l'inhibiteur étudié à 20°C..... | 92 |
| Figure V.5 : Variation de la vitesse de corrosion en fonction de la température après 24h d'immersion dans H ₂ SO ₄ 0.5M en présence de 10 ⁻³ M de l'inhibiteur étudié à 20°C..... | 93 |
| Figure V.6 : Variation de l'efficacité inhibitrice de corrosion en fonction de la température après 24h d'immersion dans H ₂ SO ₄ 0.5M en présence de 10 ⁻³ M de l'inhibiteur étudié à 20°C..... | 93 |
| Figure V.7 : Droites d'Arrhenius calculées à partir des vitesses de corrosion de l'acier au carbone XC48 dans H ₂ SO ₄ 0.5M en absence et en présence de l'inhibiteur étudié à 10 ⁻³ M... | 94 |
| Figure V.8. Variation du potentiel en circuit ouvert en fonction de la concentration de l'inhibiteur dans 0.5M H ₂ SO ₄ à 20°C après 60 min d'immersion..... | 95 |
| Figure V.9 : Courbes de polarisation potentiodynamiques de l'acier au carbone XC48 dans H ₂ SO ₄ 0.5M, sans et avec différentes concentrations de l'inhibiteur à 20°C..... | 96 |
| Figure V.10 : Diagrammes de Nyquist de l'acier au carbone XC48 dans H ₂ SO ₄ 0.5M en absence et en présence de différentes concentrations de l'inhibiteur étudié à 20°C..... | 97 |

| | |
|---|-----|
| Figure V.11. Circuit électrique équivalent utilisé pour modéliser l'interface métal/solution en absence et en présence de l'inhibiteur..... | 98 |
| Figure V.12 : Isotherme d'adsorption de Langmuir de l'acier au carbone XC48 dans H ₂ SO ₄ 0.5M en présence de l'inhibiteur étudié à 20°C..... | 100 |
| Figure V.13 : Isotherme d'adsorption de Temkin de l'acier au carbone XC48 dans H ₂ SO ₄ 0.5M en présence de l'inhibiteur étudié à 20°C..... | 100 |
| Figure V.14 : Isotherme d'adsorption de Frumkin de l'acier au carbone XC48 dans H ₂ SO ₄ 0.5M en présence de l'inhibiteur étudié à 20°C..... | 101 |
| Figure V.15 : Micrographies optiques de l'acier au carbone XC48: (a) surface de l'acier avant l'immersion, (b) surface après 24h d'immersion dans la solution H ₂ SO ₄ 0.5M en absence de l'inhibiteur et (c) surface après 24h d'immersion dans la solution H ₂ SO ₄ 0.5M en présence de l'inhibiteur à 10 ⁻³ M..... | 102 |
| Figure V.16 : Images AFM illustrées en 2D (gauche) et 3D (droite) de la surface de l'acier au carbone XC48 : (a) Acier au carbone poli, (b) Acier au carbone dans H ₂ SO ₄ 0.5M et (c) Acier au carbone dans H ₂ SO ₄ 0.5M en présence de 10 ⁻³ M de l'inhibiteur..... | 104 |
| Figure V.17 : Structures moléculaires optimisées de l'inhibiteur étudié : (a) inhibiteur neutre et (b) inhibiteur protoné..... | 105 |
| Figure V.18 : Distribution des densités des orbitales moléculaires frontières pour l'inhibiteur étudié :(a) inhibiteur neutre et (b) inhibiteur protoné..... | 107 |
| Figure V.19: Cartographe du potentiel électrostatique moléculaire de l'inhibiteur étudié. (a) : Vue de face et (b) Vue arrière..... | 111 |
| Figure V.20: Distribution de la densité électronique totale de la molécule étudiée..... | 112 |
| Figure V.21: Les configurations d'équilibre d'adsorption de la molécule inhibitrice sur la surface Fe (100) : (a) sans solvant et (b) en présence de l'eau. À gauche: vue de dessus et à droite: vue de profil..... | 113 |
| Figure V.22 : Les distances des liaisons chimiques formées entre les atomes de l'inhibiteur étudié et les atomes de fer de la surface Fe(100)..... | 114 |
| Figure V.23: Distribution de l'énergie totale durant le processus d'optimisation d'énergie. Système : (a) inhibiteur/Fe(100) et (b) inhibiteur/eau/Fe(100)..... | 115 |

Figure V.24: Champ de densité d'adsorption de l'inhibiteur étudié sur la surface de Fe(100). (a): en absence de l'eau et (b) en présence de l'eau.....116

Figure V.25: Les configurations d'équilibre d'adsorption de la molécule inhibitrice sur la surface Fe_2O_3 (110) : (a) sans solvant et (b) en présence de l'eau.....117

Figure V.26: Distribution de l'énergie totale durant le processus d'optimisation d'énergie. Systèmes : (a) inhibiteur / Fe_2O_3 (110) et (b) inhibiteur/eau/ Fe_2O_3 (110).....118

Figure V.27: Champ de densité d'adsorption de l'inhibiteur étudié sur la surface de Fe_2O_3 (110). (a): en absence de d'eau et (b) en présence d'eau.....119

LISTE DES TABLEAUX

| | |
|---|------------|
| Tableau II.1: Points de fusion des composés synthétisés..... | 52 |
| Tableau II.2: Solubilité des produits synthétisés dans quelques solvants..... | 52 |
| Tableau III.1 : Valeurs des lignes de courants en fonction du maillage..... | 67 |
| Tableau III.2: Propriétés thermophysiques de l'eau et des nanoparticules..... | 68 |
| Tableau IV.1 : Composition chimique de l'acier au carbone XC 48 en % massique..... | 80 |
| Tableau V.1 : Les paramètres de corrosion obtenus par gravimétrie de l'acier XC48 dans H ₂ SO ₄ 0,5M en absence et en présence de l'inhibiteur étudié à différentes concentrations..... | 89 |
| Tableau V.2 : Influence du temps d'immersion sur la vitesse de corrosion et l'efficacité inhibitrice à 20°C et pour une concentration de 10 ⁻³ M en inhibiteur..... | 91 |
| Tableau V.3 : Influence de la température sur la vitesse de corrosion et l'efficacité inhibitrice à 10 ⁻³ M après 24h d'immersion..... | 92 |
| Tableau V.4 : Paramètres électrochimiques de la corrosion de l'acier au carbone XC48 dans H ₂ SO ₄ 0.5M en absence et en présence de l'inhibiteur étudié à différentes concentrations à 20°C..... | 96 |
| Tableau V.5: Paramètres électrochimiques obtenus à partir des diagrammes d'impédance de l'acier au carbone XC48 dans H ₂ SO ₄ 0.5M en absence et en présence de l'inhibiteur étudié à différentes concentrations à 20°C..... | 98 |
| Tableau V.6: Paramètres thermodynamiques de l'adsorption de l'inhibiteur étudié à la surface de l'acier au carbone XC48 dans H ₂ SO ₄ 0.5M à 20°C..... | 102 |
| Tableau V.7 : Les rugosités obtenues par AFM des surfaces de l'acier au carbone XC48 dans H ₂ SO ₄ 0.5M en absence et en présence de l'inhibiteur à 20°C..... | 103 |
| Tableau V.8 : Charges atomiques de Mulliken de l'inhibiteur étudié..... | 106 |
| Tableau V.9 : Valeurs des énergies E_{HOMO} , E_{LUMO} , ΔE_{GAP} et E_{Tot} calculées pour | |

| | |
|--|-----|
| l'inhibiteur neutre et protoné en phase gazeuse et en phase aqueuse..... | 108 |
| Tableau V.10 : Valeurs du moment dipolaire (μ) calculées pour l'inhibiteur neutre et protoné en phase gazeuse et en phase aqueuse..... | 109 |
| Tableau V.11 : Valeurs de la dureté (η) et de la mollesse (σ) calculées pour l'inhibiteur neutre et protoné en phase gazeuse et en phase aqueuse..... | 109 |
| Tableau V.12 : Valeurs de l'électrophilicité (ω), de l'électronégativité (χ) et la fraction d'électrons transférés (ΔN) calculées pour l'inhibiteur neutre et protoné en phase gazeuse et en phase aqueuse..... | 110 |
| Tableau V.13: Les énergies d'interaction et de liaison entre la molécule inhibitrice et la surface du Fe (100)..... | 114 |
| Tableau V.14: Les énergies d'interaction et de liaison entre la molécule inhibitrice et la surface du Fe ₂ O ₃ (110)..... | 118 |

LISTE DES ABRÉVIATIONS

Produit 1 : acide 4-[2,2-bis(phosphonomethyl)hydrazinyl]benzoïque.

Produit 2 : acide 4-[tris(phosphonomethyl)hydrazinyl]benzoïque.

Produit 3 : acide 4-(2-{[ethoxy(hydroxy)phosphonyl](3-nitrophenyl)methyl}hydrazinyl)benzoïque.

Symboles Latins:

| | | |
|-------|--|--------------------------------|
| C_p | Chaleur spécifique du fluide à pression constante. | $J \cdot Kg^{-1} \cdot K^{-1}$ |
| g | Accélération de la pesanteur | $m \cdot s^{-2}$ |
| H | Hauteur de la cavité | m |
| T | Température | K |
| u, v | Composante du vecteur de vitesse | $m \cdot s^{-1}$ |
| U, V | Composante adimensionnelle du vecteur de vitesse | |
| x, y | Cordonnées cartésiennes | m |
| X, Y | Cordonnées cartésiennes adimensionnelles | |

Symboles grecs:

| | | |
|-----------|--|--------------------|
| α | Diffusivité thermique | $m^2 \cdot s^{-1}$ |
| ν | Viscosité cinématique | $m^2 \cdot s^{-1}$ |
| μ | viscosité dynamique | $N.s.m^{-2}$ |
| ρ | Masse volumique | $Kg m^{-3}$ |
| ϕ, f | Variables intervenant dans l'équation de transport | |
| β | Coefficient de dilatation cubique du fluide à pression constante | K^{-1} |
| Ω | Vorticité adimensionnelle | |
| Ψ | Fonction de courant adimensionnelle | |
| λ | longueur d'onde | |
| γ | Angle d' inclinaison | |
| φ | Fraction volumique | |

Nombres adimensionnels:

| | |
|----|--|
| Pr | Nombre de <i>Prandtl</i> : $Pr = \nu/\alpha$ |
| Ra | Nombre de <i>Rayleigh</i> : $Ra = g \cdot \beta \cdot \Delta T \cdot H^3 / \nu \cdot \alpha$ |
| Nu | Nombre de <i>Nusselt</i> |

INTRODUCTION
GENERALE

Introduction Générale

Les phosphonates et leurs dérivés sont aujourd'hui considérés parmi les composés organiques les plus abordées dans les différents domaines de recherches et industriels. Ils progressent régulièrement vers l'occupation d'une position de leader dans le monde de la recherche scientifique.

Aujourd'hui, les α -aminophosphonates et les acides α -aminophosphoniques présentent un large domaine d'applications. Parmi eux, on trouve leurs éventuelles utilisations comme inhibiteurs de corrosion où ces composés ont montré des activités inhibitrices importantes selon plusieurs études cités dans la littérature [1–4]. D'autre part, ces composés sont largement appliqués en biologie et en médecine, ils présentent des activités très intéressantes telles que l'activité antibactérienne [5–7], anti-inflammatoire [8], anticancéreuse [9–11] et anti-HIV [12–13].

Due à l'importance primordiale de ces composés, leur synthèse a fait l'objet de nombreuses études et recherches durant ces dernières décennies. À cette égard, plusieurs voies et procédures d'accès aux α -aminophosphonates et aux acides α -aminophosphoniques ont été développés afin d'améliorer leurs rendements de synthèse [14–20].

Pratiquement il existe plusieurs paramètres influençant la vitesse des réactions de synthèse des α -aminophosphonates. On peut citer : la présence de catalyseurs, la nature des réactifs et la température. L'un des paramètres les plus importants est température, précisément l'augmentation du transfert de chaleur convectif dans les dispositifs de synthèse. Parmi les modes de transfert de chaleurs qui se produisant dans les ballons de synthèse organique et qui peuvent influencer sur les performances d'une telle installation la convection naturelle continue à susciter l'intérêt de nombreux chercheurs.

Dans ce contexte, l'objectif de ce travail vise d'une part la synthèse et la caractérisation d'une série d' α -aminophosphonates à base d'hydrazine et la mise en évidence de leurs applications dans l'inhibition de la corrosion. D'autre part l'étude de la convection naturelle au sein du ballon utilisé pour la synthèse des molécules obtenues, afin de déterminer les conditions optimales de réalisation des réactions.

Cette thèse est subdivisée en cinq chapitres :

Dans le premier chapitre, nous présentons une étude bibliographique détaillée sur les phosphonates, leurs types et classification, leurs méthodes de synthèse et leurs applications dans différents domaines.

Le deuxième chapitre est consacré aux résultats de synthèse et de caractérisation de trois dérivés α -hydrazinophosphonates obtenus via la réaction de Kabachnik-Fields.

Dans le troisième chapitre, nous avons présentés les résultats de l'étude de simulation numérique du phénomène de transfert de chaleur convectif, notamment la convection naturelle dans le ballon de synthèse.

Le quatrième chapitre décrit les méthodes expérimentales appliquées pour la mise en évidence du comportement inhibiteur de corrosion de l'une des molécules synthétisées, l'acide 4-(2-{{ethoxy(hydroxy)phosphonyl}}(3-nitrophenyl)methyl}hydrazinyl) benzoïque d'une part, d'autre part les détails computationnels des calculs de chimie quantique et des simulations de la dynamique moléculaire de cette molécule.

Le dernier chapitre présente les résultats expérimentaux et discussions de l'étude de l'activité inhibitrice de corrosion de l'acide 4-(2-{{ethoxy(hydroxy)phosphonyl}}(3-nitrophenyl)methyl}hydrazinyl) benzoïque, et ce des calculs de chimie quantique et des simulations de la dynamique moléculaire.

Le manuscrit est couronné par une conclusion générale sur l'ensemble des résultats obtenus et par des perspectives prometteuses.

Les Références:

- [1] Awad HS, Turgoose S. Influence of Hardness Salts on the Effectiveness of Zinc-1 Hydroxyethylidene 1,1 Diphosphonic Acid (HEDP) Mixtures in Inhibiting the Corrosion of Mild Steel in Neutral Oxygen-Containing Solutions. *Corrosion* 2004;60:1168–79.
- [2] Demadis KD, Katarachia SD, Koutmos M. Crystal growth and characterization of zinc-(amino-tris-(methylenephosphonate)) organic– inorganic hybrid networks and their inhibiting effect on metallic corrosion. *Inorg Chem Commun* 2005;8:254–8.
- [3] To XH, Pebere N, Pelaprat N, Boutevin B, Hervaud Y. A corrosion-protective film formed on a carbon steel by an organic phosphonate. *Corros Sci* 1997;39:1925–34.
- [4] Salasi M, Shahrabi T, Roayaei E, Alifkhazraei M. The electrochemical behaviour of environment-friendly inhibitors of silicate and phosphonate in corrosion control of carbon steel in soft water media. *Mater Chem Phys* 2007;104:183–90.
- [5] Mohan CH, Hari Babu B, Naga Raju C, Usha Nagalakshmi R. A Convenient Synthesis and Antibacterial Activity of Novel α -Aminophosphonic Acid Esters from Amino Acids/Esters (Kabachnik-Fields Reaction). *E-Journal of Chemistry* 2008;4:679 –87.
- [6] Linfield WM, Jungermann E, Guttmann AT. Synthesis and antibacterial activity of some new aminophosphonic acids. *J Org Chem* 1961;26: 4088–92.
- [7] Hellal A, Chafaa S, Chafai N. Synthesis, Antibacterial and Antifungal Screening of Three new of Alpha-aminophosphonic acids. *International Journal of Scientific & Engineering Research* 2015;6:1622–7.
- [8] Ouf NH, Hamed MA, El Sayed Ib, Sakeran MI. Anti-cancer, Anti-inflammatory, Cytotoxic and Biochemical Activities of a Novel Phosphonotriptide Synthesized from Formyl Pyrazolofuran using TUBU as Condensing Agent. *Journal of Advances in Chemistry* 2014;6: 1093–102.
- [9] Lavielle G, Hautefaye P, Schaeffer C, Boutin JA, Cudennec CA, Pierré A. New α -amino phosphonic acid derivatives of vinblastine: chemistry and antitumor activity. *Journal of Medicinal Chemistry* 1991;34:1998–2003.
- [10] Huang XC, Wang M, Pan YM, Tian XY, Wang HS, Zhang Y. Synthesis and antitumor activities of novel α -aminophosphonates dehydroabiatic acid derivatives. *Bioorg Med Chem Lett*. 2013;23:5283–9.

- [11] Yao GY, Ye MY, Huang RZ, Li YJ, Pan YM, Xu Q, Liao ZX, Wang HS. Synthesis and antitumor activities of novel rhein α -aminophosphonates conjugates. *Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters* 2014;24:2501–507.
- [12] De Clercq E. Acyclic nucleoside phosphonates: Past, present and future Bridging chemistry to HIV, HBV, HCV, HPV, adeno-, herpes-, and poxvirus infections: The phosphonate bridge. *biochemical pharmacology* 2007;73:911–922.
- [13] Balzarini J, Holy A, Jindrich J, Naesens L, Snoeck R, Schols D, et al. Differential antiherpesvirus and antiretrovirus effects of the (S) and (R) enantiomers of acyclic nucleoside phosphonates: potent and selective in vitro and in vivo antiretrovirus activities of (R)-9-(2-phosphonomethoxypropyl)-2,6-diaminopurine. *Antimicrob Agents Chemother* 1993;37:332–8.
- [14] Michaelis A, Kaehene R. Ueber das Verhalten der Jodalkyle gegen die sogen. Phosphorigsäureester oder O-Phosphine. *Chem Ber* 1898;31:1048–55.
- [15] Kalek M, Ziadi A, Stawinski J. Microwave-Assisted Palladium-Catalyzed Cross-Coupling of Aryl and Vinyl Halides with H-Phosphonate Diesters. *Org Lett* 2008;10:4637–40.
- [16] Rajeshwaran GG, Nandakumar M, Sureshababu R, Mohanakrishnan AK. Lewis Acid-Mediated Michaelis-Arbuzov Reaction at Room Temperature: A Facile Preparation of Arylmethyl/Heteroarylmethyl Phosphonates. *Org Lett* 2011;13:1270–3.
- [17] Fields EK. The synthesis of esters of substituted aminophosphonic acids. *J Am Chem Soc* 1952;74:1528–31.
- [18] Gao Y, Huang Z, Zhuang R, Xu J, Zhang P, Tang G, Zhao Y. A general method for the reductive phosphination of amides in one pot provides α -amino phosphonates in very good yields. *Org Lett* 2013;15:4214–7.
- [19] Bhagat S, Chakraborti AK. Microwave-assisted Kabachnik-Fields Reaction in Ionic Liquid An Extremely Efficient Three-Component Reaction of Aldehydes/Ketones, Amines, and Phosphites (Kabachnik-Fields Reaction) for the Synthesis of α -Aminophosphonates Catalyzed by Magnesium Perchlorate. *J Org Chem* 2007;72:1263–70.
- [20] Hellal A, Chafaa S, Chafai N. Synthesis, characterization and computational studies of three α -amino-phosphonic acids derivatives from Meta, Ortho and Para aminophenol. *J. Mol. Struct.* 2016;1103:110–24.

CHAPITRE I

*Rappels
Bibliographiques.*

I.1. Introduction

Les phosphonates font partie des substances chimiques les plus importantes pour l'homme dans sa vie quotidienne, ils sont largement utilisés dans les différents domaines, notamment dans l'inhibition de la corrosion, dans la catalyse, traitement des eaux, l'industrie agroalimentaire et dans l'industrie pharmaceutique particulièrement comme médicaments efficaces contre le cancer, le SIDA et les maladies inflammatoires.

Dans ce chapitre, après un aperçu général sur les phosphonates et leur classification, sont brièvement exposées les différentes méthodes de synthèse de ces molécules notamment les aminophosphonates citées dans la littérature.

Enfin, des études de la littérature portant sur les applications des phosphonates et leurs dérivés dans les différents domaines seront examinées.

I.2. Définition et bref historique

I.2.1. Définition

Les phosphonates sont des composés organophosphorés portant des groupements $R^1PO(OR^2)(OR^3)$ et caractérisés par la liaison C-P, où R^1, R^2 et R^3 représentent soit un atome d'hydrogène, un groupe alkyle ou un groupe aryle (Figure I.1).

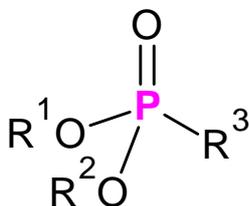


Figure I.1 : Structure de base des phosphonates.

I.2.2. Bref Historique

L'histoire des phosphonates commence en 1865 à Marbourg, quand Nikolaï Menchoutkine décrit la synthèse des bisphosphonates par une réaction entre l'acide phosphoreux et les chloracétyles [1]. Trente deux ans plus tard, Von Baeyer et Hofmann continuent sur cette voie et ont synthétisé l'acide acétodiphosphonique (l'acide éthane-1-hydroxy-1,1-diphosphonique (EHDP)) et met au point la synthèse d'une des sels d'EHDP notamment le sel 1-hydroxy-1, 1-éthylidène bisphosphonate de disodium [2].

Par la suite, en 1897, August Michaelis et T. Becker ont réagi un sel alcalin d'un phosphonate dialcoylique, $HP(O)(OR)_2$, avec un halogénure ou un pseudo halogénure ($X = OSO_2R'$) pour donner un phosphonate [3]. Peu de temps après, environ une année plus tard

(1898), August Michaelis et R. Kaehne ont préparé des phosphonates par une réaction entre un ester de phosphore trivalent et un halogénure d'alkyle [4]. En 1906, Aleksandr Erminingeldovich Arbuzov a largement exploré et développé la réaction de Michaelis et Kaehne et il a synthétisé des phosphonates à partir de la réaction des halogénures d'alkyle avec les trialkyles phosphites [5]. Aujourd'hui, cette dernière réaction est connue sous le nom de Michaelis-Arbuzov et elle est largement utilisée pour la synthèse de divers dérivés phosphoniques. Depuis ces premières découvertes, le domaine de synthèse des phosphonates est continu en expansion et le nombre des chercheurs œuvrant dans le domaine augmente d'année en année et tout cela encouragé par les propriétés importantes des phosphonates. Parmi ceux-ci, on trouve les réactions des chimistes russes Vasily Abramov et Arkady Pudovik où ils sont convertis des trialkylephosphites et des dialkylephosphites en α -hydroxyphosphonates par des attaques nucléophiliques de l'atome de phosphore sur le carbone du groupement carbonyle des composés carbonylés [6,7]. Par la suite, la première observation des phosphonates dans les systèmes vivants a été découverte par Horiguchi et Kandatsu en 1959, ils ont identifiés et séparés l'acide 2-aminoéthylphosphonique (Figure I.2), qui a été isolé par l'hydrolyse acide d'un extrait des microorganismes, notamment les acides aminés lipidiques des protozoaires présents dans le rumen du mouton [8], après six ans de cette découverte, Hirotoshi Shimizu et *al* ont isolé et identifié le même dérivé aminophosphonique précédent à partir de l'extrait du cerveau du bovin [9]. De même, en 1980, Miceli et *al* ont découvert que 95 % du phosphore des œufs de l'escargot d'eau douce (*Helisoma*) est sous forme des phosphonates et principalement sous forme d'acide 2-Aminoéthylphosphonic [10].

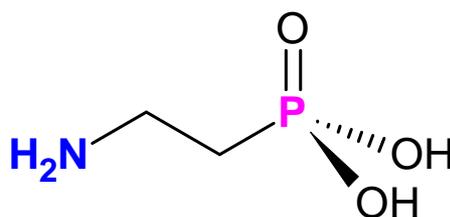


Figure I.2 : L'Acide 2-aminoéthylphosphonique, premier phosphonate naturel identifié.

À ce jour, seulement une vingtaine de phosphonates naturels ont été isolés et identifiés. Ces molécules ont été extraites de microorganismes, d'animaux terrestres et aquatiques [11]. Au Japon, en 1995, Nakamura et ses collaborateurs ont publié des travaux présentant le phosphonate naturel le plus récemment découvert. Ils ont séparé la bactérie *Saccharothrix sp. ST-888* à partir d'échantillons de sol. Ensuite, par des analyses

effectuées sur des cultures de ce microorganisme, ils ont isolé le composé qu'ils ont nommé phosphonothrixine [12]. Par analyse RMN et GC-MS, Nakamura *et al* ont déterminé la structure chimique du phosphonothrixine (Figure I.3). Ils ont aussi déterminé avec une autre étude complémentaire les propriétés biologiques de ce composé [13].

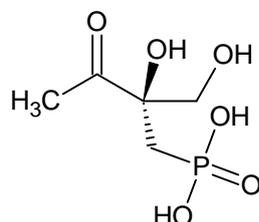


Figure I.3 : Structure chimique du (S)-(-)-phosphonothrixine naturelle.

Dans le but de trouver de nouvelles dérivés phosphoniques analogues aux composés naturels, notamment les esters et les acides α -aminophosphoniques, qui ont des structures analogues à celles des acides aminés. Dans ce contexte, plusieurs procédures et voies de synthèse de ces composés ont été découvertes et développées. Parmi ceux-ci se trouvent la réaction de Kabachnik–Fields (dite aussi : réaction multi composants), cette réaction a été découverte en 1952 par les deux chimistes Martin Izrailevich Kabachnik et Ellis K. Fields [14,15], elle consiste de réagir en une seul fois trois réactifs, une amine, un dérivé carbonyle et un dialkylephosphite (Figure I.4).

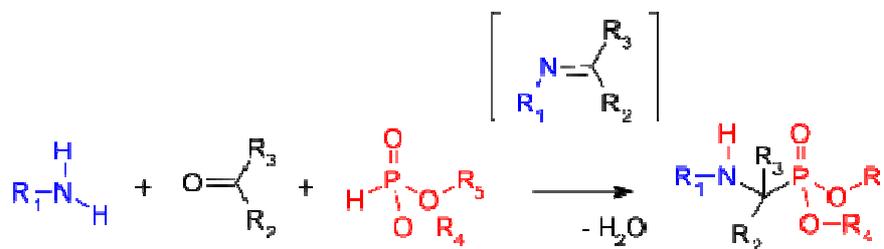


Figure I.4 : Réaction de Kabachnik–Fields.

Après ce bref historique sur les phosphonates et leurs découvertes, on présente en détail dans la suite de ce chapitre des études et des travaux antérieurs sur les phosphonates, notamment, leurs classifications, leurs synthèses et leurs applications dans les différents domaines.

I.3. Classification des phosphonates

Généralement, les phosphonates sont classés en six principales catégories et on peut les classés selon leurs importances comme suite :

I.3.1. Les α -aminophosphonates

Les α -aminophosphonates sont des composés qui constituent une famille spécifique de phosphonates largement diffusés, qui participent à de nombreux processus biologiques importants, de sorte que la présence de l'atome d'azote dans les α -aminophosphonates augmente leur pouvoir chélatant vis-à-vis les métaux, ainsi que les complexes formés sont plus stables [16–18].

Parmi cette catégorie d'aminophosphonates les acides α -aminophosphoniques sont le membre le plus important en raison de leurs structures analogues à celles des acides aminés (Figure I.5).

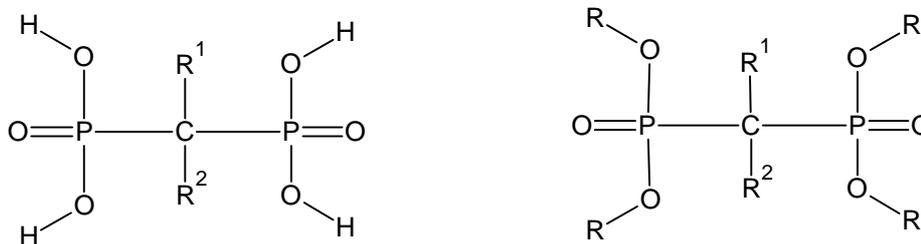


Ester α -aminophosphonique Acide α -aminophosphonique

Figure I.5 : Structures des esters et acides α -aminophosphoniques.

I.3.2. Les bisphosphonates

Les bisphosphonates et les acides bisphosphoniques sont des composés organophosphorés synthétiques caractérisés par un squelette structural P–C–P (Figure I.6). En raison de leurs structures analogues à celles des métabolites endogènes notamment les pyrophosphates inorganiques, les bisphosphonates sont considérés comme une classe importante de composés biologiquement actifs [19].



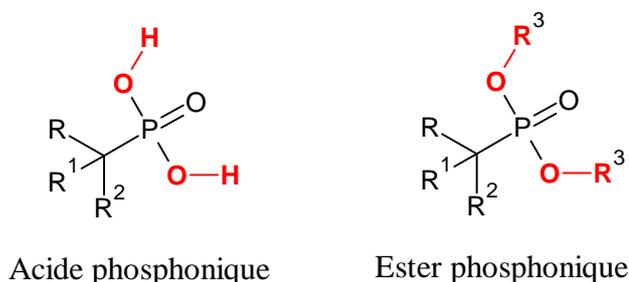
Acide Bisphosphonique

Bisphosphonates

Figure I.6 : Structures chimiques des bisphosphonates.

I.3.5. Les alkyles-phosphonates et les aryles-phosphonates

Sont des composés organophosphoré dont le groupement phosphonates est lié à un radicale alkyle ou aryle (Figure I.9).

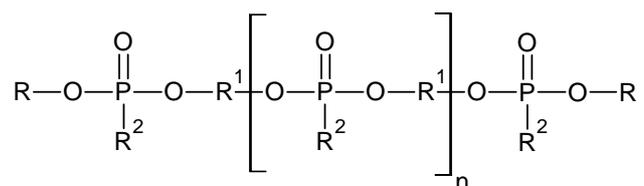


R, R¹, R² et R³: un atome d'hydrogène, un groupe alkyle ou un groupe aryle.

Figure I.9 : Structures chimiques des alkyles-phosphonates et des aryles-phosphonates.

I.3.6. Les polyphosphonates

Les polyphosphonates sont des macromolécules organophosphorées caractérisées par la répétition d'un ou plusieurs types de motifs monomères qui portent un ou plusieurs groupements phosphoniques Figure I.10. Généralement, ces polymères sont biodégradables par hydrolyse en raison du clivage facile des liaisons P–O–C par les enzymes dans les conditions physiologiques. Ils présentent un large domaine d'applications, notamment des applications pharmaceutiques et biomédicales qui sont dépend largement de leur grande pureté et polydispersité [24–26].



R¹: alkylène, arylène.

R, R²: H, alkyle, aryle.

Figure I.10 : Structure chimique des polyphosphonates.

I.4. Synthèse des phosphonates

La synthèse des phosphonates constitue un axe de recherche important en raison de leurs propriétés importantes. À cet égard, plusieurs procédés de synthèse ont été découverts afin d'accès à ces composés, ci-après on présente les principales voies d'accès aux

En 1963, A.H. Ford-Moore et B.J. Perry ont synthétisé le Diisopropyleméthyl phosphonate selon la réaction de Michaelis-Arbuzov [28]. Ils ont réagi l'iodure de méthyle avec le triisopropyle phosphite (Figure I.14).

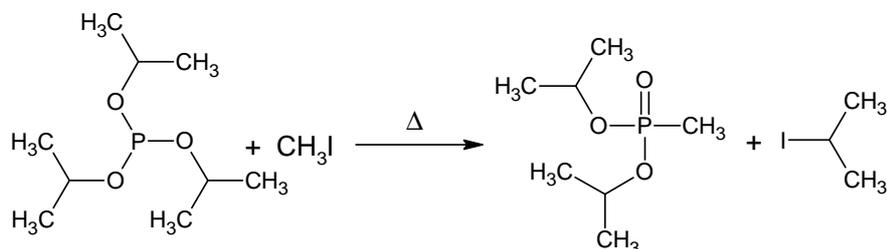


Figure I.14 : Réaction de Synthèse du Diisopropyle méthylphosphonate.

Wataru Nagata et *al* ont également impliqué la réaction de Michaelis-Arbuzov pour synthétisé le Diéthylé 2,2-diéthoxyéthylphosphonate (Figure I.15) à partir d'une réaction entre le bromoacétaldehyde diéthyl acétale et le triéthylephosphite à une température entre 110 et 120°C [29].

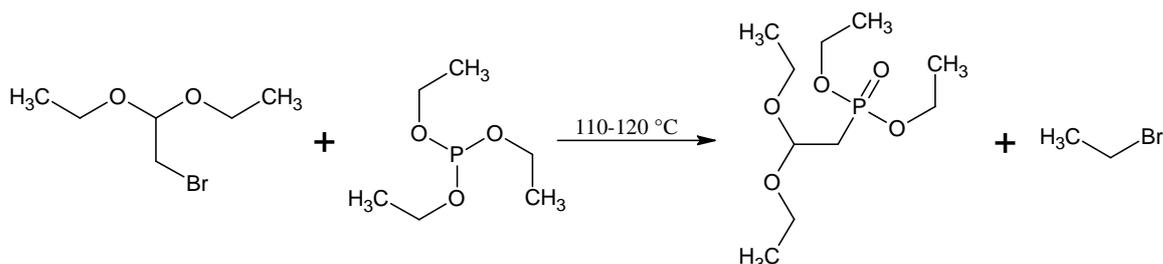


Figure I.15 : Réaction de Synthèse du Diéthylé 2,2-diéthoxyéthylphosphonate.

Une série d'acides phosphoniques à base du phénol substitué (Figure I.16) a été synthétisé par S. Chafaa et *al*, en employant la réaction de Michaelis-Arbuzov, notamment réaction entre une série du phénol substitué et le triméthyle phosphite, suivi par l'hydrolyse à l'eau à une température de 80°C de l'ester phosphonique obtenu pour conduire aux acides phosphoniques désirés [30].

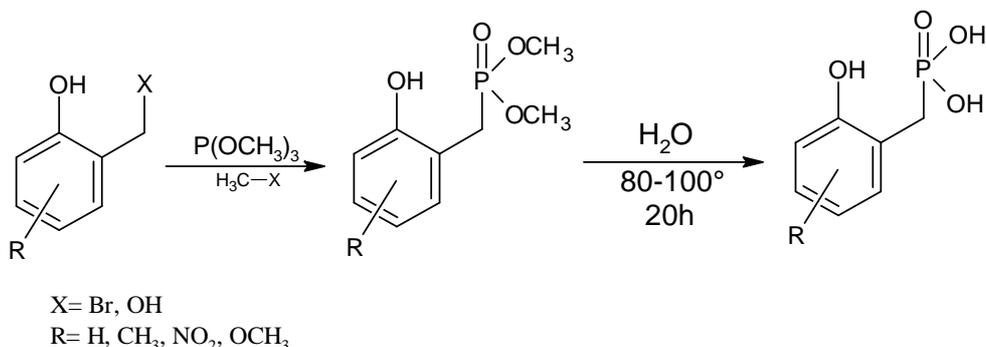


Figure I.16 : La synthèse des dérivés acides phosphoniques à base du phénol substitué.

Des phosphonates benzyliques très riches en électrons ont été préparés par Shijun Zheng et *al* (Figure I.17), en traitant des alcools correspondants dans le triéthylphosphite en présence d'un équivalent d'iode à une température appropriée selon le schéma réactionnel suivant [31] :

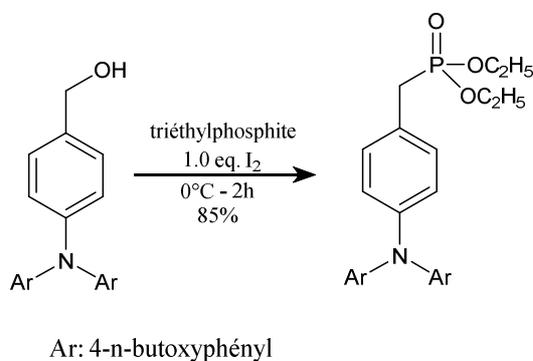


Figure I.17 : Synthèse des phosphonates benzyliques préparés par Shijun Zheng et *al*.

Alen Ianni et Siegfried R. Waldvogel ont développé une nouvelle voie stéréosélective (Figure I.18), permet de synthétiser facilement des 2-aryl-substitués phosphonoacétates par une séquence de quatre étapes à partir des arènes [32].

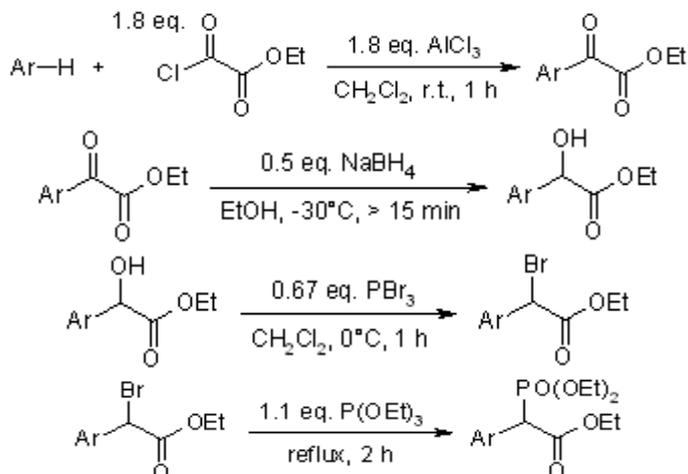


Figure I.18 : Les étapes de synthèse des 2-aryl-substitués phosphonoacétates.

Récemment, Trois nouveaux chélatants di-, tri et tétra-phosphonique acide ont été synthétisés par Aliouane Nabila et *al* à partir des dérivés d'alcool en trois étapes avec un bon rendement (Figure I.19). Les acides phosphoniques obtenus sont séparés et purifiés par HPLC. En fin les molécules isolées ont été caractérisées par les différentes méthodes spectroscopiques notamment, l'IR, l'RMN ^1H , l'RMN ^{13}C , l'RMN ^{31}P et SM [33].

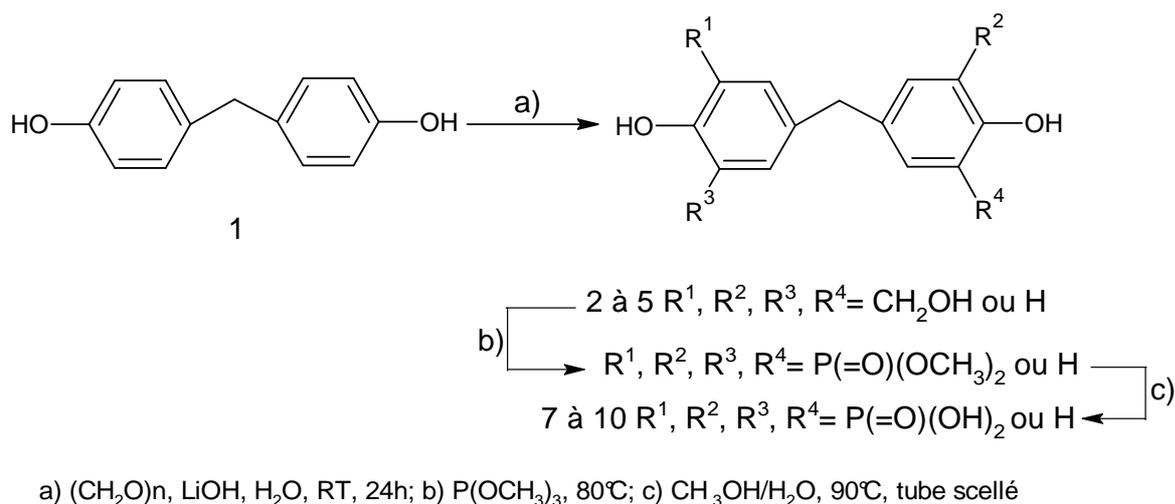


Figure I.19 : Séquence réactionnel de synthèse des di-, tri et tétra-phosphonique acide.

De même, Rajeshwaran et *al* ont facilement préparé des esters arylméthyle et hétéroarylméthyle phosphonate (Figure I.20) par la réaction de Michaelis–Arbuzov en présence d'un acide de Lewis comme catalyseur à la température ambiante avec de bons rendements [34].

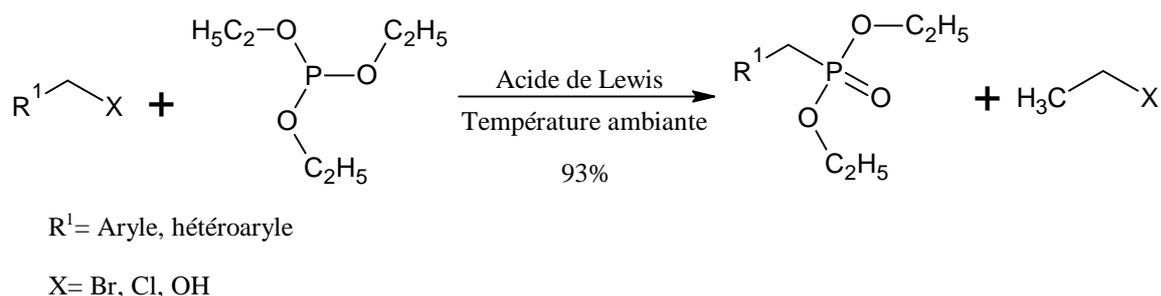


Figure I.20 : Synthèse des esters arylméthyle et hétéroarylméthyle phosphonate.

Plus récemment, en 2015 María Encarnación Fernández-Valle et *al*, ont utilisé la spectroscopie RMN ultrarapides (UF-NMR) pour contrôler et étudier la réaction de Michaelis–Arbuzov en temps réel, afin de fournir des indications sur le mécanisme et la nature des produits intermédiaires formés. Pour cette raison, ils ont contrôlé et étudié par UF-NMR la réaction de synthèse du diéthylbenzylphosphonate à partir du bromure de benzyle et le triéthylphosphite, à deux températures différentes 25 et 70°C (Figure I.21). Les résultats qu'ils ont obtenus montrent qu'à 70°C , la réaction de Michaelis–Arbuzov a lieu directement, sans la détection d'un intermédiaire. En revanche, à 25°C , ils ont utilisé le bromure de zinc comme catalyseur et les résultats obtenus montrent la formation de benzyltriéthoxy bromure de phosphonium comme produit intermédiaire. En fin cette étude

montre la puissance de l'UF-RMN dans les études mécanistiques des réactions impliquant diverses espèces de phosphore chimiques [35].

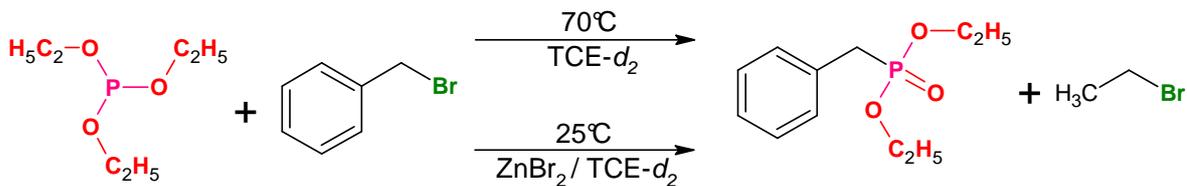


Figure I.21 : Réaction de Synthèse du diéthylbenzylphosphonate contrôlé par l'UF-RMN.

I.4.2. Réactions d'Abramov et Pudovik

Elles consistent en la conversion des trialkylephosphites et les dialkylephosphites en α -hydroxyphosphonates en présence des composés carbonylés [6, 7]. La figure I.22 représente la séquence de ces deux réactions, concernant la réaction de Pudovik le dialkylephosphite est ajouté à un composé carbonylé en milieu basique, en ce qui concerne la réaction d'Abramov le trialkylephosphite riche d'électrons peuvent subir une addition nucléophile à l'atome de carbone du composé carbonylé.

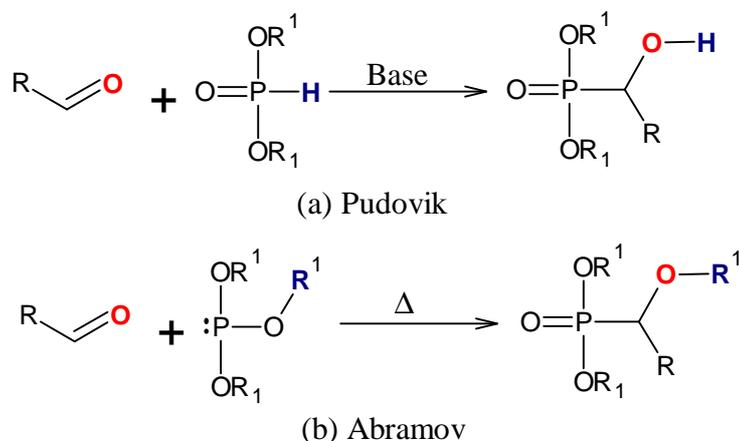


Figure I.22 : Réactions d'Abramov et Pudovik.

Les deux réactions se déroulent par des mécanismes similaires impliquant l'attaque de l'atome de phosphore nucléophile sur le carbone du carbonyle (Figure I.23).

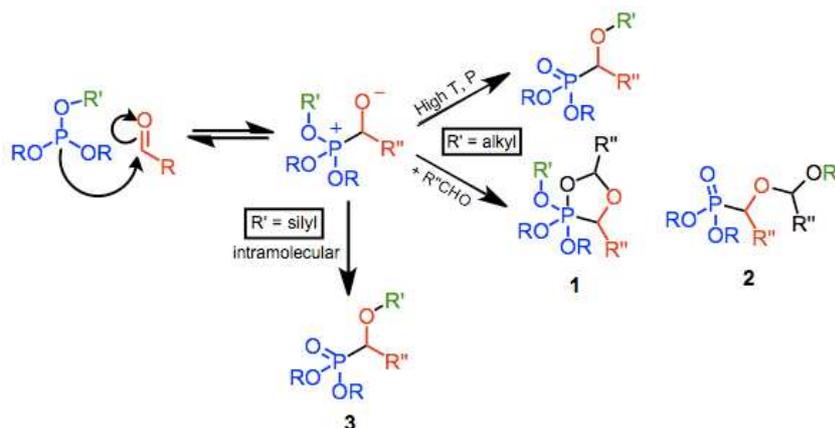


Figure I.23 : Le mécanisme réactionnel des réactions d'Abramov et Pudovik.

De nombreuses recherches ont été consacrées à la préparation des phosphonates par les réactions d'Abramov et Pudovik, quelques-uns ont été présentés ci-dessous:

En 1967, F. Ramirez et *al* ont synthétisé des hydroxyphosphonates à partir d'une réaction entre des aldéhydes aromatiques et des trialkylephosphites (Figure I.24), en appliquant la réaction d'Abramov [36].

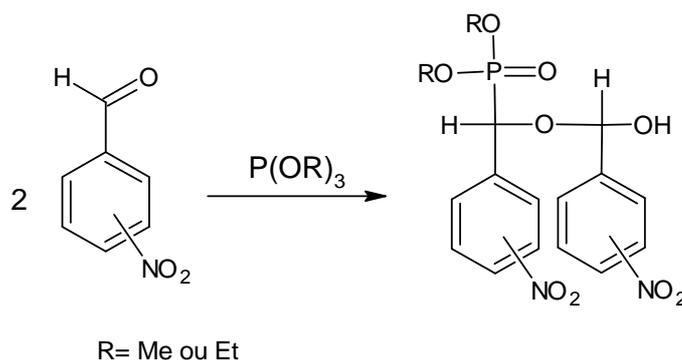


Figure I.24 : Synthèse des hydroxyphosphonates selon la réaction d'Abramov.

Hans Wynberg et Ab A. Smaardijk ont réagi facilement le *o*-Nitrobenzaldehyde avec des dialkylephosphites en présence d'alcoïdes de quinquina comme catalyseur (Figure I.25), afin de produire les esters α -hydroxyphosphonates avec des excellents rendements [37].

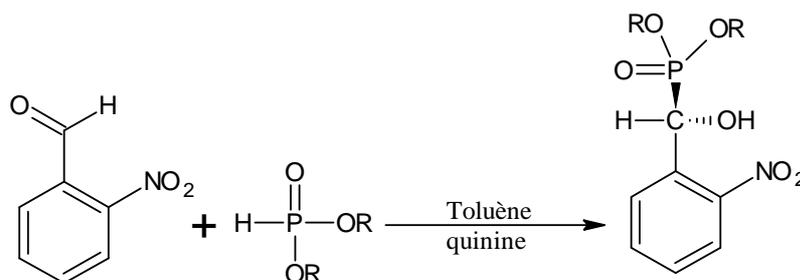


Figure I.25 : Synthèse des hydroxyphosphonates selon la réaction de Pudovik.

Nigam P. Rath et Christopher D. Spilling ont préparé avec des bon rendements les (S)-hydroxyphosphonates (Figure I.26) à partir des réactions d'addition énantiosélectives des dialkylephosphites à des aldéhydes et en utilisant le complexe (R)-naphthoxide lanthanide comme catalyseur [38].

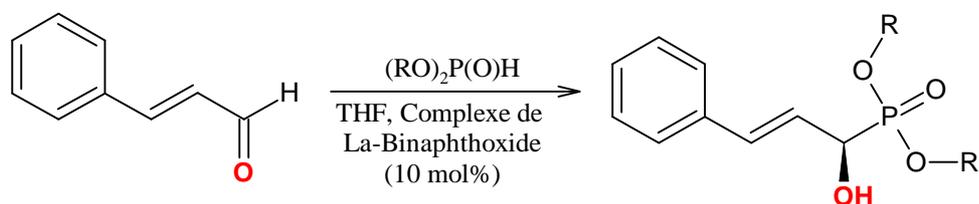


Figure I.26: Réaction de synthèse des (S)-hydroxyphosphonates.

L'étude de l'activité catalytique du $LaLi_3$ tris(binaphthoxide) sur la réaction de synthèse des α -hydroxyphosphonates (Figure I.27) a été étudié en 1997 par Hiroaki Sasai et *al.* Les résultats obtenus montre que le $LaLi_3$ tris(binaphthoxide) est un catalyseur très efficace pour les réactions d'hydrophosphonylation de divers aldéhydes et permet d'atteint un rendement de 95% en α -hydroxyphosphonates désirés [39].

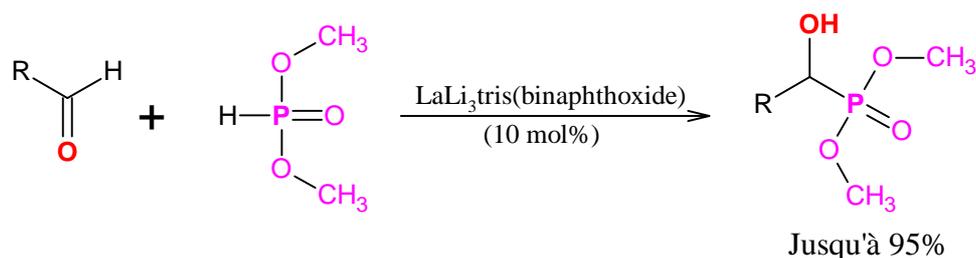


Figure I.27: Réaction de synthèse des α -hydroxyphosphonates catalysée par le $LaLi_3$ tris(binaphthoxide).

Récemment, Chengwei Liu et *al* ont préparé une série de α -hydroxyphosphonates (Figure I.28) par réaction entre les dialkylephosphites et une série d'aldéhydes et des cétones en présence de *n*-BuLi comme catalyseur. L'influence du catalyseur et de la température sur l'évolution de la réaction d'hydrophosphonylation a été étudiée en détail, et les résultats obtenus montrent que l'ajout de 0.1 mol% du *n*-BuLi dans le milieu réactionnel permet de compléter la réaction dans 5min avec un rendement très élevé allant jusqu'à 99% [40].

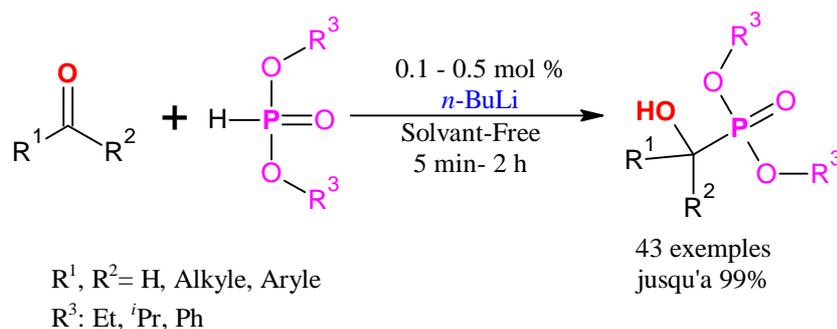


Figure I.28 : Réaction d'hydrophosphonylation catalysée par le *n*-BuLi.

En 2015, Tomasz K. Olszewski et *al* ont présenté une synthèse diastéréosélective de nouveaux dérivés acides α -hydroxyphosphoniques par addition des dialkylephosphites à la 2-azanorbornene aldéhyde afin d'obtenir des esters α -hydroxydialkylphosphoniques, suivi par l'hydrolyse des esters obtenus pour produire les acides α -hydroxyphosphoniques désirés (Figure I.29). Les molécules obtenues ont été caractérisées par rayons X, RMN¹H, RMN¹³C, RMN³¹P et spectroscopie de masse. D'autre part, cette étude expérimentale a été complétée par une étude théorique, notamment les calculs de la chimie quantique des molécules synthétisées par la méthode DFT [41].

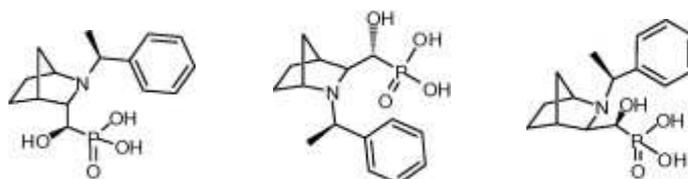


Figure I.29 : Les acides α -hydroxyphosphoniques synthétisés par T.K Olszewski et *al*.

I.4.3. Réaction de Kabachnik-Fields

La réaction de Kabachnik-Fields (phospha-Mannich) est l'une des réactions les plus importantes pour synthétiser les phosphonates notamment les α -aminophosphonates, elle consiste de réagir en une seul fois une amine, un dérivé carbonyle et un dialkylephosphite (réaction multi composants) [14, 15].

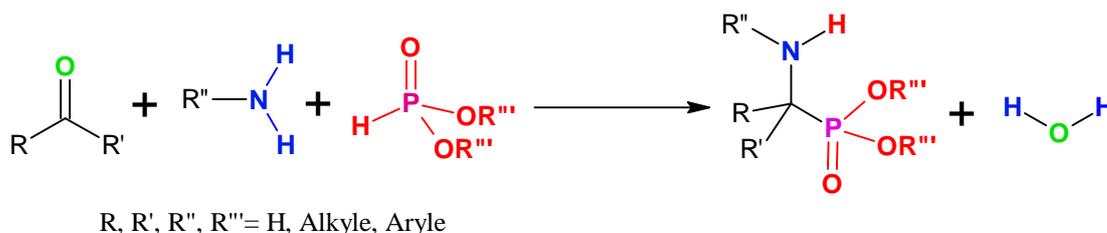


Figure I.30 : Réaction de Kabachnik-Fields.

Cette réaction est réalisée dans certains cas sans catalyseur [42–44]. Mais dans la plupart des cas l'utilisation des acides de Lewis comme catalyseur est nécessaire pour accélérer la réaction [45–49].

Évidemment, cette réaction se fait en plusieurs étapes *via* un mécanisme complexe rappelant la réaction de Mannich. Généralement, l'un des mécanismes le plus répandus dans la littérature est le suivant :

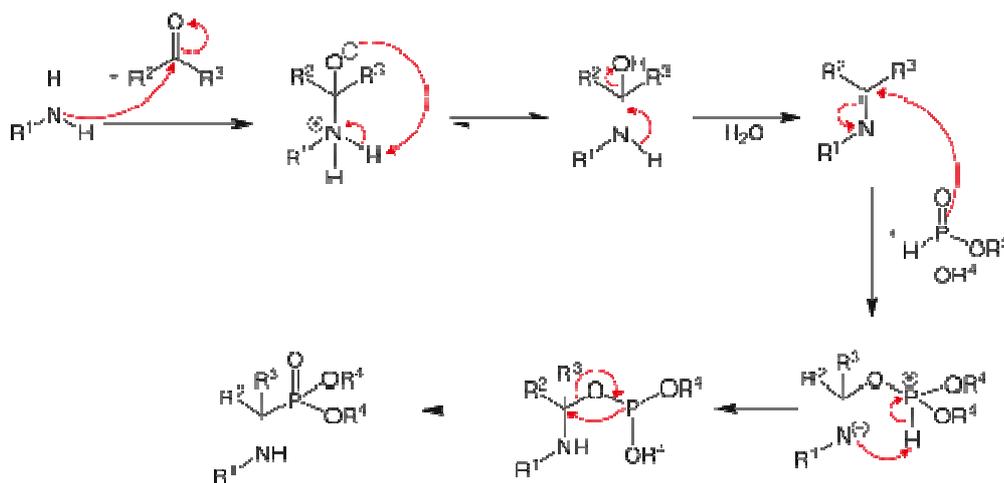


Figure I.31 : Le mécanisme réactionnel de formation des α -aminophosphonates.

Il y a aussi une autre stratégie utilisée pour la synthèse des α -aminophosphonates, elle consiste d'additionner d'un trialkylephosphite ou d'un dialkylephosphite sur une imine C=N selon les réactions d'Arbuzov ou d'Abramov et Pudovik (Figure I.32).

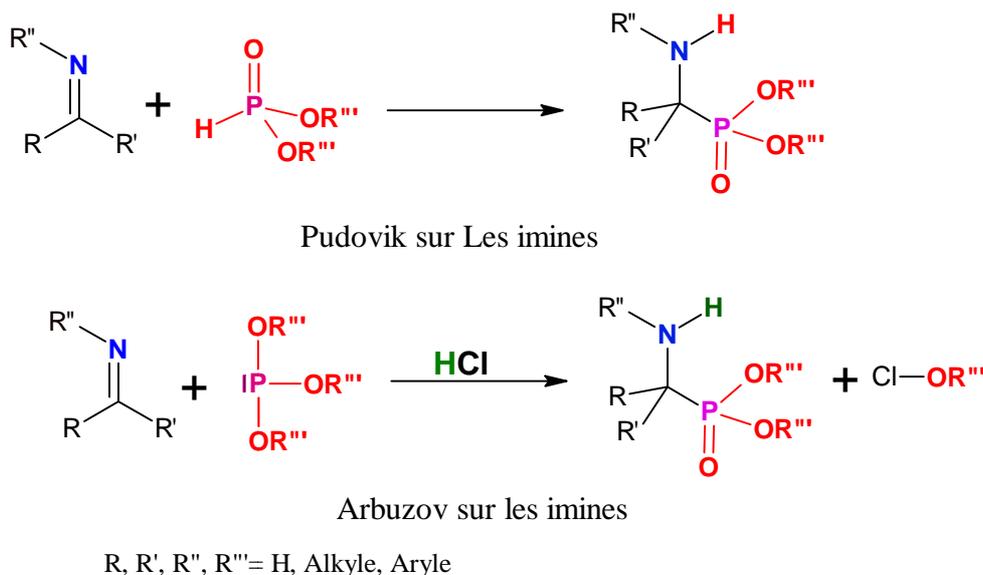


Figure I.32 : Synthèse des α -aminophosphonates par addition sur les imines.

Aujourd'hui, on trouve que la littérature est riche en travaux qui concernent la synthèse des α -aminophosphonates et leurs dérivés, en utilisant l'une des réactions qu'on a citées précédemment. Dans ce contexte, on présente ci-après quelques travaux antérieurs.

En 1961, Kurt Moedritzer et Riyad R. Irani ont préparé une série d'acides et d'esters de mono- et poly-méthylène-diphosphoniques : $(\text{HO})_2\text{OP}(\text{CH}_2)_n\text{PO}(\text{OH})_2$ avec $n = 1, 2, 3, 4, 5, 6$ et 10 . Les produits obtenus ont été caractérisés par IR, RMN³¹P et la diffraction des rayons-X [50].

Cinq ans plus tard, Kurt Moedritzer et Riyad R. Irani ont développé une nouvelle procédure directe et simple pour synthétiser les acides α -aminophosphoniques en se basant sur les réactions de Kabachnik-Fields et de Mannich. Ils ont préparé des acides α -aminométhylphosphoniques à partir de l'acide phosphoreux, le formaldéhyde et une série d'amines (Figure I.33). Les amines utilisées sont l'ammoniac, les amines primaires et secondaires, les polyamines et les amines fonctionnellement substituées [51]. Aujourd'hui, cette procédure est connue sous le nom de la réaction de Moedritzer-Irani, et largement utilisée par les chercheurs afin de préparer les acides α -aminophosphoniques directement sans passer par l'étape de l'hydrolyse des esters α -aminophosphoniques.

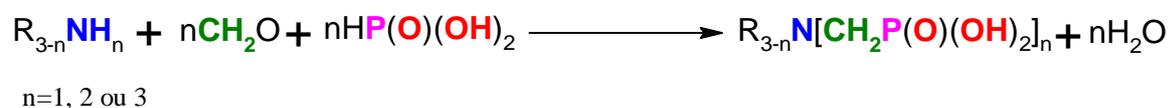


Figure I.33 : Réaction de Moedritzer-Irani.

Roman Tyka a présenté en 1970 une procédure générale de synthèse d'une série d'acides N-benzyle- α -aminophosphoniques à partir de la réaction d'addition du diéthylephosphite sur une série de bases de Schiff qui ont été préparées par une réaction de condensation entre quelques aldéhydes et le benzyleamine (Figure I.34). Les esters N-benzyle- α -aminophosphoniques obtenus ont été ensuite hydrolysés pour conduire aux acides N-benzyle- α -aminophosphoniques correspondants. Les structures finales des produits synthétisés ont été confirmées par analyse élémentaire et IR [52].

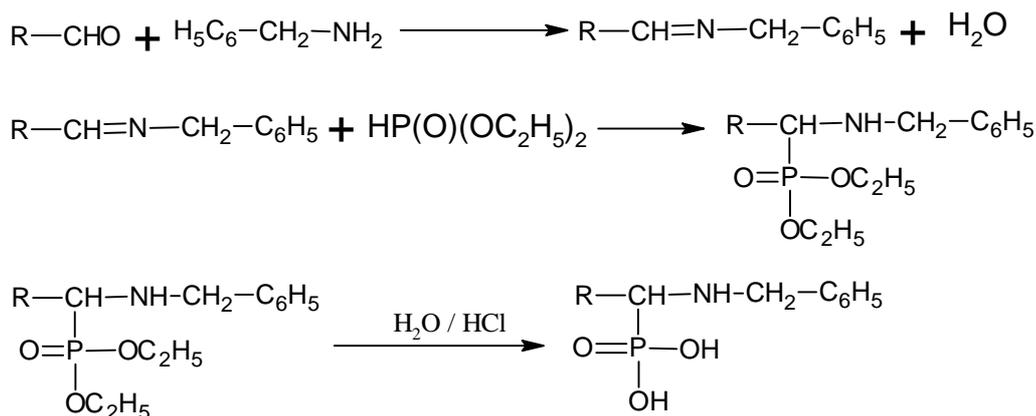


Figure I.34 : Synthèse des acides α -aminophosphonique à partir des bases de Schiff.

Huit ans plus tard, Derek Redmore a synthétisé une série d'acides α -aminophosphoniques, en réagir en absence d'un solvant l'acide phosphoreux avec une série d'imines qu'a été préparée en première temps à partir d'une condensation de quelques amines avec une série d'aldéhydes. Les résultats obtenus montrent que le rendement de la réaction varié en fonction de la structure chimique des aldéhydes et/ou des amines utilisées [53].

En 1992, Catherine Maury et *al* ont décrit une méthode simple et générale pour la synthèse asymétrique d'acides α -aminophosphoniques. Ils ont mélangé en une seule étape le R-(-)-phénylglycinol, le formaldéhyde et le diméthylephosphite dans le méthanol à reflux, puis l'ester phosphonique obtenu est hydrolysé avec de l'HCl concentré [54].

Peter B. Iveson et *al* ont employé une série d'amines, notamment le 1,4,7-triazacyclononane, le piperazine, le 1,4,8-triazacyclododecane, le 1,3-propanediamine et le benzylamine pour synthétiser une série d'acides α -aminophosphoniques (Figure I.35), en appliquant la procédure de Moedritzer-Irani. Ils ont réagi les amines avec le formaldéhyde et l'acide phosphoreux dans solution d'acide chlorhydrique et les molécules obtenues ont été caractérisées par RMN¹H, RMN¹³C et RMN³¹P [55].

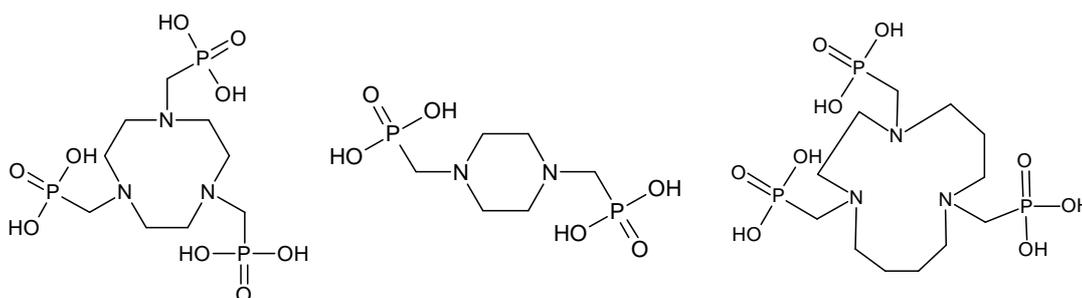


Figure I.35: Quelques acides α -aminophosphoniques synthétisés par Peter B. Iveson et *al*.

Kolio Troev et *al* ont décrit une nouvelle approche synthétique à la 1,4,2-oxazaphosphorinane, et à l'acide α -éthyl- α -N-(hydroxyéthylamino)méthylephosphonique et leurs sels de sodium correspondants. Les composés synthétisés ont été caractérisés par les méthodes spectroscopiques RMN et FAB [56].

Peter J. Diel et Ludwig Maier ont étudié les propriétés physiques, chimiques, spectrales et biologiques d'une nouvelle série d'esters hydrazinométhylphosphoniques et d'acides hydrazinométhylphosphoniques. Les résultats obtenus indiquent que les dérivés hydrazinophosphoniques synthétisés présentent une activité phytotoxique importante [57].

En 2001, Akbar Heydari et *al* ont développé une méthode simple et efficace pour la synthèse des α -hydrazinophosphonates. Pour cela, une série de α -hydrazinophosphonates a été préparée en se basant sur une réaction à trois composants (Figure I.36) : une série d'aldéhydes, la *N,N*-diméthylhydrazine et le diméthyl(triméthylsilyl)phosphite, en présence de LiClO_4 comme catalyseur [58]. Une année après, en 2002, Akbar Heydari et *al* ont préparé une autre fois la même série des α -hydrazinophosphonates, en réalisant une autre stratégie de synthèse qui consiste de réagir trois composants, notamment, des aldéhydes, la *N,N*-diméthylhydrazine (phenylhydroxylamine) et le triméthylphosphite/triméthylsilyl chloride et présence du LiClO_4 [59].

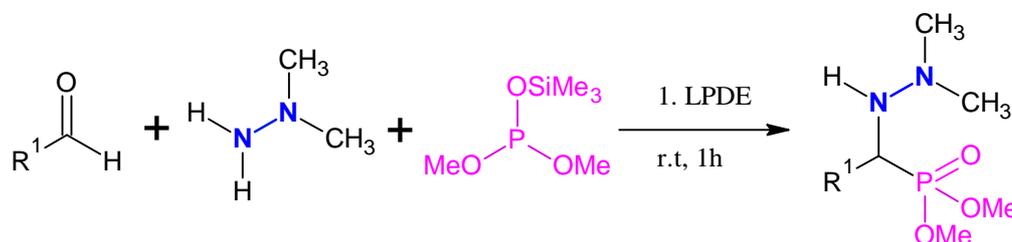


Figure I.36: Réaction des Synthèse des α -hydrazinophosphonates développé par Akbar Heydari et *al*.

Une synthèse de l'acide hétéro-Diels-Alder-3-phosphonique a été développée par Mamoru Kaname et *al* (Figure I.37), via une réaction d'Hétéro-Diels-Alder (Hétéro-D-A), suivi par la réaction de phosphonylation catalysée par acide de Lewis [60].

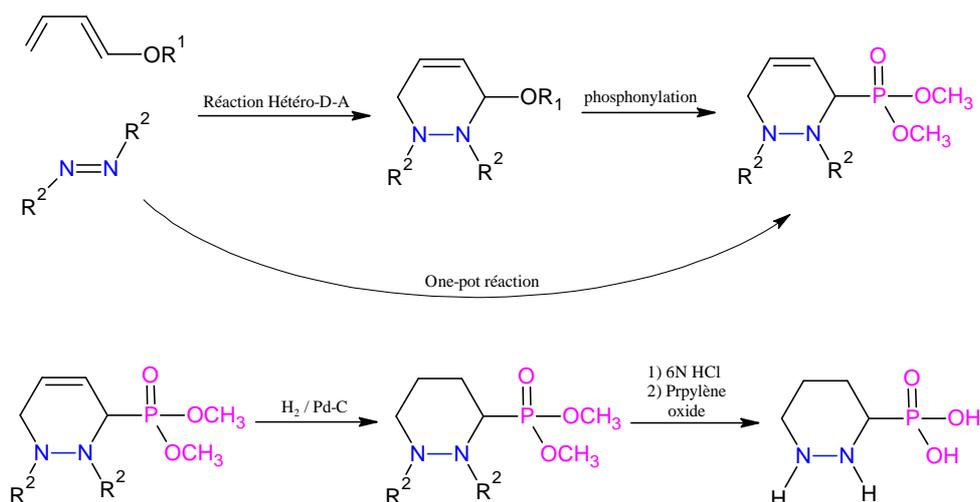


Figure I.37 : Réaction de synthèse de l'acide hexahydropyridazine-3-phosphonique.

Chia-Ling Lien et Chi-Tung Hsu ont synthétisé une série de nouveaux dérivés acides α -hydrazino-(disubstitué)-alkylphosphonique à partir d'une réaction d'addition du dialkylephosphite sur une série d'hydrazones catalysée par le BF_3OEt_2 . D'autre part, les hydrazones utilisées en phosphonylation ont été préparées à l'aide des réactions de condensation du benzoylhydrazine avec une série de cétones aliphatiques (Figure I.38). En fin, toutes les molécules synthétisées ont été caractérisées par les méthodes spectroscopiques IR, RMN¹H, RMN¹³C et SM [61].

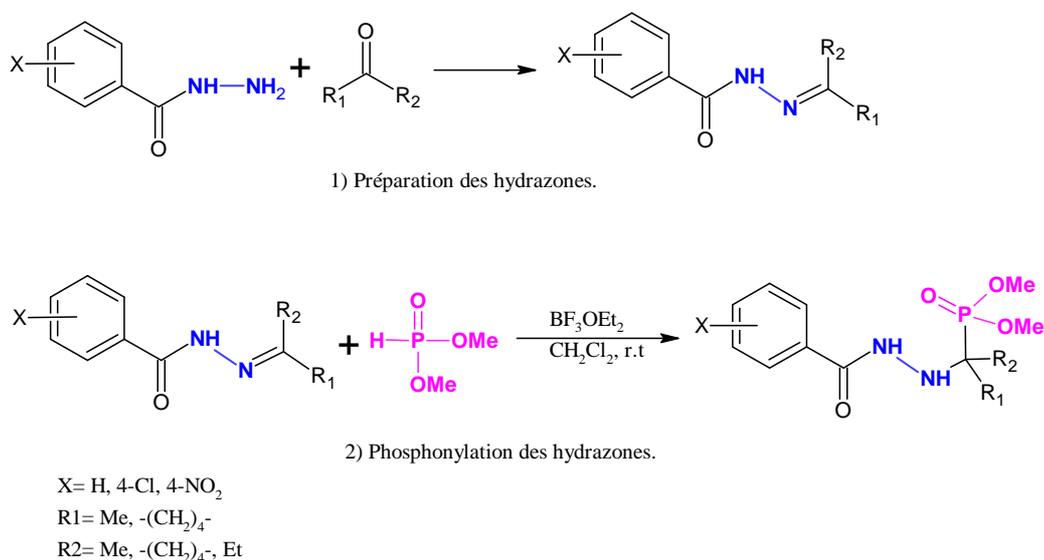


Figure I.38 : Réactions de synthèse des α -hydrazino-(disubstitué)-alkylphosphoniques.

Toujours dans le domaine de synthèse des hydrazinophosphonates, E. D. Matveeva et *al* ont préparé une série de nouveaux dérivés α -benzoylhydrazinophosphonates avec des bons rendements. La figure I.39 présente la procédure de synthèse utilisée, elle consiste en

première temps de synthétisé une série de benzoylhydrazones à partir des aldéhydes hétérocycliques et aromatiques et des acétones aliphatiques, hétérocycliques et aromatiques, suivi par la réaction de phosphorylation des hydrazones obtenus par le diéthylephosphite en présence du chlorure d'aluminium [tetra(*tert*-butyl)phthalocyanine] comme catalyseur [62]. Une année plus tard, E. D. Matveeva *et al* ont utilisé le chlorure d'aluminium [tetra(*tert*-butyl)phthalocyanine] une autre fois comme catalyseur dans la réaction d'hydrophosphorylation des hydrazones dérivés des cétones cycliques, qui ont été obtenus à partir des hydrazides acides L-aminés et glutathion [63].

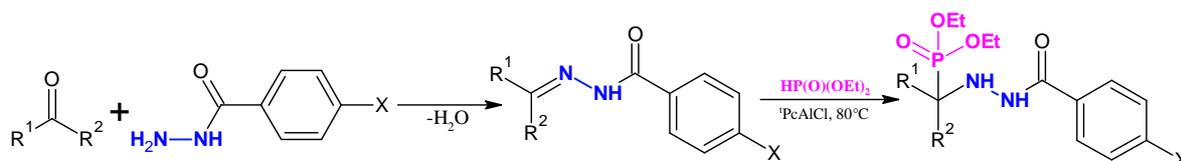


Figure I.39 : Réaction de synthèse des dérivés α -benzoylhydrazinophosphonates.

En 2011, Nidhi Gangwar et Virendra Kumar Kasana ont développé une procédure simple pour la synthèse d'une série des α -aminophosphonates, en utilisant l'acide tartrique comme catalyseur (Figure I. 40). Ils ont réagi le triéthylephosphite avec des imines en présence de l'acide tartrique (10 mol%) pour produire les α -aminophosphonates correspondantes selon la réaction d'Arbuzov sur les imines. Les résultats obtenus montrent que l'acide tartrique est un catalyseur efficace pour synthétiser les α -aminophosphonates avec des bons rendements et prend moins de temps de réaction par rapport aux autres catalyseurs acides de Lewis utilisés [64].

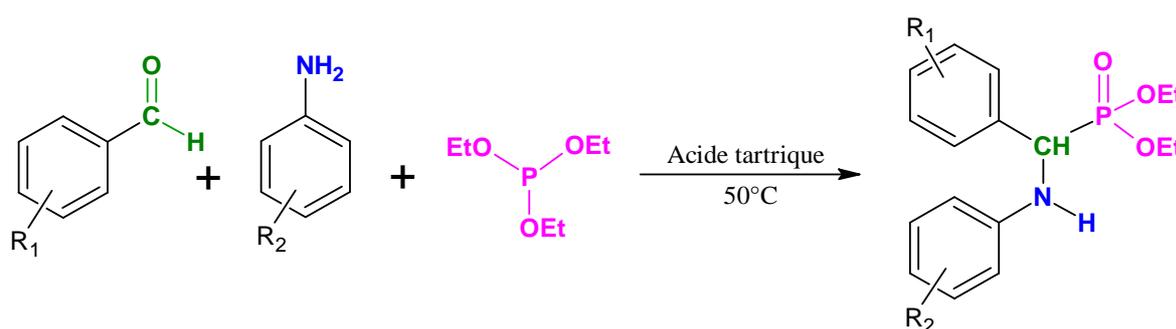


Figure I.40: Réaction de Synthèse d'une série des α -aminophosphonates en présence de l'acide tartrique comme catalyseur.

Amulrao U. Borse *et al* ont préparé une nouvelle série de *N*-phenyl isoquinolone-1-phosphonates (Figure I.41), en utilisant la réaction de Kabachnik–Fields entre les dérivés

de l'aniline, le triéthylephosphite et l'éthyle 2-(2-formyl-4,5-diméthoxyphényl) acétate dans l'acétonitrile et en présence de l'acide trifluoroacétique comme catalyseur [65].

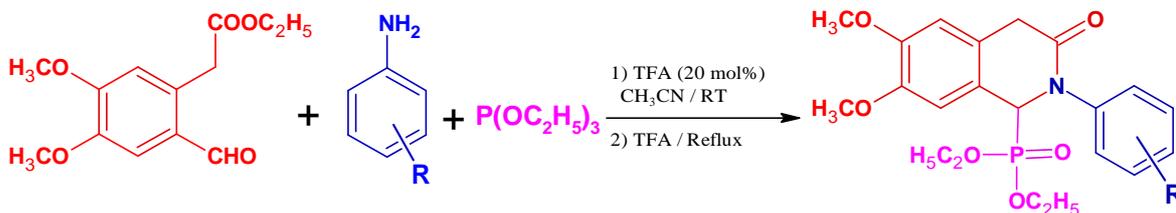
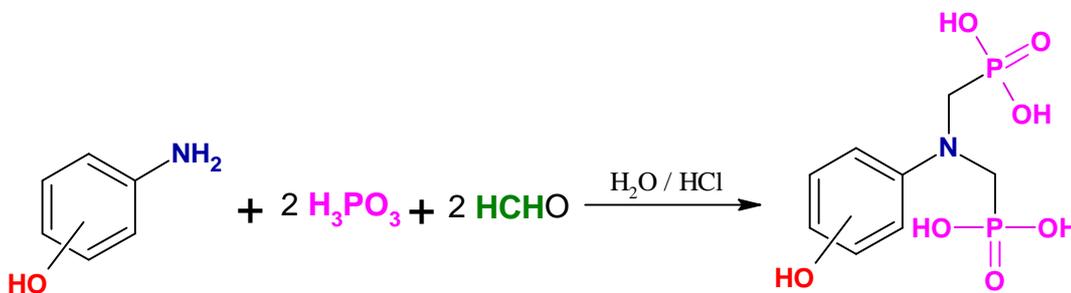


Figure I.41: Réaction de synthèse de *N*-phenyl isoquinolone-1-phosphonates.

Récemment, en 2016 A. Hellal et *al* ont synthétisé une série de nouvelles molécules acides α -aminophosphoniques (Figure I.42) par réaction entre trois composés : l'acide phosphoreux le formaldéhyde et une série d'aminophénols en milieu acide chlorhydrique concentré à température ambiante. Les molécules obtenues ont été caractérisées par IR-TF RMN¹H, RMN¹³C, RMN³¹P et analyse élémentaires. Ensuite, une étude théorique par la méthode DFT sur une base B3LYP/6-31G (d,p) a été effectuée pour déterminer les structures géométriques optimisées et les propriétés électroniques des molécules synthétisées, ainsi que les fréquences vibrationnelles et les propriétés thermodynamiques ont été calculées théoriquement et comparées avec les résultats expérimentales [66].



meta-, ortho-, para- aminophénole

Figure I.42: Synthèse des acides α -aminophosphoniques à base d'aminophénols.

Une série d'acides bis (phosphonique) amino-polymères a été synthétisée par Qianping Ran et *al* selon la procédure de Moedrizier-Irani avec des excellents rendements. Les structures chimiques et les masses molaires des composés obtenus ont été déterminées par RMN¹H, RMN³¹P et chromatographie par perméation de gel respectivement [67].

Plus récemment, A. Hellal et *al* ont présenté une nouvelle procédure de synthèse convenable pour la préparation d'une série d'esters α -aminoéthylephosphonates à base d'aminophénols (Figure I.43). La procédure utilisée consiste de réagir en une seule fois des

aldéhydes aromatiques et des aminophénols avec le diéthylephosphite en présence de (10 mol%) d'acides naturels dans l'eau comme catalyseurs, notamment, l'acide citrique, l'acide malique, l'acide tartrique et l'acide oxalique. Les produits synthétisés ont été caractérisés par les méthodes spectroscopiques IR-TF RMN¹H, RMN¹³C, RMN³¹P et analyse élémentaire. Les résultats obtenus montrent que l'ajout de l'un des acides naturels étudiés dans le milieu réactionnels permet d'obtenir des rendements élevés [68].

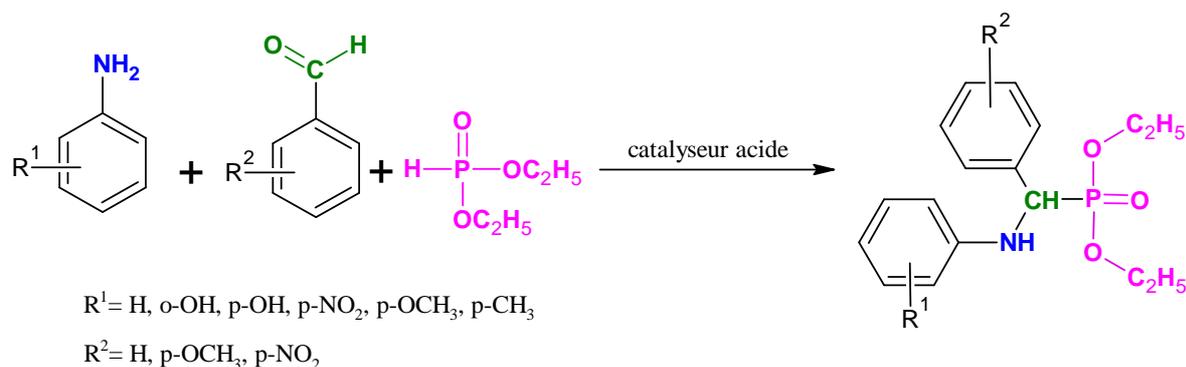


Figure I.43: Synthèse des esters aminophosphoniques en présence des acides naturels comme catalyseurs.

I.5. Applications des phosphonates

Aujourd'hui, les phosphonates présentent un large domaine d'applications notamment les aminophosphonates, en raison de leurs propriétés structurales analogues à celles de plusieurs produits naturels. Dans la suite, on présente les différents domaines d'applications des ces molécules avec quelque travaux antérieurs cités dans la littérature.

I.5.1. Dans la corrosion

Plusieurs travaux ont été cités dans la littérature impliquant les phosphonates en tant que des inhibiteurs de corrosion efficaces, Parmi ceux-ci :

En 2015, S. Saker et *al* ont étudié l'activité inhibitrice de l'acide {Méthylènebis [(2-hydroxy-5, 1, 3-phenylène)bisméthylène]} tétraphosphonique (Figure I.44) vis-à-vis la corrosion de l'acier au carbone en solution 3% NaCl. L'activité inhibitrice de la molécule étudiée a été évaluée par la mesure du potentiel en circuit ouvert (OCP), les courbes de polarisation et la spectroscopie d'impédances électrochimiques. La surface de l'acier au carbone a été analysée par la microscopie électronique à balayage (MEB) et les rayons X. D'autre part les paramètres thermodynamiques d'adsorption de la molécule inhibitrice sur la surface de l'acier ont été calculés afin de déterminer le mécanisme de corrosion. Les résultats obtenus montrent que la molécule étudiée est un inhibiteur de corrosion efficace

et il protège la surface de l'acier par adsorption physique et chimique à la fois et leur adsorption est obéie à l'isotherme de Langmuir [69].

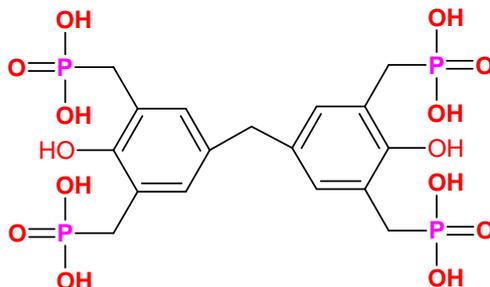


Figure I.44 : La structure chimique de l'inhibiteur étudié par Saker et *al.*

Une série de cinq dérivés aryles sulfonamidométhylphosphonates (Figure I.45) a été synthétisée par C.B. Verma et *al* et leurs activité inhibitrice de corrosion vis-à-vis l'acier doux en milieu HCl 1M a été étudiée par les méthodes chimiques, électrochimiques, microscope électronique à balayage (MEB), microscope à force atomique (AFM) et les calculs de la chimie quantiques. Les résultats expérimentaux montrent que les molécules étudiées sont des bons inhibiteurs de corrosion de l'acier doux en milieu HCl 1M et leurs efficacités d'inhibition augmentent avec la concentration. En outre, l'étude par les courbes de polarisation montre que les molécules étudiées sont des inhibiteurs mixtes et leur adsorption sur la surface de fer est obéie à l'isotherme de Langmuir. Enfin, les paramètres thermodynamiques et les paramètres de la chimie quantiques ont été calculés et discutés pour interpréter le mécanisme d'adsorption [70].

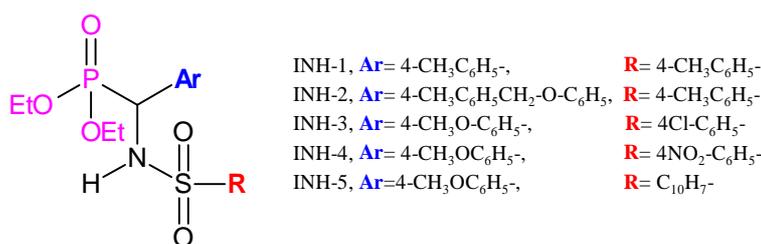


Figure I.45 : Les structures chimiques des inhibiteurs étudiés par Verma et *al.*

Le comportement inhibiteur de corrosion des trois dérivés l'acide laurylphosphonique (LPA), l'éthyllaurylphosphonate (ELP) et le diéthyllaurylphosphonates (DELP) vis-à-vis l'acier au carbone XC35 a été étudié par X. H. TO et *al.*, en utilisant les méthodes électrochimiques : les courbes courant-tension à l'état stationnaire et les mesures d'impédances électrochimiques avec une électrode à disc tournante. Les résultats obtenus montrent que le dérivé ELP présente la meilleure efficacité

inhibitrice par rapport aux autres dérivés durant 24h d'immersion et à une concentration de 5% en inhibiteur. D'autre part, une étude par spectroscopie IR montre que le film protecteur est formé par réaction entre les dérivés phosphoniques étudiés (Figure I.46) et la surface de l'acier et ceci est traduit par la formation des sels métalliques en surface [71].

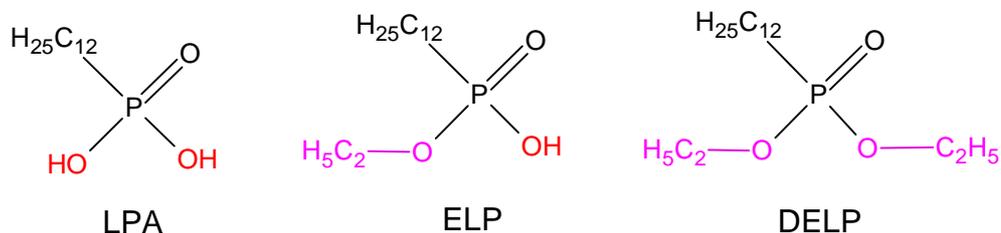


Figure I.46 : Les structures chimiques des inhibiteurs étudiés par TO et *al.*

Les propriétés inhibitrices de corrosion et antibactériennes de l'acide aminotris-méthylène phosphonique (ATMP) ont été étudiées par Najoua Labjar et *al.* L'ATMP a été étudié en tant que inhibiteur de corrosion de l'acier au carbone en milieu HCl 1 M, en utilisant les techniques suivantes : les essais gravimétriques, les courbes de polarisation et la spectroscopie d'impédances électrochimiques (EIS). Les résultats obtenus montrent que l'ATMP (Figure I.47) est un inhibiteur mixte efficace et leur efficacité augmente avec la concentration. D'autre part, l'adsorption des molécules de l'inhibiteur sur la surface métallique est obéie à l'isotherme de Langmuir et contrôlée par la physisorption. Les résultats de l'EIS ont été modélisés afin de déterminer le circuit électrique équivalent qui représente le système [72].

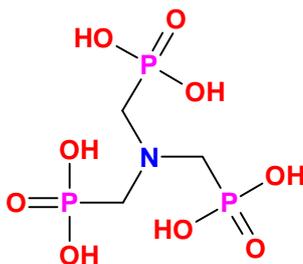


Figure I.47 : La structure chimique de l'inhibiteur ATMP.

L'efficacité inhibitrice de corrosion de l'acide hexaméthylène diamine tétraméthyl-phosphonique (HMDTMP) a été étudiée par R. Laamari et *al.*, en utilisant les essais gravimétriques et les techniques électrochimiques. Les courbes de polarisation montrent que le HMDTMP (Figure I.48) est un inhibiteur mixte et leur adsorption sur la surface de l'acier est en agrément avec l'isotherme de Langmuir, d'autre part, la valeur de l'énergie libre calculée confirme la spontanéité et la nature chimique de l'adsorption. Une étude

complémentaire par le microscope électronique à balayage a été effectuée montre la formation d'une couche protectrice de l'inhibiteur sur la surface de l'acier [73].

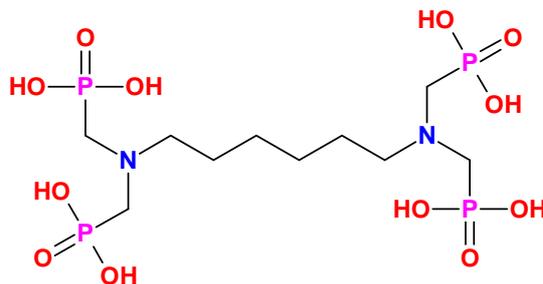


Figure I.48 : La structure chimique de l'inhibiteur HMDTMP.

M. Prabakaran et *al* ont étudié la corrosion de l'acier doux en milieu aqueux, en utilisant un mélange synergique contenant l'acide imino diméthylphosphonique (IDMPA, Figure I.49) et le Zn^{2+} . L'effet synergique de l'IDMPA dans le contrôle de la corrosion de la l'acier doux a été étudié par les essais gravimétriques et les techniques électrochimiques, en présence de Zn^{2+} . La surface de l'acier doux en présence et en absence de l'inhibiteur étudié a été caractérisée par IR-TF, microscopie électronique à balayage et les rayons X. D'autre part, une étude théorique notamment les calculs de la chimie quantique a été effectuée pour déterminer une corrélation entre les paramètres quantiques et l'efficacité inhibitrice [74].

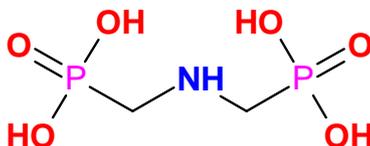


Figure I.49 : Structure moléculaire de l'inhibiteur IDMPA.

Les deux dérivés (Figure I.50) le diméthyl-(4-méthoxyphényl) (phénylamino) méthyl phosphonate (DMMP) et le diméthyl phényl (phénylamino)méthylphosphonate (DPMP) ont été synthétisés par Mahendra Yadav et *al*. L'étude de leurs pouvoirs inhibiteurs de corrosion vis-à-vis l'acier N80 en milieu HCl 15% a été effectuée en utilisant les deux techniques les courbes de polarisation et la spectroscopie d'impédances électrochimiques. La surface de l'acier N82 en absence et en présence des inhibiteurs a été analysée par les méthodes microscopiques, notamment la microscopie électronique à balayage (MEB), les rayons X et la microscopie à force atomique (AFM). La théorie de densité fonctionnelle (DFT) a été employée pour déterminer les paramètres quantiques des inhibiteurs étudiés [75].

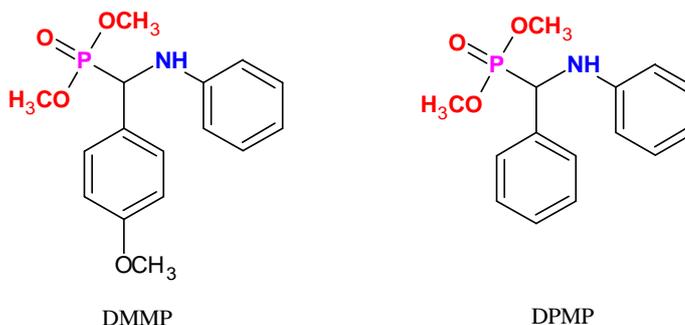


Figure I.50 : Structures moléculaires des inhibiteurs DMMP et DPMP.

I.5.2. Dans la médecine et la biologie

Les phosphonates, notamment les aminophosphonates sont un groupe important de composés médicinaux, et leur synthèse a été au centre d'une attention considérable dans la chimie organique, ainsi que la chimie médicinale. Aujourd'hui, plusieurs médicaments à base des phosphonates sont présents dans le marché. Ci-après, on présente quelques exemples de ces médicaments.

Les propriétés antivirales de la (S)-1-(3-hydroxy-2-phosphonylméthoxypropyl) cytosine (HPMPC, cidofovir), ont été décrites en première fois en 1987 par De Clercq et *al.* Ce composé est développé comme un médicament antiviral par Antonín Holý et aujourd'hui il est présenté dans le marché comme un médicament sous le nom **Vistide®** (Figure I.51), il est actif pratiquement contre tous les virus à ADN, y compris les polyomavirus, les papillomavirus, les adénovirus, les herpèsvirus et les poxvirus. D'un point de vue clinique, le cidofovir a été autorisé pour l'utilisation dans le traitement de la rétinite à HCMV chez les malades du SIDA, par voie intraveineuse avec une dose de 5mg/kg une fois toutes les deux semaines [76–78].



Figure I.51 : Le (S)-1-(3-hydroxy-2-phosphonylméthoxypropyl) cytosine (HPMPC, cidofovir, Vistide®).

Le bis(pivaloyloxyméthyle)ester du 9-(2-phosphonylméthoxyéthyle)adénine, bis(POM)PMEA ou l'Adefovir dipivoxil (Figure I.52), est un autre médicament antirétroviral à base des nucléosides phosphonates développé par De Clercq et Antonín Holý. Ce médicament commercialisé sous le nom de **Hepsera**[®] est indiqué dans le traitement des patients adultes atteints d'hépatite B chronique [79–81].

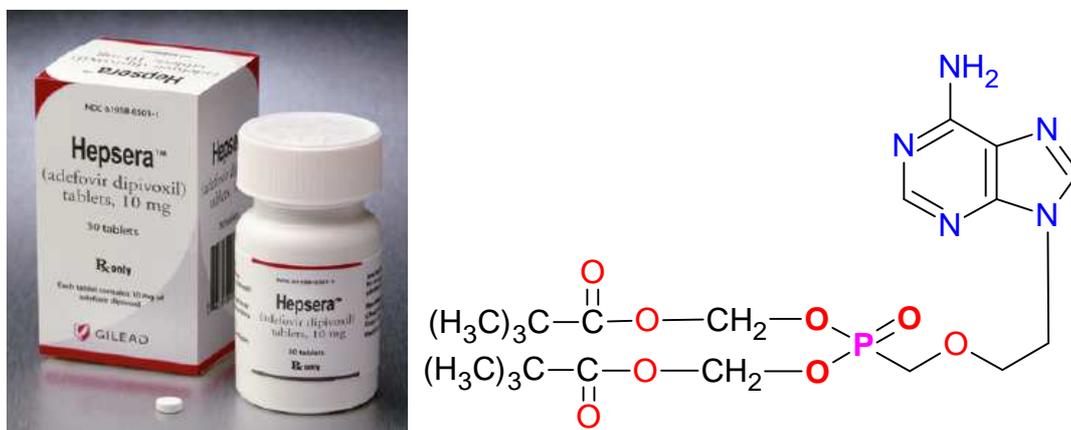


Figure I.52 : L'Adefovir dipivoxil (**Hepsera**[®]).

L'activité antivirale du L (*R*)-9-(2-phosphonylméthoxy-propyl) adénine (PMPA, tenofovir, bis(isopropylxycarbonyloxyméthyl) ester de PMPA, tenofovir disoproxil fumarate, **Viread**[®]) (Figure I.53) a été décrite pour la première fois en 1993 [82]. D'un point de vue clinique, le ténofovir disoproxil fumarate (TDF) a été autorisé pour le traitement des infections par le HIV (SIDA) et aujourd'hui, il est disponible dans le marché en trois formes pharmaceutiques (Figure I.54) : soit le **Viread**[®] lui-même comme un seul médicament ou soit combiné avec l'Emtriva[®] (**Truvada**[®]) ou soit combiné avec l'Emtriva[®] et le Sustiva[®] (**Atripla**[®]) [83].

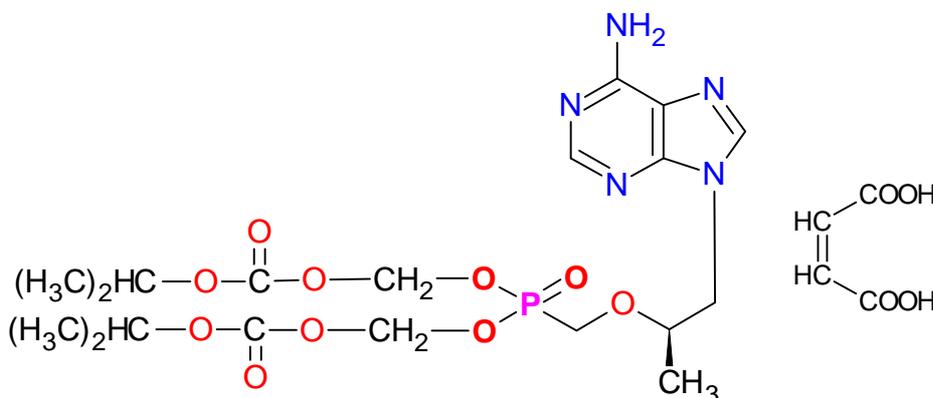


Figure I.53 : La structure chimique du Tenofovir disoproxil fumarate (TDF, **Viread**[®]).



Figure I.54 : Les trois médicaments utilisés dans le traitement de l'infection par le VIH (SIDA).

L'acide alendronique (Figure I.55) est un bisphosphonate commercialisé sous le nom de **Fosamax**[®]. Généralement, ce médicament est utilisé dans le traitement contre l'ostéoporose et d'autres maladies osseuses. Il est aussi vendu en combinaison avec la vitamine D sous le nom **Fosavance**[®] [84, 85].



Figure I.55 : La structure chimique de l'acide alendronique et les médicaments à base d'alendronate.

Un autre médicament est largement utilisé dans la prévention de l'ostéoporose est l'acide (3-amino-1-hydroxypropane-1,1-diyl)bisphosphonique ou l'acide pamidronique (Figure I.56). Il est indiqué généralement pour prévenir la perte osseuse et traiter l'ostéoporose et dans certains cancers à forte propension osseuse, tel que le myélome multiple [86].

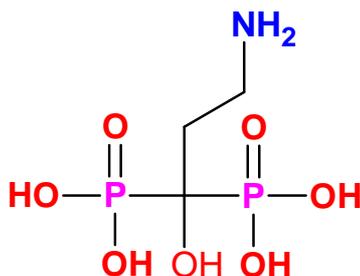


Figure I.56 : La structure moléculaire de l'acide pamidronique.

En plus de l'acide alendronique et l'acide pamidronique, le marché est riche aujourd'hui, en autres médicaments (Figure I.57) utilisés pour traiter et prévenir l'ostéoporose tels que : l'acide risédronique (**Actonel**[®]), l'acide ibandronique (**Bondronat**[®], **Bonviva**[®]), l'acide zolédronique (**Zometa**[®], **Aclasta**[®]), l'acide clodronique (**Bonefos**[®], **Clastoban**[®], **Lytos**[®]), l'acide étidronique (**Didronel**[®], **Osteodidronel**[®]) et l'acide tiludronique (**Skelid**[®]) [87, 88].

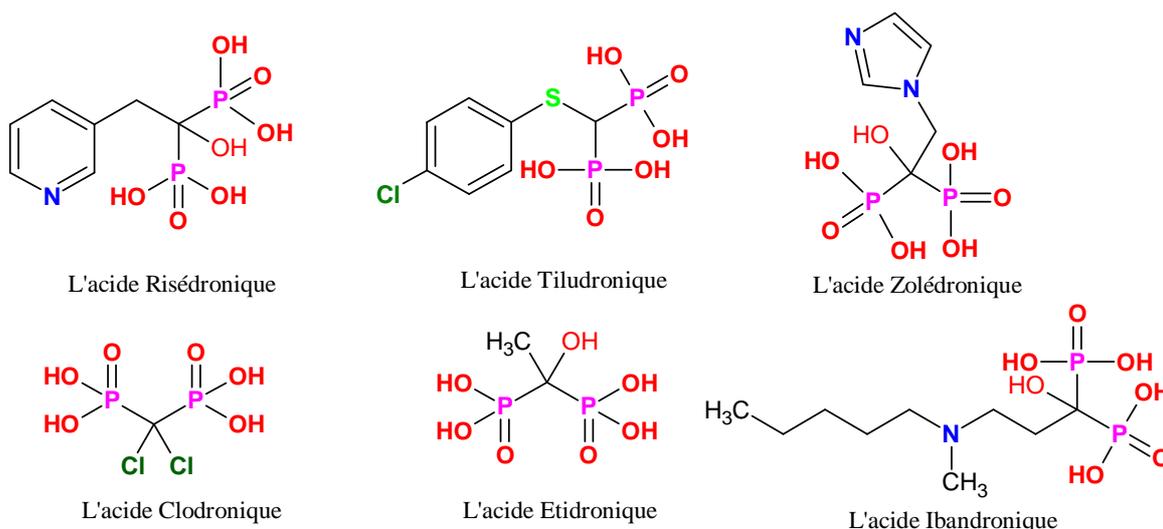


Figure I.57 : Médicaments à base des bisphosphonates utilisés pour traiter l'ostéoporose.

La fosfomicine ou l'acide [(2*R*,3*S*)-3-méthylloxiran-2-yl]phosphonique commercialisé sous le nom **Fosfocine**[®] (Figure I.58), est un antibiotique présente un effet bactéricide en détruisant la bactérie par inhibition de la première étape de la synthèse de la paroi cellulaire (inhibition de la pyruvile transférase). Elle est indiquée généralement dans le traitement des infections des voies urinaires, notamment dues à *E.coli*, *Proteus*, *Klebsiella*, *Enterobacter*, *Pseudomonas*, *Serratia*, *Enterococcus* et *Staphylocoque* [89].

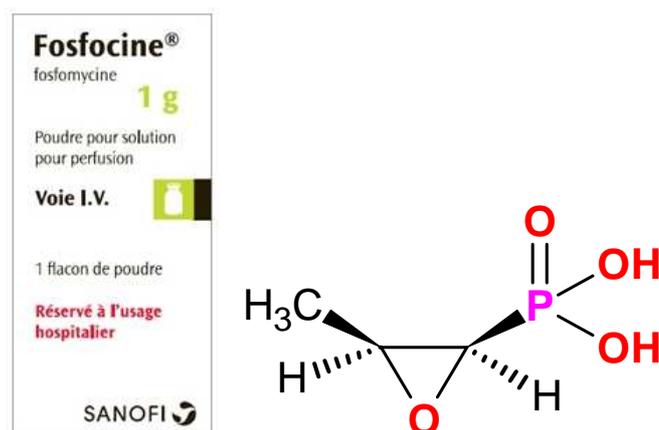


Figure I.58 : La fosfomycine (Fosfocine®).

Récemment, En 2015, Hellal Abdelkader et *al* ont étudié les propriétés biologiques de trois nouveaux dérivés acides α -aminophosphoniques synthétisés à partir d'une série de trois aminophénols. Pour cela, les auteurs ont évalué *in vitro* l'activité antibactérienne et antifongique des trois composés, en utilisant quatre types de bactéries à Gram positif (*Bacillus subtilis* (ATCC 6633), *Bacillus megaterium* (ATCC 14581), *Staphylococcus aureus* (ATCC 25923) et *Enterobacter aerogenes* (ATCC13048)), quatre types de bactéries à Gram négatif (*Escherichia coli* (ATCC 25922), *Pseudomonas aeruginosa* (ATCC 27853), *Salmonella typhimurium* (ATCC 23564) et *Klebsiella pneumoniae* (ATCC 700603) et trois fungi *Candida albicans* (ATCC 90028), *Aspergillus fumigatus* (ATCC 204305) et *Aspergillus flavus* (ATCC 204304)). D'autre part, la concentration minimale d'inhibition (MIC) et la concentration bactérienne minimale (MBC) ont été déterminées par la technique de dilution en série. Les résultats obtenus montrent que les acides α -aminophosphoniques étudiés ont un potentiel antibactérien et présentent des propriétés antifongiques importantes [90].

Boduszek et *al* ont synthétisé et évalué l'activité inhibitrice des protéases à sérine d'une série d'aminophosphonates hétérocycliques. D'autre part, la plupart des composés obtenus ont été testés comme des herbicides contre quelques plantes sélectionnées et les résultats préliminaires obtenus indiquent que certaines des composés testés montrent une activité herbicide importante [91].

Une série de dérivés α -aminophosphonates a été préparé par Guna Subba Reddy et *al* et leurs activités antioxydantes ont été évaluées en utilisant la technique DPPH, la technique de piégeage de l'oxyde nitrique (NO) et les essais de mesure du pouvoir

réducteur. Les résultats montrent que les molécules synthétisées présentent une activité antioxydante importante [92].

Une série d' α -aminophosphonates dérivés de chitosane ont été synthétisées et caractérisées par Yukun Qin et al et leurs activités antifongiques ont été évaluées in vitro, en utilisant quatre fungi (*Rhizoctonia solani* Kühn (*R. solani*), *Phomopsis asparagi* (Sacc.) (*P. asparagi*), et *Fusarium oxysporum* (*F. oxysporum*). Les tests de l'activité antifongique effectués montrent que les composés synthétisés présentent des activités inhibitrices des fungi importante [93].

I.5.3. Traitement des eaux et protection de l'environnement

Les acides phosphoniques et les acides α -aminophosphoniques sont largement utilisés dans le domaine de traitement des eaux. Dans ce contexte plusieurs études ont été effectuées afin de déterminer leurs impacts dans ce domaine.

Le comportement de trois acides α -aminophosphoniques, l'acide aminotriméthylène phosphonique (ATMP), l'acide éthylènediaminetétraméthylène phosphonique (EDTMP) et l'acide diéthylènetriaminépéntaméthylène phosphonique (DTPMP) a été étudié par Bernd Nowack dans sept usines de traitement des eaux usées en Suisse [94].

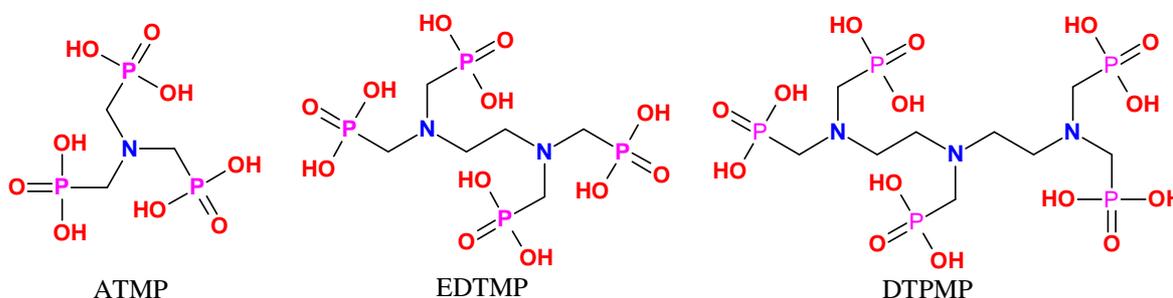


Figure I.59 : Les structures chimiques des trois acides α -aminophosphoniques utilisés par Bernd Nowack en traitement des eaux usées.

Un nouveau genre d'agent (Figure I.60) de traitement des eaux a été étudié par Marie Lo Re et Jasbir S. Gill. Les auteurs ont effectué une étude comparative de la cinétique d'inhibition et de précipitation des carbonates de calcium en milieu aqueux en présence du polyamino polyether méthylène phosphonate (PAPEMP) et de l'acide hydroxyéthylidène-1,1-diphosphonique (HEDP). Les résultats obtenus montrent que le PAPEMP il a un effet de chélation et d'inhibition du carbonates de calcium élevée par rapport au HEDP [95].

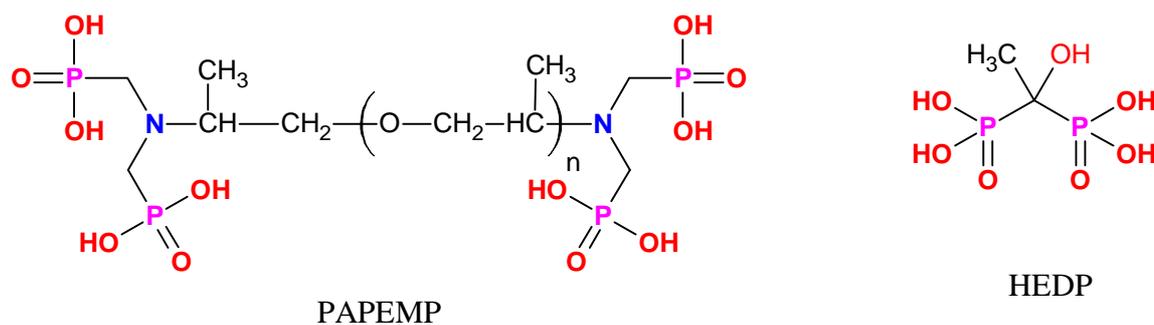


Figure I.60 : Les structures chimiques de PAPEMP et d'HEDP.

Z. Amjad et *al* ont étudié l'inhibition et la précipitation des sulfates de calcium dihydratés en milieu aqueux par trois composants l'acide polyacrylique (PAA), le PAPEMP et le mélange PAA/PAPEMP. D'autre part, le comportement des trois inhibiteurs précédents est comparé avec d'autres acides phosphoniques notamment l'acide aminotriméthylène phosphonique (AMP), l'acide hydroxyphosphono acétique (HPA), l'acide hydroxyethylidène 1,1-diphosphonique (HEDP) et l'acide 2-phosphonobutane 1,2,4-tricarboxylic (PBTC). Les résultats obtenus montrent que le PAPEMP présente un effet synergétique sur les performances de PAA et indiquent aussi que le PAPEMP montre un comportement important par rapport aux autres phosphonates testés [96].

I.5.4. Complexation des métaux

Le pouvoir complexant des acides phosphoniques est déterminé en première fois par Schwarzenbach en 1949 [97]. Après 1949, de nombreuses études ont été effectuées dans ce contexte et les travaux présentés dans la littérature montrent que les acides phosphoniques et les acides α -aminophosphoniques sont des agents de chélation efficaces vis-à-vis les ions métalliques. Quelques-uns ont été représentés ci après.

Chafaa Salah et *al* ont étudié le pouvoir chélatant de certains ligands dérivés de phosphonates à base du phénol substitué vis-à-vis quelques métaux de transition et alcalinoterreux, en utilisant les techniques potentiométrique et spectroscopiques UV-vis. Ils ont déterminé que les ligands étudiés forment des complexes très stables avec les métaux utilisés [30, 98, 99].

JOANNA et *al* ont étudié la complexation du cuivre par une série d'acides diaminophosphoniques et dipeptides phosphoniques en milieu aqueux, en utilisant les techniques potentiométrique et spectroscopiques UV-vis, CD et EPR. Les résultats de cette étude montrent que le pouvoir complexant des d'acides diamino phosphoniques vis-à-vis

les ions Cu(II) est supérieur à celui des dipeptides phosphoniques [100]. En 2009, JOANNA et *al* ont publié un autre travail qui présente une étude du comportement chélateur de trois dérivés acides α -aminophosphoniques vis-à-vis les ions Cu(II), Ni(II) et Zn(II), en utilisant les méthodes potentiométrique et spectroscopique. Les auteurs ont démontré que la présence de l'atome d'azote dans la structure moléculaire des α -aminophosphonates augmente la stabilité de leurs complexes avec les métaux de transition [101].

Les propriétés acides et complexantes d'une série de trois acides di-, tri- et tetra-phosphoniques (H_6L1 , H_8L2 , and $H_{10}L3$) ont été étudiées par Nabila Aliouane et *al*. Le pouvoir chélatant des trois dérivés a été déterminé vis-à-vis les ions Fe(III) et Cu(II) en milieu aqueux par titrage potentiométrique. Ils ont constaté qu'en conditions acides ($0 \leq pH \leq 5$), le Fer et le Cuivre présentent une affinité élevée vis-à-vis ces ligands. D'autre part, ils ont déterminé dix constantes de stabilités pour le système $H_{10}L3/Fe$, neuf constantes pour le système $H_{10}L3/Cu$ et six constantes pour les deux systèmes H_8L2/Fe et H_8L2/Cu [102].

Radoslaw Lipinski et *al* ont évalué la capacité complexante d'une série d'aminophosphonates dérivés de pyridine vis-à-vis les ions Cu(II), en utilisant les méthodes potentiométrique et spectroscopique. Les résultats obtenus montrent que la présence de l'atome d'azote dans les dérivés de pyridine augmente le pouvoir chélatant vis-à-vis les ions métalliques [103].

Des complexes de l'élément radionucléaire ^{177}Lu avec deux ligands acides polyaminophosphoniques cycliques (DOTMP et CTMP) ont été préparés par Tapas Das et *al* avec des bons rendements (>99%). Les complexes obtenus ont montré une excellente stabilité et ont présenté des propriétés radionucléidiques importantes dans le traitement de la douleur osseuse due à des métastases [104]. Beaucoup d'autres études ont été citées dans la littérature montrent que les phosphonates sont des chélateurs efficaces des métaux radioactifs et des lanthanides et présentent des propriétés radiopharmaceutiques importantes dans le traitement des métastases osseuses douloureuses. Parmi ceux-ci on trouve par exemple les complexes polydentates des phosphonates avec le ^{186}Re , le ^{188}Re , le ^{105}Rh , le ^{170}Tm , ^{153}Sm et le ^{175}Yb [105–110].

La complexation des métaux lourds comme le Cr par les deux acides phosphoniques ATMP et HEDP a été étudiée par Stella Lacour et *al*, en utilisant la technique potentiométrique et les constantes de stabilités des différents complexes formés

en solution aqueux ont été déterminées à l'aide des programmes Martell et Motekaitis [111].

I.6. Conclusion

Dans ce chapitre nous avons présenté les études antérieures décrites dans la littérature sur les phosphonates, leurs dérivés, leurs méthodes de synthèse et leurs applications dans les différents domaines. Cette étude bibliographique montre que la synthèse et l'application des phosphonates, notamment les α -aminophosphonates se sont beaucoup développées au cours des dernières années. Vu de cette importance qu'on a inspirée à partir de la littérature, nous avons présenté et développé dans le chapitre suivant une synthèse de nouveaux dérivés α -aminophosphoniques à base d'hydrazine aromatique suivi par leurs caractérisation par les méthodes physicochimiques et spectroscopiques.

Les Références :

- [1] Menschutkin N. Ueber die Einwirkung des Chloracetyls auf phosphorige Säure. Ann Chem Pharm. 1865;133:317–20.
- [2] Von Baeyer H, Hofmann KA. Acetodiphosphorige Säure. Beitr Dtsch Chem Ges. 1897;30:1973–1978.
- [3] Michaelis A, Becker T., Uber die Constitution der phosphorigen Säure. Ber. 1897;30:1003–9.
- [4] Michaelis A, Kaehne R. Ueber das Verhalten der Jodalkyle gegen die sogen. Phosphorigsäureester oder O-Phosphine. Berichte. 1898 ;31:1048–55.
- [5] Arbuzov AE. Reactions of alkyl halides with phosphites. J. Russ. Phys. Chem. Soc. 1906;38:687.
- [6] Pudovik AN, Zametaeva GA. New Method For The Synthesis Of Phosphonic And Phosphinic Esters And Their Thio Analogs Communication 13. Addition Of O,O-diethyl Hydrogen Phosphorothidite To Ketones And Aldehydes. Russian Chemical Bulletin 1952;1:825–30.
- [7] Abramov VS. Reaction of dialkyl phosphites with aldehydes and ketones. A new method of preparation of esters of hydroxyalkanephosphonic acids. Zh Obshch Khim 1952;22 :647-652.
- [8] Horiguchi M, Kandatsu M. Isolation of 2-aminoethane phosphonic acid from rumen protozoa. Nature. 1959;184:901–2.
- [9] Shimizu H, Kakimoto Y, Nakajima T, Kanazawa A, Sano I. Isolation and Identification of 2-Aminoethyl-phosphonic Acid from Bovine Brain. Nature 1965;207: 1197–8.
- [10] Miceli MV, Henderson TO, Myers TC. 2-Aminoethylphosphonic Acid Metabolism During Embryonic Development of the Planorbid Snail Helisoma. Science 1980;209:1245–7.
- [11] Levesque C. Synthèse énantiosélective par catalyse enzymatique de dérivés de la phosphonothrixine, du cis-2,2-diméthyl-1,3-cyclohexanediol et du 7-azabicyclo[2.2.1] heptane. Mémoire présenté pour l'obtention du grade de maître es sciences (M.Sc.). Université LAVAL Québec, 2010, pp 21.

- [12] Kimura T, Takahashi E, Nakamura K, Arahira M, Iida M. J. Phosphonothrixin, a novel herbicidal antibiotic produced by *Saccharothrix* sp. ST-888. I. Taxonomy, fermentation, isolation and biological properties. *Antibiotics* 1995;48:1124–1129.
- [13] Nakamura K, Kimura T, Takahashi E. Phosphonothrixin, a novel herbicidal antibiotic produced by *Saccharothrix* sp. ST-888. II. Structure determination., *J. Antibiotics* 1995;48:1130–3.
- [14] Kabachnik MI, Medved TY. Новый метод синтеза α -аминофосфиновых кислот. *Dokl Akad Nauk SSSR*. 1952;83:689–92.
- [15] Fields EK. The Synthesis of Esters of Substituted Amino Phosphonic Acids. *J. Am. Chem. Soc.* 1952;74:1528–31.
- [16] Kiss T, Lazar I, in: Kukhar VP, Hudson HR (Eds.). *Aminophosphinic and Aminophosphonic Acids, Chemistry and Biological Activity*. Chichester: John Wiley & Sons Ltd; 2000, p. 285.
- [17] Lacour S, Deluchat V, Bollinger J-C, Serpaud B. Complexation of some trivalent cations (Al(III), Cr(III), Fe(III)) with two phosphonic acids in the pH-range of fresh waters. *Talanta* 1998;46:999–1009.
- [18] Popov K, Rönkkömäki H, Lajunen LHJ. Critical evaluation of stability constants of phosphonic acids. *Pure Appl Chem* 2001;63:1641–77.
- [19] Fleisch H. Bisphosphonates: a new class of drugs in diseases of bone and calcium metabolism. *Recent Results Cancer Res* 1989;116:1–28.
- [20] De Clercq E. Clinical Potential of the Acyclic Nucleoside Phosphonates Cidofovir, Adefovir, and Tenofovir in Treatment of DNA Virus and Retrovirus Infections. *Clin Microbiol Rev.* 2003;16:569–96.
- [21] Andrei G, Snoeck R, Piette J, Delvenne P, De Clercq E. Antiproliferative effects of acyclic nucleoside phosphonates on human papillomavirus (HPV)-harboring cell lines compared with HPV-negative cell lines. *Oncol. Res.* 1998 ;10:523–31.
- [22] Van Staaldouin LM, McSorley FR, Schiessl K, Séguin J, Wyatt P B, Hammerschmidt F, Zechel DL, Jia Z. Crystal structure of PhnZ in complex with substrate reveals a di-iron oxygenase mechanism for catabolism of organophosphonates. *Proc Natl Acad Sci U S A.* 2014;111: 5171–6.

- [23] Pokalwar RU, Hangarge RV, Maske PV, Shingare MS. Synthesis and antibacterial activities of α -hydroxyphosphonates and α -acetyloxyphosphonates derived from 2-chloroquinoline-3-carbaldehyde. *Arkivoc* 2006;11:196–204.
- [24] Fontaine L, Derouet D, Chairatanathavorn S, Brosse JC. Fixation of chelating molecules on polyphosphonates through chemical modification Part I. Synthesis and characterization. *Reactive Polymers* 1993;19:47–54.
- [25] Troev K. *Chemistry and Application of H-phosphonate*. Amsterdam: Elsevier; 2006, p. 77–88.
- [26] Brosse JC, Fontaine L, Derouet D, Chairatanathavorn S. Fixation d'amines pharmacologiquement actives sur les polyphosphonates, 1. Etude sur molécule modèle. *Macromolecular Chemistry and Physics* 1989;190:2329–38.
- [27] Jacobsen HI, Griffin MJ, Preis S, Jensen EV. Phosphonic Acids. IV. Preparation and Reactions of β -Ketophosphonate and Enol Phosphate Esters. *J. Am. Chem. Soc.* 1957;79:2608–12.
- [28] Ford-Moore AH, Perry BJ. Diisopropyl methylphosphonate. *Organic Syntheses Vol.* 1951;31:33–34.
- [29] Nagata W, Wakabayashi T, Hayase Y. Diethyl 2-(cyclohexylamino)vinylphosphonate. *Org. Synth.* 1973;53:44–47.
- [30] Chafaa S, Meullemeestre J, Schwing MJ, Vierling F, Bohmer V. (o-Hydroxyphenyl)methylphosphonic acids: spectrophotometric determination of their pKa values and of the deprotonation sequence. *Helv. Chim. Acta* 1993;76:1425–34.
- [31] Zheng S, Barlow S, Parker TC, Marder SR. A convenient method for the synthesis of electron-rich phosphonates. *Tetrahedron Lett.* 2003;44:7989–92.
- [32] Ianni A, Waldvogel SR. Reliable and Versatile Synthesis of 2-Aryl-Substituted Cinnamic Acid Esters. *Synthesis* 2006;13:2103–12.
- [33] Aliouane N, Helesbeux JJ, Douadi T, Khan MA, Bouet G, Chafaa S, Duval O. Synthesis of New Benzylic Di-, Tri-, and Tetraphosphonic Acids as Potential Chelating Agents. *Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements.* 2011;186:354–64.

- [34] Rajeshwaran GG, Nandakumar M, Sureshbabu R, Mohanakrishnan AK. Lewis Acid-Mediated Michaelis–Arbuzov Reaction at Room Temperature: A Facile Preparation of Arylmethyl/Heteroarylmethyl Phosphonates. *Org. Lett.* 2011;13 (6):1270–3.
- [35] Fernández-Valle ME, Martínez-Álvarez R, Molero-Vílchez D, Pardo ZD, Sáez-Barajas E, Herrera A. 2D Ultrafast HMBC ^1H , ^{31}P : Obtaining Mechanistic Details on the Michaelis–Arbuzov Reaction. *J. Org. Chem.* 2015;80:799–805.
- [36] Ramirez F, Bhatia B, Smith P. Reaction of trialkyl phosphites with aromatic aldehydes. *Tetrahedron.* 1967;23:2067–80.
- [37] Wynberg H, Smaardijk A. Asymmetric catalysis in carbon-phosphorus bond formation. *Tetrahedron Lett.* 1983;24:5899–900.
- [38] Nigam PR, Christopher DS. The enantioselective addition of dialkylphosphites to aldehydes: Catalysis by a lanthanum binaphthoxide complex. *Tetrahedron Letters.* 1994 ;35: 227–30.
- [39] Sasai H, Bougauchi M, Arai T, Shibasaki M. Enantioselective synthesis of α -hydroxy phosphonates using the LaLi_3 tris(binaphthoxide) catalyst (LLB), prepared by an improved method. *Tetrahedron Letters.* 1997;38: 2717–20.
- [40] Liu C, Zhang Y, Qian Q, Yuan D, Yao Y. *n*-BuLi as a Highly Efficient Precatalyst for Hydrophosponylation of Aldehydes and Unactivated Ketones. *Org. Lett.* 2014;16:6172–5.
- [41] Olszewski TK, Wojaczyńska E, Wieczorek R, Bąkowicz J. α -Hydroxyphosphonic acid derivatives of 2-azanorbornane: synthesis, DFT calculations, and crystal structure analysis. *Tetrahedron: Asymmetry* 2015; 26:601–7.
- [42] Ranu BC, Hajra A. A simple and green procedure for the synthesis of α -aminophosphonate by a one-pot three-component condensation of carbonyl compound, amine and diethyl phosphite without solvent and catalyst. *Green Chemistry* 2002;4:551–4.
- [43] Gancarz R, Gancarz I. Failure of aminophosphonate synthesis due to facile hydroxyphosphonate-phosphate rearrangement. *Tetrahedron Lett* 1993;34:145–8.
- [44] Mu XJ, Lei MY, Zou JP, Zhang W. Microwave-assisted solvent-free and catalyst-free Kabachnik–Fields reactions for α -amino phosphonates. *Tetrahedron Lett* 2006;47:1125–7.

- [45] Sardarian A, Kaboudin B. A novel synthesis of diethyl 1-aminoarylmethyl phosphonates on the surface of alumina. *Tetrahedron Lett* 1997;38:2543–6.
- [46] Ranu BC, Hajra A, Jana U. General procedure for the synthesis of α -amino phosphonates from aldehydes and ketones using indium(III) chloride as a catalyst. *Organic Letters* 1999;1:1141–3.
- [47] Rezaei Z, Firouzabadi H, Iranpoor N et al. Design and one-pot synthesis of α -aminophosphonates and bis(α -aminophosphonates) by iron(III) chloride and cytotoxic activity. *European Journal of Medicinal Chemistry* 2009;44:4266–75.
- [48] Azizi N, Saidi MR. Lithium perchlorate-catalyzed three-component coupling: a facile and general method for the synthesis of α -aminophosphonates under solvent-free conditions. *European Journal of Organic Chemistry* 2003;23:4630–3.
- [49] Bhattacharya AK, Rana KC. Amberlite-IR 120 catalyzed three-component synthesis of α -amino phosphonates in one-pot. *Tetrahedron Letters* 2008;49:2598–601.
- [50] Moedritzer K, Irani RR. Synthesis and properties of mono- and poly-methylene-diphosphonic acids and esters. *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry* 1961;22:297–304.
- [51] Moedritzer K, Irani RR. The Direct Synthesis of α -Aminomethylphosphonic Acids. Mannich-Type Reactions with Orthophosphorous Acid. *J. Org. Chem.* 1966;31:1603–7.
- [52] Tyka R. Novel synthesis of α -aminophosphonic acids, *Tetrahedron Letters* 1970;11:677–80.
- [53] Redmore D. Chemistry of phosphorous acid: new routes to phosphonic acids and phosphate esters. *J. Org. Chem.* 1978;43:992–6.
- [54] Maury C, Royer J, Husson HP. A simple and general method for the asymmetric synthesis of α -aminophosphonic acids. *Tetrahedron Letters* 1992;33:6127–30.
- [55] Iveson PB, Lowe MP, Lockhart JC, Monitoring the Moedritzer-Irani synthesis of aminoalkyl phosphonates. *Polyhedron* 1993;12:2313–23.
- [56] Troev K, Cremer S, Hägele G. A new synthetic approach to α -aminophosphonic acids: Synthesis and NMR characterization. *Heteroatom Chem* 1999;10:627–31.

- [57] Diel PJ, Maier L. Organische phosphorverbindungen 84¹: herstellung, eigenschaften und biologische wirkung von hydrazinomethyl-phosphon- und -phosphinsäuren und derivaten. Phosphorus and Sulfur and the Related Elements 1988;36:85–98.
- [58] Heydari A, Javidan A, Schaffie M. Lithium perchlorate/diethyl ether catalyzed one-pot synthesis of α -hydrazinophosphonates from aldehydes by a three-component reaction. Tetrahedron Letters 2001;42:8071–3.
- [59] Heydari A, Mehrdad M, Schaffie M, Abdolrezaie MS, Hajinassirei R. The Binary Reagent (MeO)₃P/Me₃SiCl and (MeO)₃P/CH₃CO₂H in 5.0 M Lithium Perchlorate/Diethyl Ether. An Efficient Route to the Preparation of α -Hydrazinophosphonates and *N*-Hydroxy- α -aminophosphonates. Chem. Lett. 2002;31:1146–7.
- [60] Kaname M, Yoshinaga K, Arakawa Y, Yoshifuji S. Synthesis of hexahydropyridazine-3-phosphonic acid. Chem. Pharm. Bull. 2004;52:160–2.
- [61] Lien CL, Hsu CT. Lewis Acid-catalyzed Nucleophilic Addition of Dialkylphosphite to Hydrazones Derived from Benzoylhydrazine and aliphatic ketones. International Journal of Applied Science and Engineering 2008;6:11–7.
- [62] Matveeva ED, Podrugina TA, Kolesnikova IN, Zefirov NS. Benzoylhydrazones in catalytic hydrophosphorylation Russ.Chem.Bull., Int.Ed. 2010;59:411–7.
- [63] Matveeva ED, Kolesnikova IN, Zefirov NS. Synthesis of α -hydrazino phosphonates from L-amino acid- and L-glutathione-derived hydrazones. Russ.Chem.Bull., Int.Ed. 2011;60: 243–8.
- [64] Gangwar N, Kasana VK. Tartaric Acid–Catalyzed Synthesis of α -Aminophosphonates Under Solvent-Free Conditions. Synthetic Communications 2011 ;41:2800–4.
- [65] Borse AU, Patil NL, Patil MN, Mali RS. Synthetic utility of Kabachnik–Fields reaction: a convenient one-pot three-component synthesis of *N*-phenyl isoquinolone-1-phosphonates. Tetrahedron Letters 2012;53:6940–2.
- [66] Hellal A, Chafaa S, Chafai N. Synthesis, characterization and computational studies of three α -amino-phosphonic acids derivatives from Meta, Ortho and Para aminophenol. J. Mol. Struct. 2016;1103:110–24.
- [67] Ran Q, J Ma, T Wang, H Zhao, Song F, Fan S, Yang Y, Lyu Z, Liu J. Synthesis, characterization and dispersion properties of a series of bis(phosphonic acid)amino-terminated polymers. Colloid and Polymer Science 2016;294:189–98.

- [68] Hellal A, Chafaa S, Touafri L. An eco-friendly procedure for the efficient synthesis of diethyl α -aminophosphonates in aqueous media using natural acids as a catalyst. *Korean J. Chem. Eng.* 2016;33:2366–73.
- [69] Saker S, Aliouane N, Hammache H, Chafaa S, Bouet G. Tetraphosphonic acid as eco-friendly corrosion inhibitor on carbon steel in 3 % NaCl aqueous solution. *Ionics* 2015;21:2079–90.
- [70] Verma CB, Singh A, Pallikonda G, Chakravarty M, Quraishi MA, Bahadur I, Ebenso EE. Aryl sulfonamidomethylphosphonates as new class of green corrosion inhibitors for mild steel in 1 M HCl: Electrochemical, surface and quantum chemical investigation *Journal of Molecular Liquids* 2015;209:306–319.
- [71] To XH, Pebere N, Pelaprat N, Boutevin B, Hervaud Y. A corrosion-protective film formed on a carbon steel by an organic phosphonate. *Corrosion Science* 1997;39:1925–1934.
- [72] Labjar N, Lebrini M, Bentiss F, Chihib NE, El Hajjaji S, Jama C. Corrosion inhibition of carbon steel and antibacterial properties of aminotris-(methylenephosphonic) acid. *Materials Chemistry and Physics* 2010;119:330–6.
- [73] Laamari R, Benzakour J, Berrekhis F, Abouelfida A, Derja A, Villemin D. Corrosion inhibition of carbon steel in hydrochloric acid 0.5 M by hexa methylene diaminetetramethyl-phosphonic acid. *Arabian Journal of Chemistry* 2011;4:271–7.
- [74] Prabakaran M, Vadivu K, Ramesh S, Periasamy V. Corrosion protection of mild steel by a new phosphonate inhibitor system in aqueous solution. *Egyptian Journal of Petroleum* 2014;23:367–77.
- [75] Yadav M, Sharma D, Kumar S, Kumar S, Bahadur I, Ebenso EE. Electrochemical and Theoretical Studies on Amino Phosphonates as Efficient Corrosion Inhibitor for N80 Steel in Hydrochloric Acid Solution, *Int. J. Electrochem. Sci.* 2014 ;9 :6580–93.
- [76] De Clercq E, Sakuma T, Baba M, Pauwels R, Balzarini J, Rosenberg I, et al. Antiviral activity of phosphonylmethoxyalkyl derivatives of purine and pyrimidines. *Antivir Res* 1987;8:261–72.
- [77] De Clercq E. Antivirals and antiviral strategies. *Nature Rev Microbiol* 2004;2:704–20.
- [78] De Clercq E, Holy A. Acyclic nucleoside phosphonates: a key class of antiviral drugs. *Nat Rev Drug Discov* 2005;4: 928–40.

- [79] De Clercq E, Holy´ A, Rosenberg I, Sakuma T, Balzarini J, Maudgal PC. A novel selective broad-spectrum anti-DNA virus agent. *Nature* 1986;323:464–7.
- [80] Marcellin P, Chang TT, Lim SG, Tong MJ, Sievert W, Shiffman ML, et al. Adefovir dipivoxil for the treatment of hepatitis B e antigen-positive chronic hepatitis B. *N Engl J Med* 2003;348:808–16.
- [81] Hadziyannis SJ, Tassopoulos NC, Heahcote EJ, Chang TT, Kitis G, Rizzetto M, et al. Long-term therapy with adefovir dipivoxil for HBeAg-negative chronic hepatitis B. *N Engl J Med* 2005;352:2673–81.
- [82] Balzarini J, Holy´ A, Jindrich J, Naesens L, Snoeck R, Schols D, et al. Differential antiherpesvirus and antiretrovirus effects of the (S) and (R) enantiomers of acyclic nucleoside phosphonates: potent and selective in vitro and in vivo antiretrovirus activities of (R)-9-(2-phosphonomethoxypropyl)-2,6-diaminopurine. *Antimicrob Agents Chemother* 1993;37:332–8.
- [83] De Clercq E. Acyclic nucleoside phosphonates: Past, present and future Bridging chemistry to HIV, HBV, HCV, HPV, adeno-, herpes-, and poxvirus infections: The phosphonate bridge. *Biochemical pharmacology* 2007;73:911 –22.
- [84] Iwamoto J, Takeda T, Sato Y. Efficacy and safety of alendronate and risedronate for postmenopausal osteoporosis. *Curr Med Res Opin.* 2006;22:919–28.
- [85] Bilezikian JP, Efficacy of bisphosphonates in reducing fracture risk in postmenopausal osteoporosis. *Am J Med.* 2009;122:14-21.
- [86] Zarychanski R, Elphee E, Walton P, Johnston J. Osteonecrosis of the jaw associated with pamidronate therapy. *Am J Hematol* 2006;81:73–5.
- [87] Hiroyuki O. Clinical Efficacy of Risedronate in Improving the Quality of Life of Patients with Primary Osteoporosis. *Journal of Rural Medicine* 2005;2:24–9.
- [88] Bauss F, Schimmer RC. Ibandronate: the first once-monthly oral bisphosphonate for treatment of postmenopausal osteoporosis. *Therapeutics and clinical risk management* 2006;2:3–18.
- [89] Kirkiacharian S. Guide de chimie médicinale et médicaments. Editions TEC & DOC. Paris : Lavoisier; 2010, p. 366–364.

- [90] Hellal A, Chafaa S, Chafai N. Synthesis, Antibacterial and Antifungal Screening of Three new of Alpha-aminophosphonic acids. *International Journal of Scientific & Engineering Research* 2015;6:1622–7.
- [91] Boduszek B. Synthesis and biological activity of heterocyclic aminophosphonates. *Phosphorus* 1999;146:433–6.
- [92] Reddy GS, Rao KUM, Sundar CS, Sudha SS, HarithaB, Swapna S, Reddy CS. Neat synthesis and antioxidant activity of α -aminophosphonate. *Arabian Journal of Chemistry* 2014;7:833–8.
- [93] Qin Y, Xing R, Liu S, Yu H, Li K, Hu L, Li P. Synthesis and antifungal properties of (4-tolyloxy)-pyrimidyl- α -aminophosphonates chitosane derivatives. *International Journal of Biological Macromolecules* 2014;63:83–91.
- [94] Nowack B. The behavior of phosphonates in wastewater treatment plants of Switzerland. *Water Research* 1998;32:1271–9.
- [95] Re ML, Gill JS. The Effect of Polyamino Polyether Methylene Phosphonate on the Crystallization Kinetics of Calcium Carbonate: A Constant Composition Study. *NACE International CORROSION* 1996;96:24–9.
- [96] Amjad Z, Landgraf RT, Penn JL. Calcium sulfate dihydrate (gypsum) scale inhibition by PAA, PAPEMP, and PAA/PAPEMP blend. *Int. J. Corros. Scale Inhib.* 2014;3:35–47.
- [97] Schwarzenbach G. Organic complex forming compounds. *Experientia* 1956 ;5:162–192 (1956).
- [98] Chafaa S. Nouvelle génération de chélatants acides phénols méthylphosphoniques propriétés thermodynamiques et spectroscopiques. Thèse de doctorat en chimie, Université Louis Pasteur, Strasbourg 1 (France), 1993.
- [99] Schwing-Weill MJ, Chafaa S, Meullemeestre J, Vierling F. Cation complexation by (o-hydroxyphenyl)methylphosphonic acids. Part 1. Complexation of Ni^{2+} and Zn^{2+} . *Journal of Chemical Research, Synopses* 1995;6:258–259.
- [100] Joanna G, Łukasz S, Piotr M, Sylwia S, Kafarski, P, Kozłowski H. Coordination abilities of difunctional, diamminophosphonic acid and its dipeptides towards Cu(II) ions. *Polyhedron* 2007;26:4287–93.

- [101] Joanna G, Kafarski P, Kozłowski H, Piotr M, Nurchi VM, Pivetta T. N,N'-Ethylenediaminobis(benzylphosphonic acids) as a potent class of chelators for metal ions. *Inorganica Chimica Acta* 2009;362:707–13.
- [102] Aliouane N, Chafaa S, Douadi T, Helesbeux JJ, Khan MA, Bouet G, Duval O. Novel polydentate phosphonic acids: Protonation and stability constants of complexes with Fe(III) and Cu(II) in aqueous medium. *Heteroatom Chemistry* 2010;21:51–62.
- [103] Lipinski R, Chruscinski L, Mlynarz P, Boduszek B, Kozłowski H. Coordination abilities of amino-phosphonate derivatives of pyridine. *Inorganica Chimica Acta* 2001;322:157–61.
- [104] Das T, Chakraborty S, Unni PR, Banerjee S, Samuel G, Sarma HD, Venkatesh M, Pillai MRA. ¹⁷⁷Lu-labeled cyclic polyaminophosphonates as potential agents for bone pain palliation. *Applied Radiation and Isotopes* 2002;57:177–84.
- [105] Zeevaart JR, Jarvis NV, Louw WKA, Jackson GE. Metal-ion speciation in blood plasma incorporating the tetrakisphosphonate, N,N'-dimethylenephosphonate-1-hydroxy-4-aminopropylidenediphosphonate (APDDMP), in therapeutic radiopharmaceuticals. *J. Inorg. Biochem.* 2001;83:57–65.
- [106] Jansen DR, Krijger GC, Wagener J, Senwedi RM, Gabanamotse K, Kgadiete M, Kolar ZI, Zeevaart JR. Blood plasma model predictions for the proposed bone-seeking radiopharmaceutical [^{117m}Sn]Sn(IV)-N,N',N'-trimethylenephosphonatepoly(ethyleneimine). *J. Inorg. Biochem.* 2009;103:1265–72.
- [107] Parker C, Nilsson S, Helle S, O'Sullivan J, Fossa S, Chodacki A, Wiechno P, Logue J, Seke M, Widmark A, Johannessen DC, Hoskin P, Bottomley D, James ND, Solberg A, Syndikus I, Kliment J, Wedel S, Boehmer S, Dall'Oglio M, Franzén L, Coleman R, Vogelzang NJ, O'Bryan-Tear CG, Staudacher K, Garcia-Vargas J, Shan M, Bruland ØS, Sartor O. Alpha emitter radium-223 and survival in metastatic prostate cancer. *N. Engl. J. Med.* 2013;369:213–223.
- [108] Collins C, Eary JF, Donaldson G, Vernon C, Bush NE, Petersdorf S, Livingston RB, Gordon EE, Chapman CR, Appelbaum FR. Samarium-153-EDTMP in bone metastases of hormone refractory prostate carcinoma: a phase I/II trial. *J. Nucl. Med.* 1993;34:1839–44.

[109] Mathew B, Chakraborty S, Das T, Sarma HD, Banerjee S, Samuel G, Venkatesh M, Pillai MRA. ^{175}Yb labeled polyaminophosphonates as potential agents for bone pain palliation. *Applied Radiation and Isotopes* 2004;60:635–42.

[110] Palmedo H, Manka-Waluch A, Albers P, Schmidt-Wolf IGH, Reinhardt M, Ezziddin S, Joe A, Roedel R, Fimmers R, Knapp Jr FF, Guhlke S, Biersack HJ. Repeated bone-targeted therapy for hormone-refractory prostate carcinoma: randomized phase II trial with the new, high-energy radiopharmaceutical rhenium-188 hydroxyethylidenediphosphonate. *J. Clin. Oncol.* 2003;21:2869–75.

[111] Lacour S, Deluchat V, Bollinger JC, Serpaud B. Complexation of trivalent cations (Al(III), Cr(III), Fe(III)) with two phosphonic acids in the pH range of fresh waters. *Talanta* 1998;46:999–1009.

CHAPITRE II

*Synthèse et
Caractérisation des
Molécules Ciblées.*

II.1. Introduction

Ce chapitre consiste en la synthèse d'une série de trois nouvelles dérivées α -hydrazinophosphoniques par phosphorylation des hydrazines aromatiques. D'autre part, les méthodes, les montages et les conditions expérimentales utilisées durant la préparation et la caractérisation des molécules ciblées dans cette étude ont été présentés dans ce chapitre.

II.2. Synthèses des dérivées α -hydrazinophosphoniques

Deux procédures de synthèse ont été suivies pour l'obtention des dérivés hydrazinophosphoniques ciblés :

- ☑ **Procédure I** : Phosphorylation d'une hydrazine aromatique par l'acide phosphoreux;
- ☑ **Procédure II** : Phosphorylation d'une hydrazine aromatique par le diéthyle phosphite;

II.2.1. Procédure I : Phosphorylation par l'acide phosphoreux

Cette voie de synthèse consiste d'introduire dans le milieu réactionnel trois composants en une seule fois : aldéhyde, hydrazine et l'acide phosphoreux. Dans ce procédé de synthèse on a préparé deux dérivés α -hydrazinophosphoniques par réaction entre une hydrazine aromatique (acide 4-hydrazinylbenzoïque) et l'acide phosphoreux en présence du formaldéhyde avec deux rapports en réactifs (1/2/2) et (1/3/3). Les deux stratégies de synthèse suivie sont les suivantes :

II.2.1.1. Phosphorylation par l'acide phosphoreux avec un rapport des réactifs (1/2/2)

Cette synthèse est réalisée en milieu HCl 1M. Le protocole est le suivant : à 25°C, dans un ballon bicol de 50 mL surmonté d'un réfrigérant, on solubilise 1.0 mmol de l'acide 4-hydrazinylbenzoïque et 2.0 mmol de l'acide phosphoreux dans 2.5 mL d'HCl 1M. La solution est maintenue à 25°C et agitée pendant 15min. Ensuite, on ajoute goutte à goutte à l'aide d'une pipette 0.3048 mL (2.0 mmol) de formaldéhyde. La solution est agitée pendant 8 heures à température ambiante jusqu'à la formation d'un précipité marron (brun). Par la suite, le mélange réactionnel est filtré et le solide récupéré est lavé plusieurs fois avec de l'éther de pétrole. Le produit obtenu (**produit 1**) est un solide brun avec un rendement de 87 %. La figure II.1 montre la séquence réactionnelle de la synthèse effectuée.

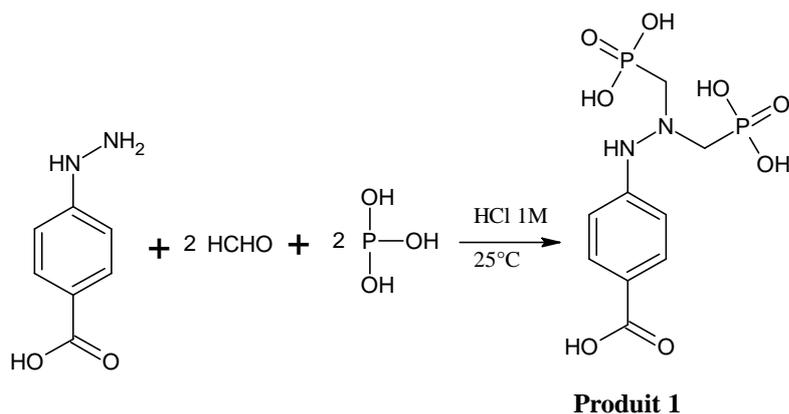


Figure II.1: Phosphonylation par l'acide phosphoreux en présence du formaldéhyde. Avec rapport des réactifs (1/2/2).

II.2.1.2. Phosphonylation par l'acide phosphoreux avec un rapport des réactifs (1/3/3)

Dans un ballon bicol de 50 mL, on dissout 1.0mmol de l'acide 4-hydrazinylbenzoïque et 3.0 mmol de l'acide phosphoreux dans 2.5mL d'HCl 1M à 25°C. Le mélange est gardé sous agitation pendant 15min. Ensuite, on ajoute goutte à goutte à l'aide d'une pipette 0.4572 mL (3.0 mmol) de formaldéhyde. La solution est gardée sous agitation à 25°C pendant 9 heures jusqu'à l'obtention d'un précipité marron foncé. Le mélange est filtré et le solide obtenu est lavé plusieurs fois avec de l'éther de pétrole. Le produit final obtenu (**produit 2**) est un solide marron foncé avec un rendement de 84 %. La réaction de synthèse est illustrée par la figure II.2.

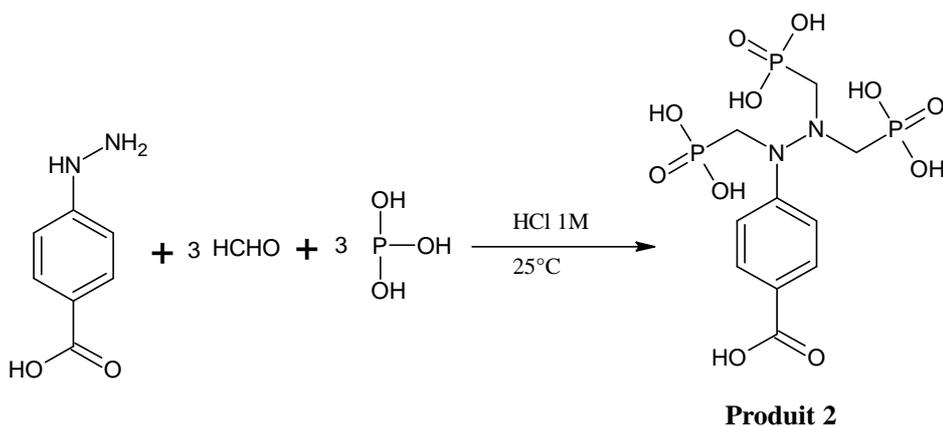


Figure II.2: Phosphonylation par l'acide phosphoreux en présence du formaldéhyde. Avec rapport des réactifs (1/3/3).

II.2.2. Procédure II : Phosphonylation par le diéthylephosphite

Ce procédé de synthèse a été effectué comme suit :

L'acide 4-(2-[[ethoxy(hydroxy)phosphonyl](3-nitrophenyl)methyl]hydrazinyl) benzoïque est obtenu par une synthèse en une étape en additionnant directement 1.0 mmol de 3-nitrobenzaldehyde, 1.0 mmol de l'acide 4-hydrazinylbenzoïque et 1.2 mmol de diéthylephosphite respectivement à une solution de $\text{FeCl}_3 \cdot \text{THF}$ (3 mL, 5.0%). Le mélange réactionnel est maintenu sous reflux à 65°C pour un temps de réaction approprié jusqu'à la formation d'un précipité jaune-orangé. Ensuite, le précipité obtenu a été filtré, lavé avec de l'éther de pétrole et séché à température ambiante. Le produit final (**produit 3**) est un solide jaune-orangé avec un rendement de 78 %. Le schéma réactionnel de synthèse est représenté par la figure II.3.

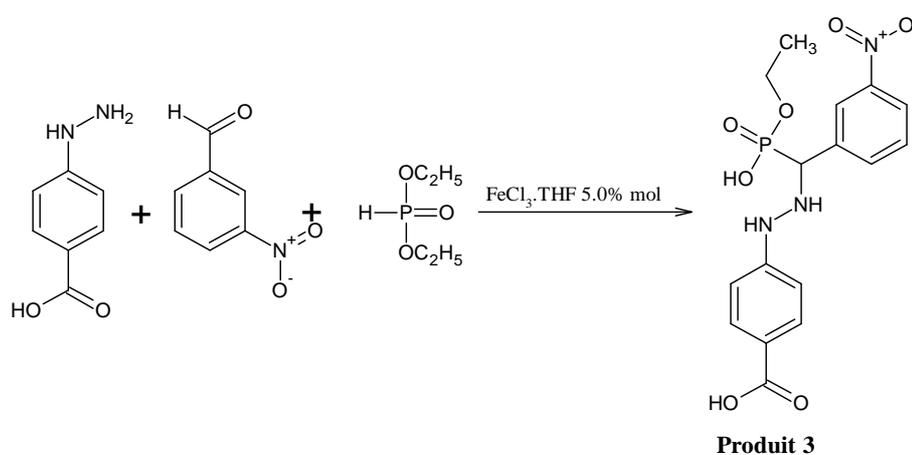


Figure II.3: Phosphonylation par le diéthyle phosphite en présence du nitrobenzaldéhyde. Avec rapport des réactifs (1/1/1).

II.3. Caractérisation des molécules synthétisées

Les molécules synthétisées au cours de ce travail ont été caractérisées par les différentes techniques d'analyse physico-chimique et spectrales.

II.3.1. Point de fusion

Les points de fusion des composés synthétisés ont été déterminés à l'aide d'un banc Kofler. Les résultats obtenus sont regroupés dans le tableau II.1. La température de fusion est l'une des propriétés caractéristiques de la matière. Notamment, d'un point de vue quantitatif il est possible d'identifier la nature d'une molécule par la mesure de sa température de fusion. Dans ce contexte, les résultats présentés dans le tableau II.1 indiquent que les températures de fusion des composés synthétisés sont différentes à celle du produit de départ, ceci nous donne une information que les trois produits obtenus ont

des structures chimiques différentes. Ainsi, cette information montre la formation de nouvelles espèces chimiques.

Tableau II.1: Points de fusion des composés synthétisés.

| Composé | Produit de départ | Produit 1 | Produit 2 | Produit 3 |
|----------------------|-------------------|-----------|-----------|-----------|
| Point de fusion (°C) | 215 | 234 | 248 | 289 |

II.3.2. Solubilité

La solubilité aussi est l'une des propriétés physiques caractéristiques des produits chimiques, elle exprime la capacité d'un soluté à se dissoudre dans un solvant, pour former une solution homogène. Alors, on peut caractériser quantitativement un composé par la mesure de sa solubilité dans les solvants. Pour cela, des testes de solubilité des produits synthétisés ont été effectués en utilisant une série des solvants habituels et les résultats obtenus sont donnés dans le tableau II.2. On remarque qu'il y a une différence claire entre la solubilité des produits synthétisés et la solubilité du produit de départ. Cette différence de solubilité est liée aux différences structurales entre les molécules synthétisées et la molécule de départ.

Tableau II.2: Solubilité des produits synthétisés dans quelques solvants.

| Solvant | Produit de départ | Produit 1 | Produit 2 | Produit 3 |
|------------------|-------------------|-----------|-----------|-----------|
| Eau | TS | IS | IS | IS |
| Méthanol | S | IS | IS | IS |
| Ethanol | S | IS | IS | IS |
| Acétate d'éthyle | IS | IS | IS | IS |
| Dichlorométhane | S | IS | IS | IS |
| Ether de pétrole | IS | IS | IS | IS |
| DMSO | TS | IS | IS | TS |
| DMF | TS | IS | IS | TS |
| THF | TS | IS | IS | PS |
| Chloroforme | PS | IS | IS | IS |
| Cyclohexane | PS | IS | IS | IS |
| Acétonitrile | S | IS | IS | IS |
| Acétone | PS | IS | IS | IS |
| Acide acétique | PS | IS | IS | IS |
| Benzène | S | IS | IS | IS |
| Toluène | S | IS | IS | IS |

TS : Très soluble. **S:** Soluble. **PS:** Peu soluble. **IS:** Insoluble.

Les tests de solubilité qu'on a effectués montrent que les deux produits 1 et 2 ne présentent aucune solubilité dans tous les solvants testés, par contre le produit 3 présente

une certaine solubilité dans quelques solvants notamment le DMSO, le DMF et le THF. Pour cette raison on a choisi de caractériser ce produit dans la suite de ce chapitre.

II.3.3. Spectroscopie UV-visible (UV-vis)

Les spectres d'absorption UV-vis ont été enregistrés à l'aide d'un spectrophotomètre JASCO V-650, en utilisant des cellules en quartz de 1 cm de largeur et remplies des solutions des produits synthétisés dans le DMSO. Le spectre UV-vis mesuré dans le DMSO à température ambiante du produit choisi est reporté dans la figure II.4.

Le spectre UV-vis du composé choisi enregistré entre 190 et 900nm montre la présence de trois bandes caractéristiques :

- ☑ Une bande d'absorption forte située à $\lambda_{\max(3)} = 360$ nm correspondant à la transition électronique $n \rightarrow \pi^*$. Pour notre molécule, ce type de transition est lié à la présence des hétéroatomes (O, N et P) porteur de doublets électroniques libres. Ceci résulte un passage d'un électron d'une orbitale moléculaire non-liante n à une orbitale moléculaire antiliante π^* .
- ☑ Une bande d'absorption faible située à $\lambda_{\max(2)} = 276$ nm correspondant apparemment à la transition électronique $\pi \rightarrow \pi^*$ des deux cycles aromatiques.
- ☑ Un épaulement de faible absorbance situé à $\lambda_{\max(1)} = 221$ nm correspondant apparemment à la transition électronique $n \rightarrow \sigma^*$, ce type de transition est lié probablement au transfert d'un électron du doublet n de l'un des hétéroatomes présent dans notre molécule à un niveau σ^* .

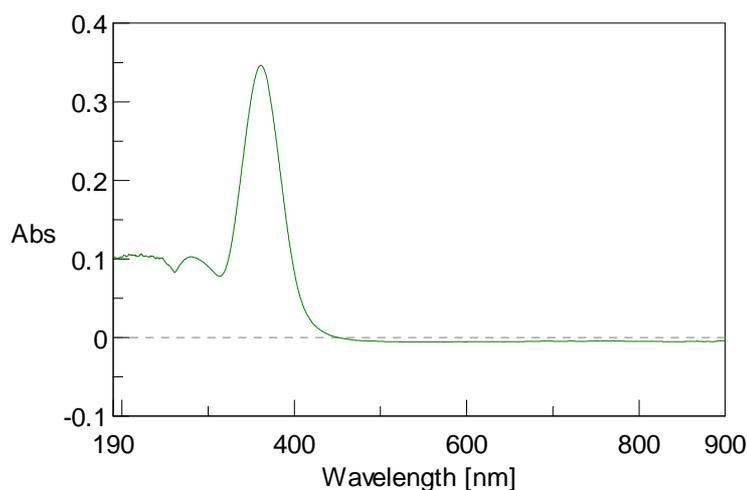


Figure II.4 : Spectre d'absorption UV-vis du dérivé α -aminophosphonique choisi
(Produit 3).

II.3.4. Spectroscopie infrarouge (IR)

Les spectres FT-IR des composés synthétisés ont été enregistrés en phase solide sur un spectromètre JASCO FT/IR-4200. Les spectres des trois produits enregistrés dans l'intervalle $4000\text{--}400\text{ cm}^{-1}$ sont présentés dans les figures II.5, II.6 et II.7.

II.3.4.1. Produit 1

La figure II.5 présente le spectre IR du produit 1. L'examen du spectre obtenu montre l'existence des pics caractéristiques des groupements fonctionnels suivants :

IR (état solide) ν_x (cm^{-1}): $\nu_{\text{O-H}}$ (3654), $\nu_{\text{N-H}}$ (3279), $\nu_{\text{C-H(aromatic)}}$ (3120), $\nu_{\text{C-H(aliphatic)}}$ (2883–2998), $\nu_{\text{P-OH}}$ (2563–2319), $\nu_{\text{C=O}}$ (1656), $\nu_{\text{P=O}}$ (1251), $\nu_{\text{P=O}}$ (1132), $\nu_{\text{P-O-C}}$ (1072), $\nu_{\text{C-C(aliphatic)}}$ (894), $\nu_{\text{P-C}}$ (766), $\nu_{\text{P-O-C}}$ (697).

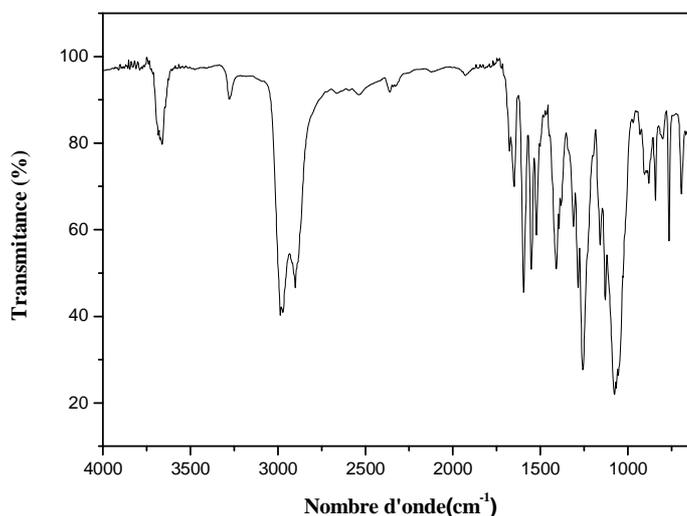


Figure II.5 : Spectre IR du produit 1.

II.3.4.2. Produit 2

L'examen du spectre IR (Figure II.6) du produit 2 montre l'apparition des pics caractéristiques des groupements fonctionnels suivants :

IR (état solide) ν_x (cm^{-1}): $\nu_{\text{O-H}}$ (3289), $\nu_{\text{C-H(aromatic)}}$ (3121), $\nu_{\text{C-H(aliphatic)}}$ (2823–2962), $\nu_{\text{P-OH}}$ (2369–2289), $\nu_{\text{C=O}}$ (1706), $\nu_{\text{P=O}}$ (1241), $\nu_{\text{P=O}}$ (1172), $\nu_{\text{P-O-C}}$ (1042), $\nu_{\text{C-C(aliphatic)}}$ (875), $\nu_{\text{P-C}}$ (804), $\nu_{\text{P-O-C}}$ (766).

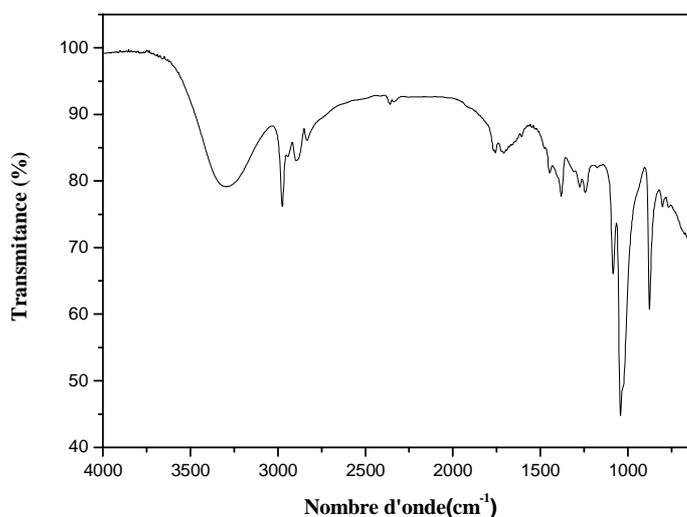


Figure II.6 : Spectre IR du produit 2.

II.3.4.3. Produit 3

Le spectre IR du produit 3 est illustré dans la figure II.7. L'interprétation du spectre enregistré montre la présence des pics caractéristiques des groupements fonctionnels suivants :

IR (état solide) ν_x (cm^{-1}): $\nu_{\text{O-H}}$ (3454), $\nu_{\text{N-H}}$ (3264), $\nu_{\text{C-H(aromatic)}}$ (3121), $\nu_{\text{C-H(aliphatic)}}$ (2853–2925), $\nu_{\text{P-OH}}$ (2585–2360), $\nu_{\text{C=O}}$ (1689), $\nu_{\text{P=O}}$ (1272), $\nu_{\text{C-C(aliphatic)}}$ (958), $\nu_{\text{P-C}}$ (762), $\nu_{\text{P-O-C}}$ (729).

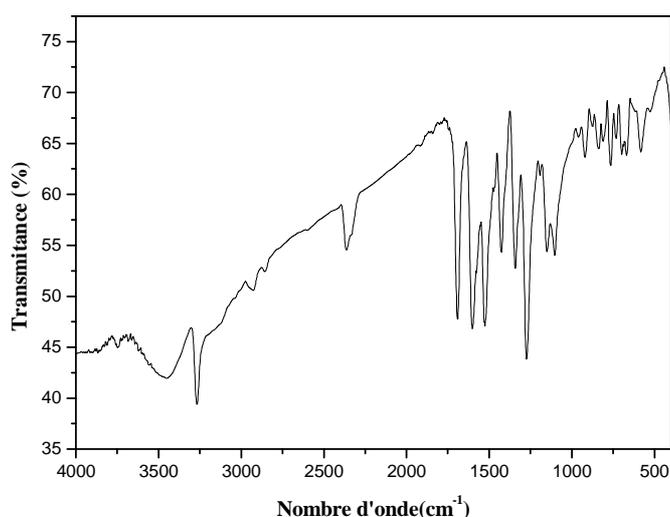


Figure II.7 : Spectre IR du composé choisi (Produit 3).

II.3.5. Spectroscopie de Résonance Magnétique Nucléaire (RMN)

Les spectres RMN en solution ont été enregistrés sur un spectromètre BRUKER 400 MHz. Les déplacements chimiques sont rapportés en ppm et tous les spectres ont été obtenus dans le diméthylsulfoxyde deutérié (DMSO-d₆).

II.3.5.1. RMN ¹H

L'analyse du spectre RMN¹H du composé choisi (composé 3) illustré sur la figure II.8 montre la présence des pics caractéristiques attribués aux protons des groupements fonctionnels suivants :

RMN ¹H (400 MHz, DMSO-d₆), δ (ppm): 11.149 (s, 1H, C-OOH), 10.491 (s, 1H, P-OH), 8.162 (m, 2H, CH_{ar}), 8.081 (m, 2H, CH_{ar}), 7.876 (m, 2H, CH_{ar}), 7.706 (m, 2H, CH_{ar}), 7.200 (s, 1H, NH), 7.179 (s, 1H, NH), 4.271 (m, 2H, CH₂), 3.802 (s, 1H, CH), 1.310 (m, 3H, CH₃).

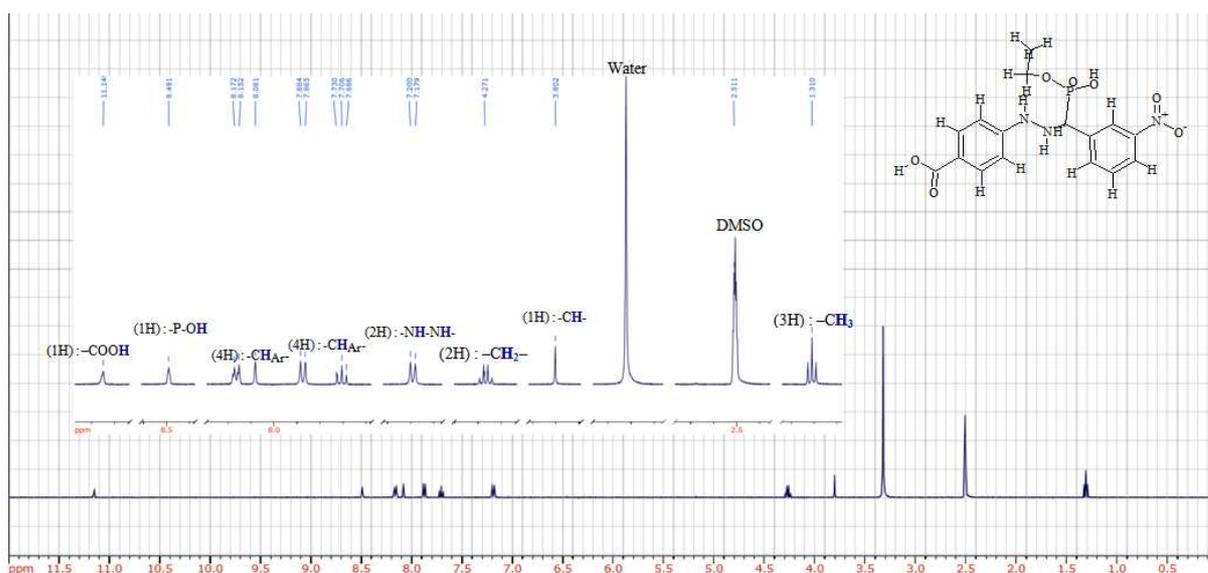


Figure II.8 : Spectre RMN¹H du composé choisi (produit 3).

II.3.5.2. RMN ¹³C

La figure II.9 présente le spectre RMN ¹³C du produit 3 enregistré dans le DMSO. Les valeurs des déplacements ci-dessous montrent les pics spécifiques attribués aux carbones présents dans la structure moléculaire du composé choisi.

RMN ¹³C (400 MHz, DMSO-d₆), δ (ppm): 166.583, 166.131, 149.081, 148.804, 137.675, 137.194, 132.411, 131.504, 130.687, 123.163, 120.593, 112.136, 60.456, 52.014 et 14.802.

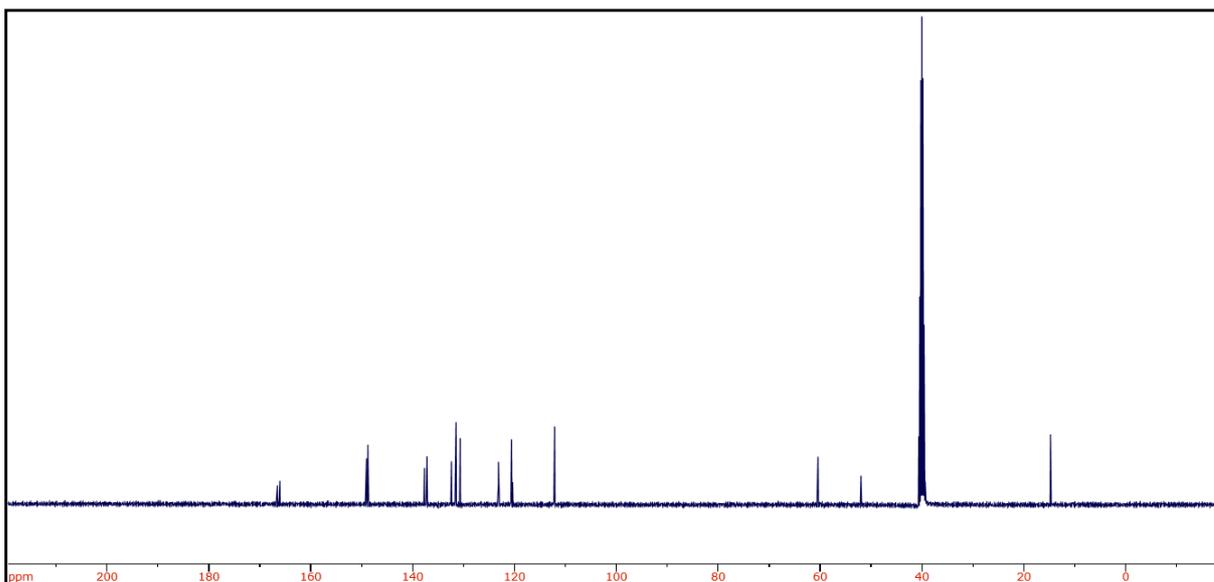


Figure II.9 : Spectre RMN¹³C du composé choisi (produit 3).

II.3.5.3. RMN ³¹P

Le spectre RMN³¹P du produit 3 est présenté dans la figure II.10. Le pic qui apparaît sur le spectre ci-dessous situé à 3.29 ppm peut être attribué au phosphore lié au $\text{-NH-C-PO(OH)(C}_2\text{H}_5\text{)}$.

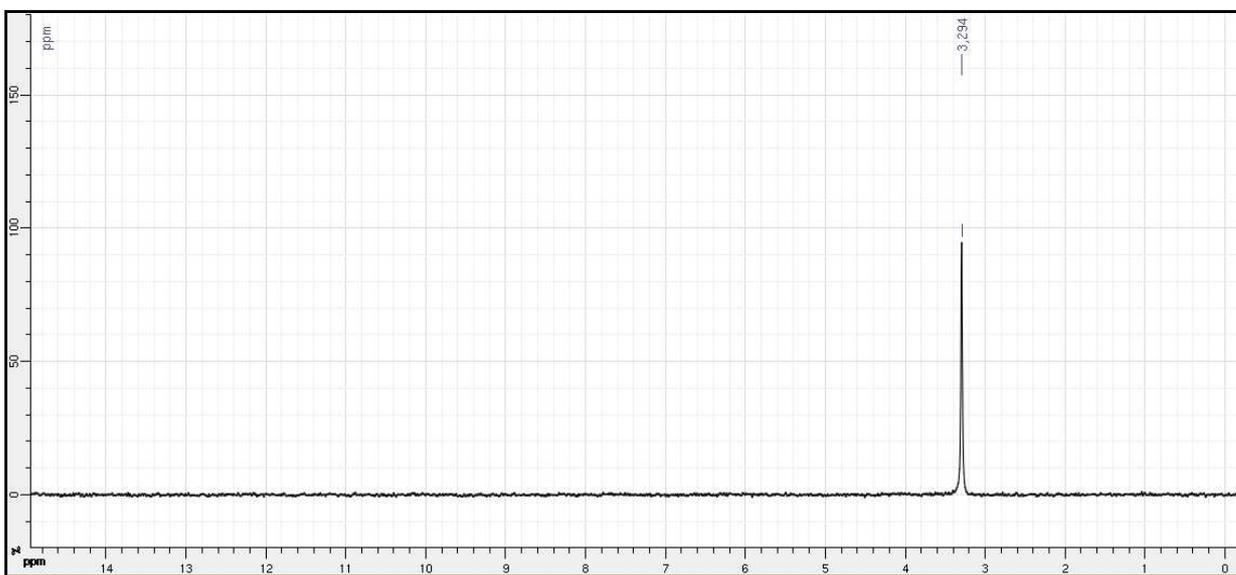


Figure II.10 : Spectre RMN³¹P du composé choisi (produit 3).

II.3.6. Spectroscopie de masse (SM)

La spectrométrie de masse (SM) donne une information structurale sur la molécule à analysée et elle permet aussi de connaître la masse moléculaire d'une molécule à partir

du pic moléculaire. Le spectre de masse du produit 3 choisi est enregistré à l'aide d'un spectromètre de masse MicroTOF (BRUKER) équipé d'une source Electrospray (ES).

L'interprétation du spectre de masse présenté dans la figure II.11 permet de tirer les informations suivantes :

- ☑ Le pic moléculaire: $m/z = 395$ (M^{+} , %=100), est le très important il correspond à l'ion de nombre de masse égal à la masse moléculaire de la molécule synthétisé.
- ☑ Le pic de base : C'est le pic le plus intense du spectre. Il correspond à l'ion le plus abondant donc le plus stable, dans notre cas est ce lui même du pic moléculaire.
- ☑ Les pics fragments : Ils correspondent aux différents ions fragments et on peut les classés dans la suite selon leurs ions fragments :
 - Le pic situé à $m/z = 396$ ($M+1$, 19.43) correspond à l'ion $[C_{16}H_{18}N_3O_7P+H]$
 - Le pic situé à $m/z = 397$ ($M+2$, 3.7) correspond à l'ion $[C_{16}H_{18}N_3O_7P+2H]$
 - Le pic situé à $m/z = 394$ ($M-1$, 9.7) correspond à l'ion $[C_{16}H_{18}N_3O_7P - H]$
 - Le pic situé à $m/z = 378$ (11.5) correspond à l'ion $[C_{16}H_{17}N_3O_6P]$
 - Le pic situé à $m/z = 366$ (45.2) correspond à l'ion $[C_{14}H_{13}N_3O_7P]$
 - Le pic situé à $m/z = 350$ (27.60) correspond à l'ion $[C_{15}H_{17}N_3O_5P]$
 - Le pic situé à $m/z = 349$ (26.3) correspond à l'ion $[C_{16}H_{18}N_2O_5P]$
 - Le pic situé à $m/z = 286$ (68.4) correspond à l'ion $[C_{14}H_{12}N_3O_4]$
 - Le pic situé à $m/z = 274$ (17.1) correspond à l'ion $[C_9H_{13}N_3O_5P]$
 - Le pic situé à $m/z = 273$ (39) correspond à l'ion $[C_{10}H_{14}N_2O_5P]$
 - Le pic situé à $m/z = 259$ (10.4) correspond à l'ion $[C_9H_{12}N_2O_5P]$
 - Le pic situé à $m/z = 244$ (8.1) correspond à l'ion $[C_9H_{11}NO_5P]$
 - Le pic situé à $m/z = 151$ (29.3) correspond à l'ion $[C_7H_7N_2O_2]$
 - Le pic situé à $m/z = 136.5$ (5.3) correspond à l'ion $[C_7H_6NO_2]$
 - Le pic situé à $m/z = 122.5$ (9.8) correspond à l'ion $[C_3H_7O_3P]$
 - Le pic situé à $m/z = 121$ (9.4) correspond à l'ion $[C_7H_5O_2]$
 - Le pic situé à $m/z = 109.5$ (31.12) correspond à l'ion $[C_2H_6O_3P]$
 - Le pic situé à $m/z = 46$ (4.6) correspond à l'ion $[NO_2]$
 - Le pic situé à $m/z = 45$ (3.4) correspond à l'ion $[C_2H_5O]$
 - Le pic situé à $m/z = 29$ (8.1) correspond à l'ion $[C_2H_5]$
 - Le pic situé à $m/z = 17$ (12.1) correspond à l'ion $[OH]$

L'analyse de la masse des fragments obtenus montre d'une façon définitive et sans doute la structure de la molécule analysée.

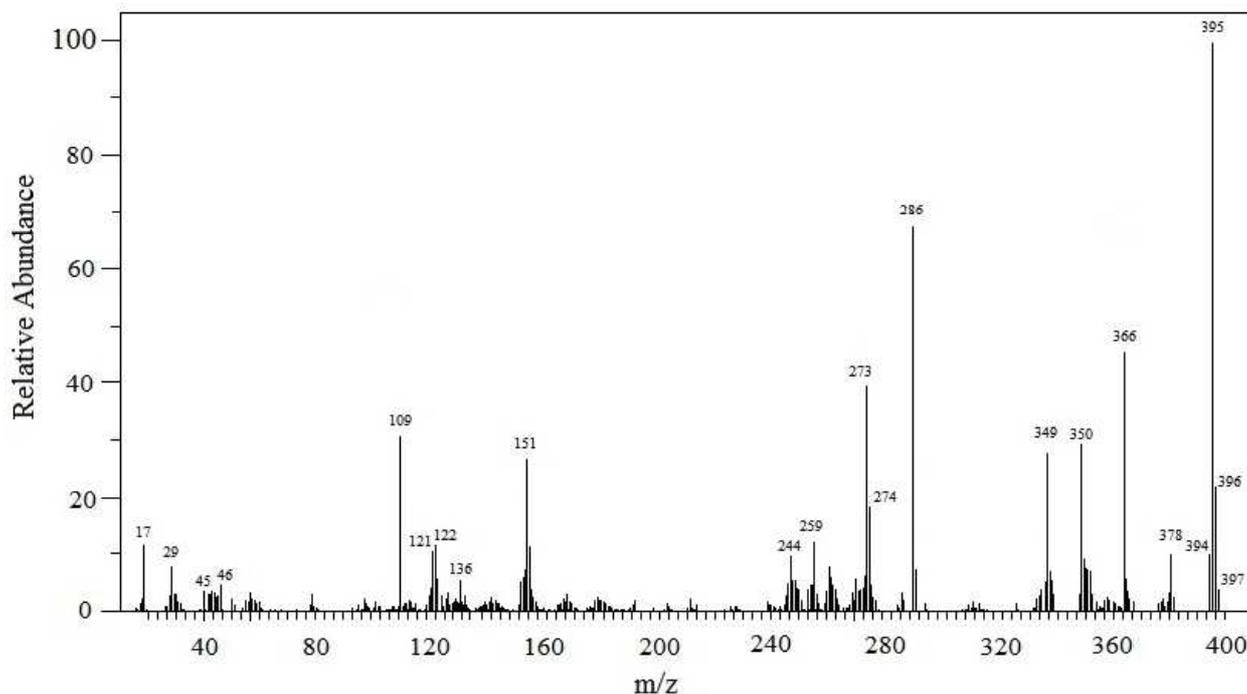


Figure II.11 : Spectre de masse du composé choisi (produit 3).

II.4. Conclusion

Compte tenu des résultats précédents et malheureusement en raison de la non solubilité des produits 1 et 2 et la solubilité du produit 3 dans certains solvants, nous avons choisi d'étudier juste le produit 3 dans la suite de ce travail, notamment dans le *Chapitre V*, où on a évalué expérimentalement l'activité inhibitrice de corrosion du composé choisi suivi par une étude théorique particulièrement les calculs de la chimie quantique et les simulations de la dynamique moléculaires.

CHAPITRE III

*Simulation Numérique
de la Convection
Naturelle dans un
Ballon de Synthèse.*

III.1. Introduction

Les problèmes de transmission de chaleur, ont une importance déterminante pour l'étude des opérations de transformations chimiques. En effet, l'étude du transfert de la chaleur par convection dans certains systèmes réactionnels est un domaine de recherche depuis plusieurs décennies.

Le potentiel qui provoque le transfert de chaleur au sein des systèmes chimiques est la température. Il est bien connu en cinétique chimique que la vitesse des réactions est dépend de plusieurs facteurs. On peut distinguer:

- La température,
- La quantité des réactifs présents,
- Le degré de mélange des réactifs,
- La surface de contact des réactifs dans le cas de systèmes hétérogènes,
- La présence d'un catalyseur qui peut accélérer la réaction.

La température est le facteur ayant la plus grande influence sur la vitesse des réactions chimiques. Ceci est traduit par l'augmentation de la température du milieu réactionnel qui augmente le transfert de chaleur convectif dans les dispositifs de synthèse.

La convection est l'un des trois modes de transfert de chaleur avec la conduction et le rayonnement. Généralement, il est considéré comme le mode de transfert de chaleur le plus courant dans les dispositifs de synthèse organique (ballons de synthèse). Il se produit entre une surface et un fluide en mouvement lorsque ceux-ci sont à des températures différentes.

Selon la nature de l'écoulement on distingue deux types de transfert de chaleur par convection:

- **La convection forcée** : Généré par des moyens externes qui imposent une certaine vitesse moyenne.
- **La convection naturelle** : Le mouvement du fluide est dû aux forces d'Archimède induites par des différences de masse volumique qui varie en fonction de la température au sein du fluide dans une ambiance soumise à la force de la pesanteur.

L'objectif principal de cette partie est l'étude du transfert de chaleur convectif lors du chauffage d'un écoulement des réactifs dans un ballon de synthèse sphérique à fond plat et on a uniquement étudié des situations de transfert en convection naturelle.

III.2. Configuration étudiée

La figure III.1 représente la configuration étudiée. Elle s'agit d'un ballon de synthèse à fond plat inclinée d'un angle γ par rapport à l'horizontale et remplie d'eau contenant différentes concentrations de nanoparticules de Al_2O_3 et de Cu. Les parois latérales et la paroi supérieure sont maintenues à une température constante (froide), tandis que le fond est maintenu à une température constante (chaude) ou subit un flux de chaleur constant grâce à une source de chaleur placée en contact de la paroi inférieure de l'enceinte.

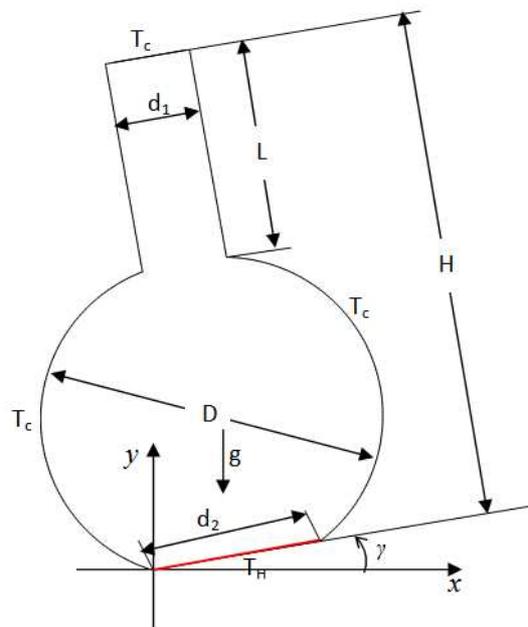


Figure III.1 : Schéma représentant la configuration simulée.

III.3. Hypothèses simplificatrices

Les équations mathématiques décrivant le modèle physique sont basées sur les hypothèses suivantes :

- Les propriétés thermophysiques du nanofluide sont constantes, sauf pour la variation de la masse volumique, qui est estimée par l'hypothèse de *Boussinesq*.
- Le fluide de base et les nanoparticules sont dans un état d'équilibre thermique.
- Les nanoparticules ont une taille et une forme uniformes, et sont bien dispersées dans le fluide de base.
- Le fluide de base utilisé est un fluide newtonien, incompressible et qui satisfait l'hypothèse de *Boussinesq*.

- Le nanofluide est supposé newtonien et incompressible et l'écoulement au sein de la cavité est laminaire, stationnaire et bidimensionnel.
- Le transfert de chaleur par rayonnement est négligeable.

III.4. Equations gouvernantes

III.4.1. Equations de conservation

On va présenter dans la suite les équations classiques de conservation de masse, de quantité de mouvement et d'énergie en 2D et en tenant compte les hypothèses précédentes.

Equation de Vorticité

$$\frac{\partial}{\partial x} \left(w \frac{\partial \psi}{\partial y} \right) - \frac{\partial}{\partial y} \left(w \frac{\partial \psi}{\partial x} \right) = \frac{\mu_{nf}}{\rho_{nf}} \left(\frac{\partial^2 w}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 w}{\partial y^2} \right) + \frac{(\varphi \rho_s \beta_s + (1-\varphi) \rho_f \beta_f)}{\rho_{nf}} g \left(\cos(\gamma) \frac{\partial T}{\partial x} - \sin(\gamma) \frac{\partial T}{\partial y} \right) \quad (1)$$

Equation d'énergie

$$\frac{\partial}{\partial x} \left(T \frac{\partial \psi}{\partial y} \right) - \frac{\partial}{\partial y} \left(T \frac{\partial \psi}{\partial x} \right) = \frac{\partial}{\partial x} \left(\alpha_{nf} \frac{\partial T}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left(\alpha_{nf} \frac{\partial T}{\partial y} \right) \quad (2)$$

Avec

$$\alpha_{nf} = \frac{k_{eff}}{(\rho C_p)_{nf}} \quad (3)$$

Equation de poisson (ligne de courant)

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial y^2} = -\omega \quad (4)$$

La masse volumique effective du nanofluide est donnée par

$$\rho_{nf} = (1-\varphi) \rho_f + \varphi \rho_s \quad (5)$$

La capacité calorifique du nanofluide [1] :

$$(\rho C_p)_{nf} = (1-\varphi)(\rho C_p)_f + \varphi(\rho C_p)_s \quad (6)$$

La conductivité thermique effective du nanofluide est approximée par le modèle de Maxwell–Garnetts :

$$\frac{k_{nf}}{k_f} = \frac{k_s + 2k_f - 2\varphi(k_f - k_s)}{k_s + 2k_f + \varphi(k_f - k_s)} \quad (7)$$

La viscosité effective d'un fluide contenant une suspension diluée de petites particules sphériques rigides est donnée par Brinkman [2] :

$$\mu_{nf} = \frac{\mu_f}{(1-\varphi)^{2.5}} \quad (8)$$

Les vitesses radiale et tangentielle sont données par les relations suivantes respectivement:

$$u = \frac{\partial \psi}{\partial y} \quad (9)$$
$$v = -\frac{\partial \psi}{\partial x}$$

Les groupes adimensionnels suivants ont été utilisés pour simplifier les équations précédentes à une forme adimensionnelle :

$$X = \frac{x}{H}; \quad Y = \frac{y}{H}; \quad \Omega = \frac{\omega H^2}{\alpha_f}; \quad \Psi = \frac{\psi}{\alpha_f}; \quad V = \frac{vH}{\alpha_f}; \quad U = \frac{uH}{\alpha_f}; \quad \theta = \frac{T - T_L}{T_H - T_L}. \quad (10)$$

Donc le système d'équations définissant le problème s'écrit sous la forme adimensionnelle suivante:

$$\frac{\partial}{\partial X} \left(\Omega \frac{\partial \Psi}{\partial Y} \right) - \frac{\partial}{\partial Y} \left(\Omega \frac{\partial \Psi}{\partial X} \right) = \left[\frac{\text{Pr}}{(1-\varphi)^{0.25} \left((1-\varphi) + \varphi \frac{\rho_s}{\rho_f} \right)} \right] \left(\frac{\partial^2 \Omega}{\partial X^2} + \frac{\partial^2 \Omega}{\partial Y^2} \right) + Ra * \text{Pr} \left[\frac{1}{\frac{(1-\varphi) \rho_f}{\varphi \rho_s} + 1} \frac{\beta_s}{\beta_f} + \frac{1}{\frac{\varphi \rho_f}{(1-\varphi) \rho_s} + 1} \right] \left(\left(\cos(\gamma) \frac{\partial \theta}{\partial x} - \sin(\gamma) \frac{\partial \theta}{\partial y} \right) \right) \quad (11)$$

$$\frac{\partial}{\partial X} \left(\theta \frac{\partial \Psi}{\partial Y} \right) - \frac{\partial}{\partial Y} \left(\theta \frac{\partial \Psi}{\partial X} \right) = \frac{\partial}{\partial X} \left(\lambda \frac{\partial \theta}{\partial X} \right) + \frac{\partial}{\partial Y} \left(\lambda \frac{\partial \theta}{\partial Y} \right) \quad (12)$$

$$\frac{\partial^2 \Psi}{\partial X^2} + \frac{\partial^2 \Psi}{\partial Y^2} = -\Omega \quad (13)$$

Avec :

$$\lambda = \frac{\frac{k_{nf}}{k_f}}{(1-\varphi) + \varphi \frac{(\rho C p)_s}{(\rho C p)_f}} \quad (14)$$

Le nombre de Rayleigh : $Ra = \frac{g \beta H^3 (T_H - T_L)}{\nu \alpha}$

Le nombre de Prandtl : $\text{Pr} = \nu / \alpha$

Le nombre de Nusselt est défini comme suite

$$Nu = \frac{h H}{k_f} \quad (15)$$

Le nombre de Nusselt moyen le long de la surface de la paroi chaude est défini par:

$$Nu_m = \int_0^1 Nu(Y) dY \quad (16)$$

Avec:

l : La longueur de la paroi chaude.

Les conditions aux limites sous formes adimensionnelles sont écrites comme suite:

Sur les parois gauche et droite:

$$\theta = 0 \quad , \quad \psi = 0$$

Sur la paroi supérieure:

$$\theta = 0 \quad , \quad \psi = 0$$

Sur la paroi inférieure (le fond du ballon):

$$\theta = 1 \quad , \quad \psi = 0$$

III. 5. Choix du maillage et validation du code de calcul

À l'aide du logiciel CFD Fluent 6.3.26, les équations ont été résolues numériquement sur une configuration 2D par la méthode des volumes finis en utilisant l'algorithme SIMPLE [3]. Le maillage utilisé pour tout les calculs est un maillage non-uniforme dans les directions x et y (Figure III.2).

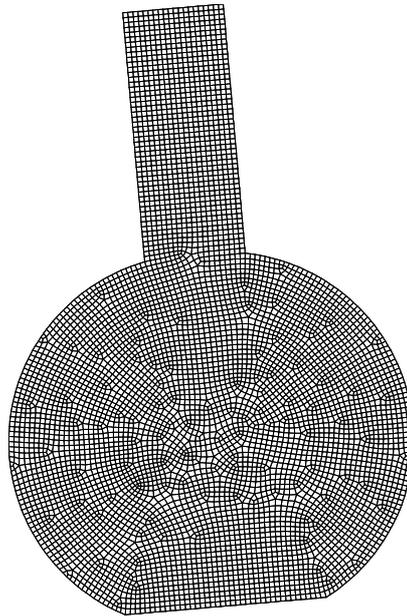


Figure III.2 : Schéma du maillage utilisé.

Le choix du maillage est nécessaire pour avoir la variation de la précision des résultats en fonction de temps de calcul. Donc, pour tester et évaluer l'effet du maillage sur la sensibilité des solutions, des expériences numériques préliminaires ont été effectués et les résultats obtenus en termes de ψ_{\max} en fonction du maillage sont regroupés dans le

Tableau III.1. Ce tableau montre que les résultats obtenus avec le maillage 80×120 diffèrent de moins de 1.1% de ceux correspondant au maillage 100×150 ceci indique que le maillage 80×120 est suffisant pour produire les résultats présentés dans cette étude.

Tableau III.1 : Valeurs des lignes de courants en fonction du maillage.

| Ra= 10 ³ | | | | |
|---------------------|--------|--------|--------|---------|
| Taille du maillage | 40×60 | 60×90 | 80×120 | 100×150 |
| ψ_{\max} | 0.0345 | 0.0206 | 0.0276 | 0.0273 |

Afin de valider le code de calcul pour une utilisation avec plus de confiance, les résultats de la convection naturelle dans une cavité carrée différentiellement chauffée obtenue par le présent code ont été comparés avec des résultats existant dans la littérature (Figure III.3). Comme on le voit sur la figure III.3, la comparaison des résultats du nombre de *Nusselt* obtenue par le code de calcul avec ceux des deux références [1] et [4] montre un excellent accord entre eux, ce qui indique la validité du code de calcul qu'on a utilisé.

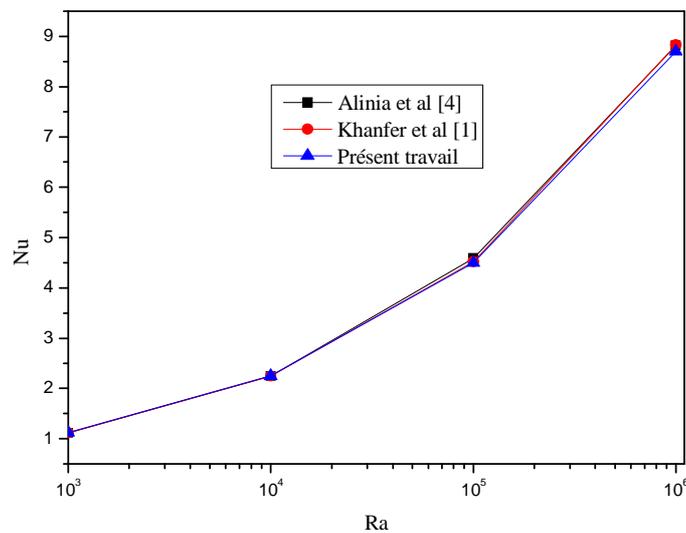


Figure III.3. Nombre de *Nusselt* comparaison avec d'autres publications.

III.6. Résultats et Discussions

Nous avons examiné dans cette simulation, les effets de la fraction volumique (ϕ) des nanoparticules de 0% à 5%, le nombre de Rayleigh de 10³ à 10⁶, l'angle d'inclinaison de l'enceinte ($\gamma = 0^\circ, 5^\circ, 10^\circ$ et 15°) et le type du nanofluide (Cu et Al₂O₃) sur les lignes de courant d'écoulement, la distribution des isothermes et le nombre de Nusselt moyenne. Les

nanofluids employés dans l'enceinte sont choisis sous forme de solutions aqueuses Cu-eau et Al₂O₃-eau. Les propriétés thermophysiques du fluide de base (eau) et des nanoparticules (Cu et Al₂O₃) sont données dans le tableau III.2.

Tableau III.2: Propriétés thermophysiques de l'eau et des nanoparticules.

| Propriétés physiques | Fluide de base (Eau) | Cu | Al ₂ O ₃ |
|--|----------------------|--------|--------------------------------|
| C _p (J/kgK) | 4179 | 385 | 765 |
| ρ (kg/m ³) | 997.1 | 8933 | 3970 |
| k (W/mK) | 0.613 | 400 | 40 |
| $\alpha \times 10^7$ (m ² /s) | 1.47 | 1163.1 | 131.7 |
| $\beta \times 10^{-5}$ (1/K) | 21 | 1.67 | 0.85 |

Les lignes de courants et les isothermes prédites du fluide pur (Eau) à différents angles d'inclinaison et pour un nombre de Rayleigh égale à 10⁵ sont présentées dans la figure III.4.

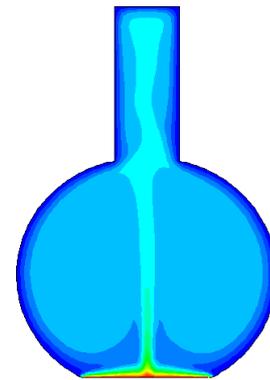
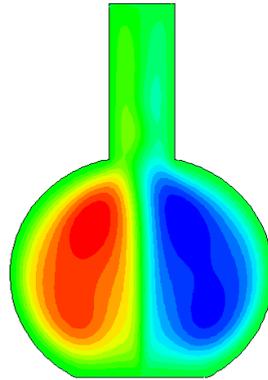
Les isothermes illustrées dans la figure III.4 montrent que la position verticale ($\gamma=0^\circ$) présente une meilleure distribution de la température sur toute la surface du ballon de synthèse et on observe clairement qu'il y a un axe de symétrie verticale au centre de la géométrie. D'autre part, les lignes de courants de la figure III.4 indiquent que la position verticale montre la formation de plusieurs vortex ce qui indique qu'une meilleure agitation thermique (transfert de chaleur) est obtenue dans cette position.

Angle d'inclinaison

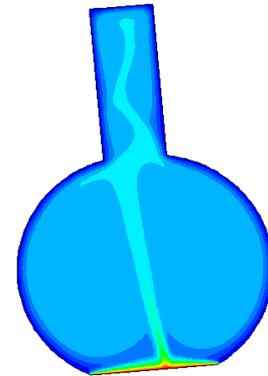
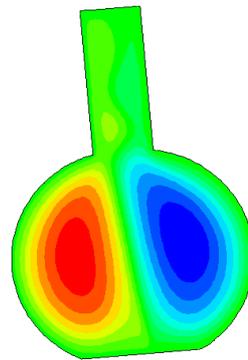
Lignes de courants

Isothermes

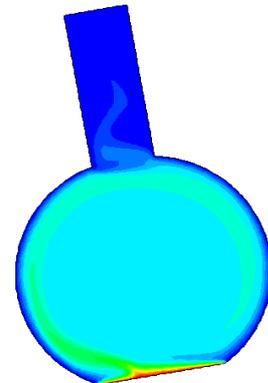
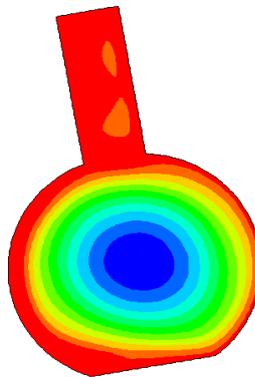
$\gamma=0^\circ$



$\gamma=5^\circ$



$\gamma=10^\circ$



$\gamma=15^\circ$

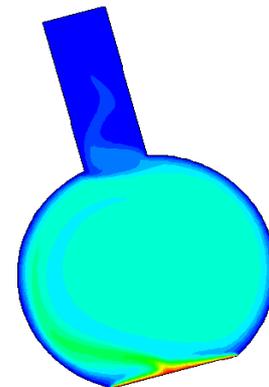
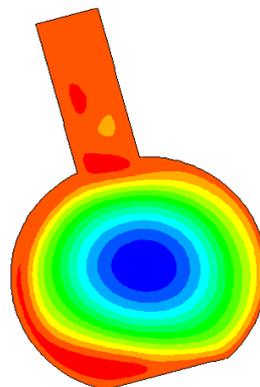


Figure III.4 : Les isothermes et les lignes de courants pour la cavité étudiée.

Les figures III.5 et III.6 représentent respectivement les lignes de courant et les champs de températures (isothermes) en fonction du nombre de Rayleigh, le type et la concentration du nanofluide. La figure III.5 indique que les lignes de courant sont généralement symétriques et les valeurs de $|\psi_{\max}|$ augmentent avec l'augmentation du nombre de Rayleigh, à faible valeur de Rayleigh ($Ra = 10^3$ et 10^4) la valeur de $|\psi_{\max}|$ est la plus faible et on observe la formation de deux vortexes secondaires, au contraire à la valeur de Rayleigh élevée ($Ra = 10^5$ et 10^6) les vortexes sont étirés horizontalement et verticalement. En outre, on constate que l'épaisseur de la couche limite thermique à proximité de la paroi chauffée est sensible à la présence des nanoparticules et leur fraction volumique.

La figure III.6 montre que les isothermes suivent la géométrie du ballon. Ce résultat est attendu à faible nombre de Rayleigh, une structure de faible circulation est formée, ainsi un minimum de transfert de chaleur par convection se produit. Cependant, pour un nombre de Rayleigh élevé ($Ra = 10^6$), la force de circulation à l'intérieur de la cavité augmente et que le transfert thermique à l'intérieur de la cavité dominée par convection plutôt conduction.

D'autre part, on remarque que les lignes isothermes sont concentrées près de la région inférieure de la paroi chaude et les régions gauche et droite des parois froides. Par conséquent, les gradients de température importants sont formés dans la région inférieure de la paroi chaude.

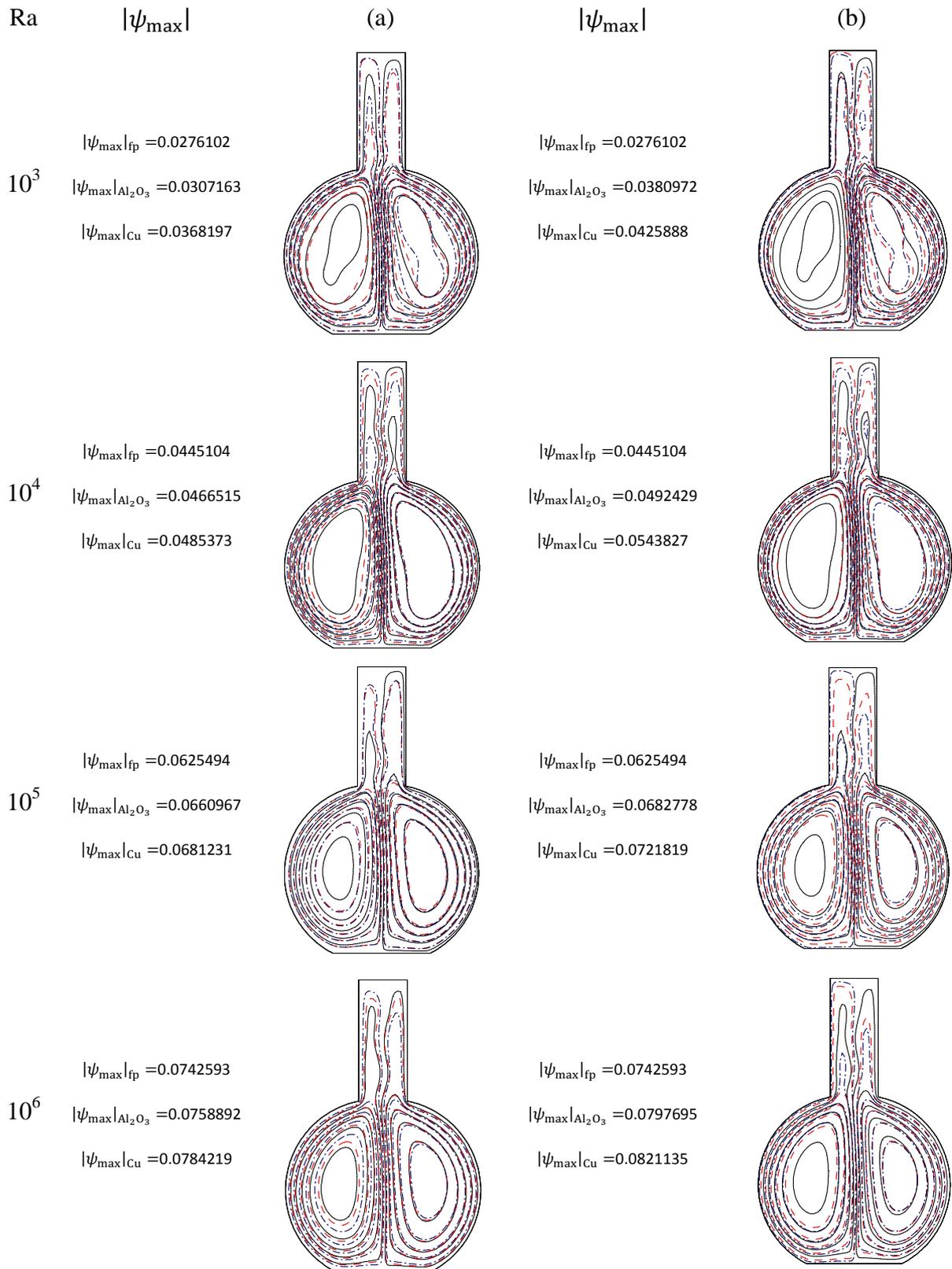


Figure III.5: Les lignes de courant pour différentes valeurs du nombre de Rayleigh, avec :
 (a) $\phi = 0.025$, (b) $\phi = 0.05$. Fluide pure (—) et nanofluids [(Cu (- - -) and Al_2O_3 (- · - ·)].

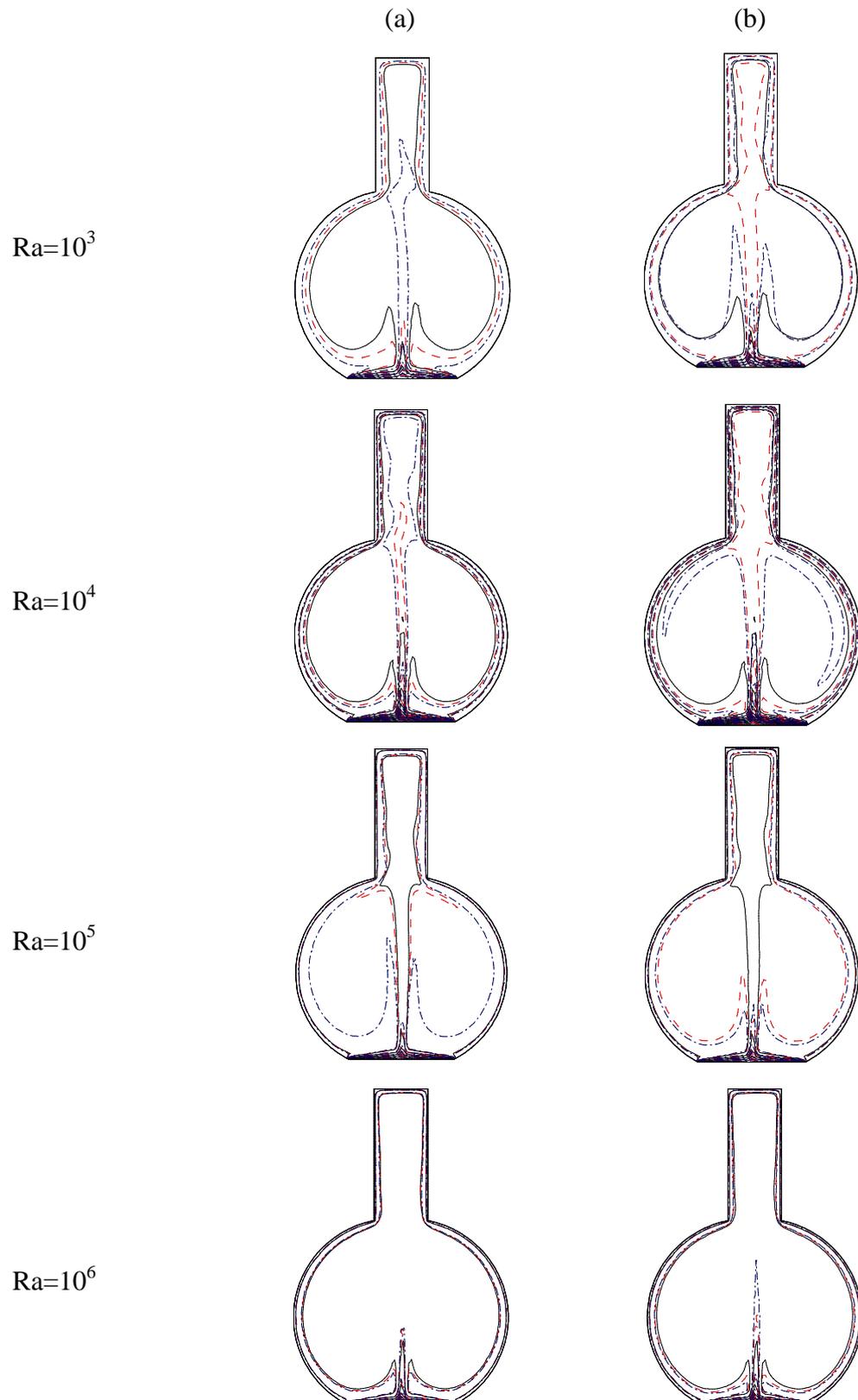


Figure III.6: Les isothermes obtenus à différentes valeurs du nombre de Rayleigh, avec :
 (a) $\varphi = 0.025$, (b) $\varphi = 0.05$. Fluide pure (—) et nanofluids [(Cu (- - -) and Al_2O_3 (- · - ·)].

Les deux figures III.7 et III.8 représentent le flux et les champs thermiques en termes de lignes de courant et contours d'isothermes respectivement, obtenus en fonction de l'angle d'inclinaison du cavité ($\gamma = 0^\circ, 5^\circ, 10^\circ$ et 15°), pour les deux types de nanofluids (Cu et Al_2O_3) et avec diverses fractions de volume de nanoparticules ($\phi = 0.025, 0.05$), à $\text{Ra} = 10^5$. Les lignes pleines représentent les résultats associés à l'eau pure ($\phi = 0$), les lignes en pointillés montrent les résultats relatifs aux nanoparticules de Cu et les points pointillés montrent les nanoparticules d' Al_2O_3 .

La figure III.7 montre que les lignes de courant sont généralement symétriques. On observe que la valeur de la fonction des lignes de courant diminuée avec l'augmentation de l'angle d'inclinaison de la cavité. D'autre part, l'augmentation de la fraction volumique des nanoparticules augmente ainsi la force d'écoulement et les lignes de courant deviennent plus denses près des parois verticales. À $\phi = 0.05$ la forme des vortexes sont étirés dans des directions verticales et horizontales et celles de Cu sont supérieur à Al_2O_3 . En outre, il est claire à partir de la figure III.8 que les lignes isothermes sont concentrées près de la région inférieure de la cavité et dans les régions gauche et droite des parois froides. Par conséquent, les gradients de température importants sont formés dans la région inférieure de la paroi chaude.

La figure III.8 montre que l'effet de la convection naturelle est remarquable quand l'angle d'inclinaison est diminué. Par conséquent, la déviation des isothermes diminuée et les isothermes deviennent plus stratifiées. D'autre part, La figure III.7 indique que la distribution des lignes de courant à l'angle initial ($\gamma=0^\circ$) montre l'existence de deux grandes cellules qui forment séparément dans les régions gauche et droite de la cavité. En outre, à $\gamma = 5^\circ$ on observe l'existence d'un nombre de cellules relativement petites dans le coin supérieur de la cavité. À partir de $\gamma = 10^\circ$, la cavité est principalement occupé par une seule grande cellule située dans le centre de la cavité et une petite cellule située dans la paroi gauche.

Ces résultats numériques indiquent qu'un bon transfert de chaleur a été obtenu pour une enceinte verticale ($\gamma = 0^\circ$) et pour une fraction volumique de 0.05 où une bonne forme de structure de l'écoulement a été observée.

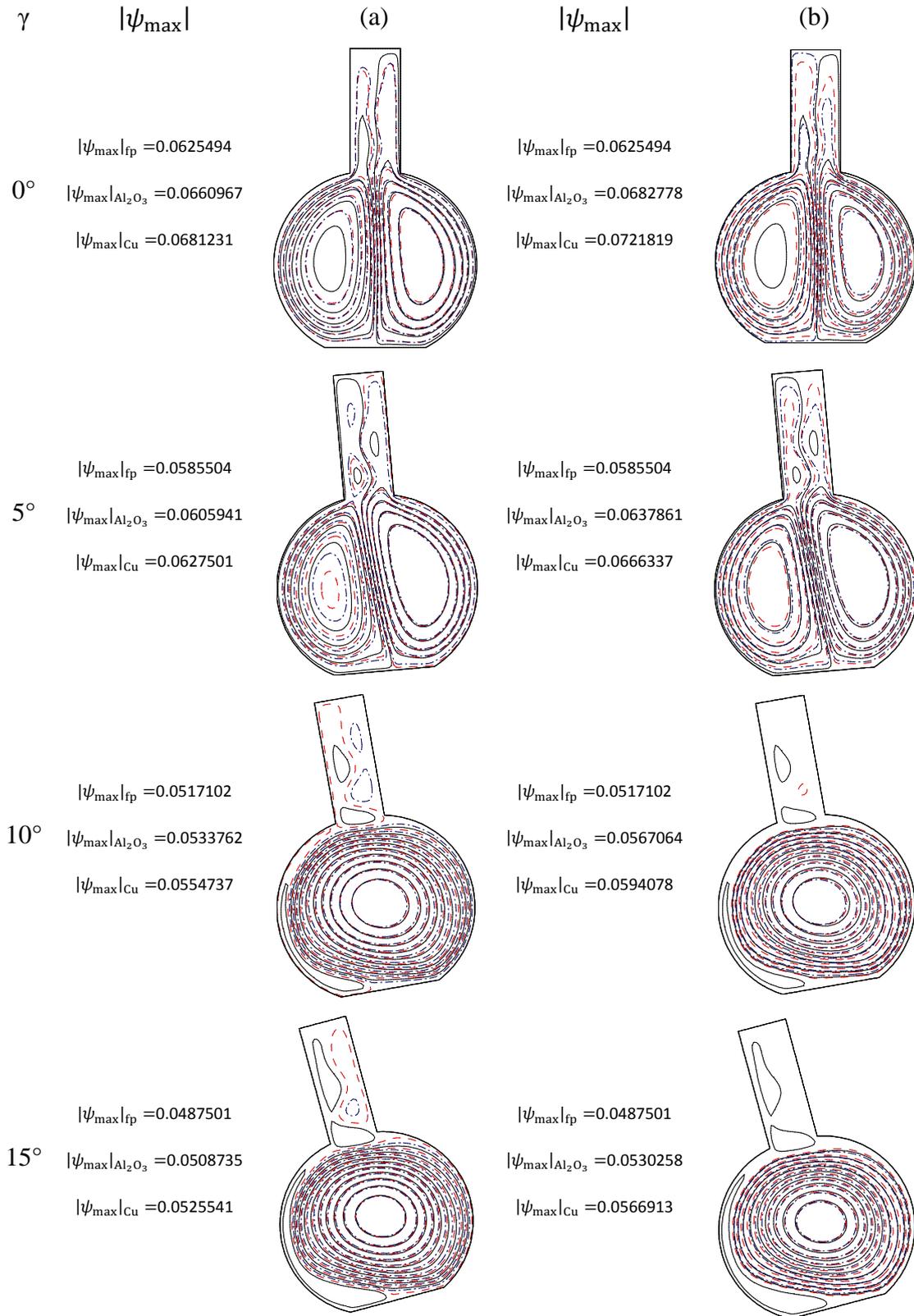


Figure III.7: Lignes de courant obtenus à différentes valeurs d'angle d'inclinaison et à différentes fractions volumiques des nanoparticules et pour $Ra=10^5$:

(a) $\phi = 0.025$, (b) $\phi = 0.05$. Fluide pure (—) et nanofluids [(Cu (- - -) and Al_2O_3 (- · - ·)].

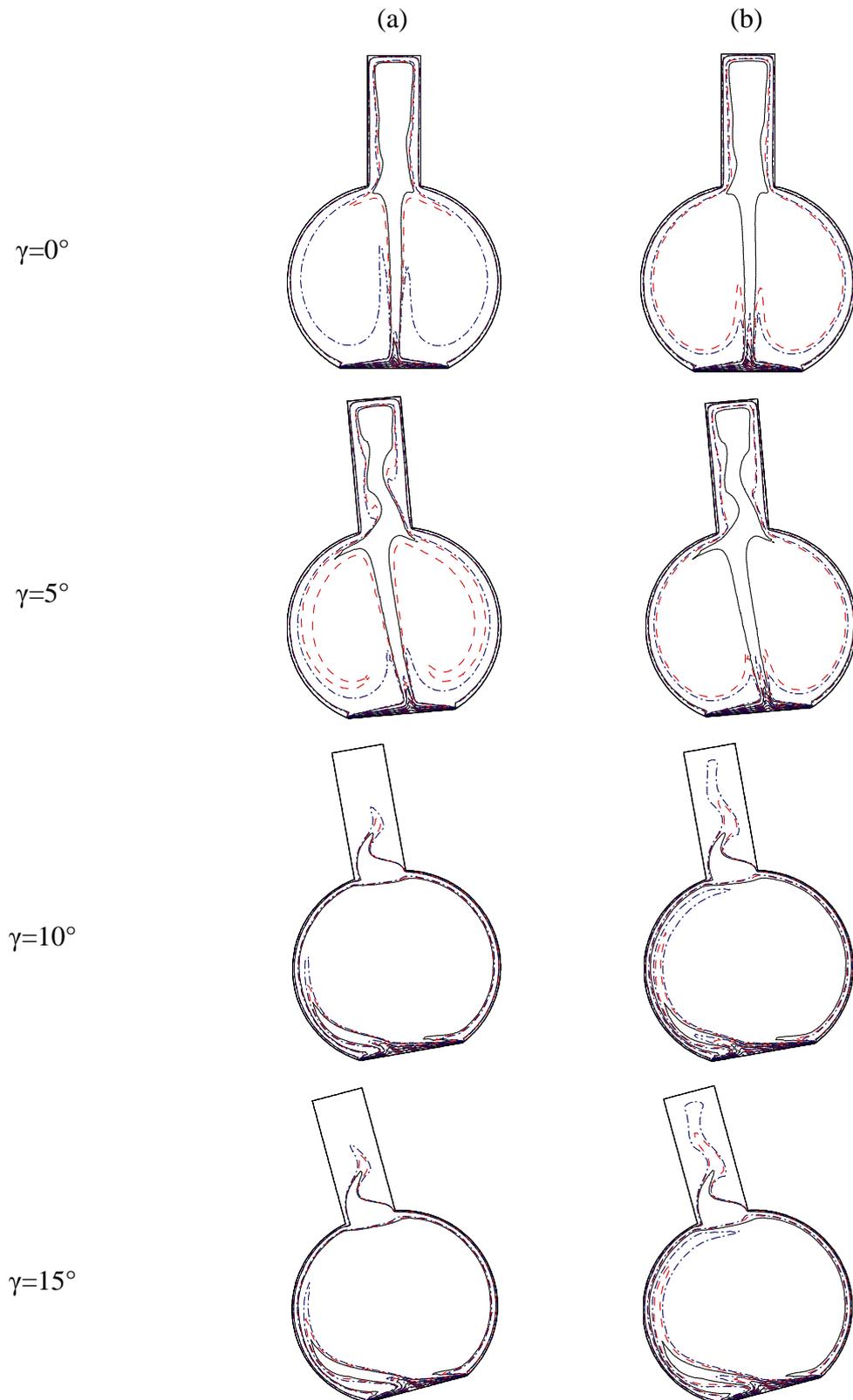


Figure III.8: Les isothermes obtenus à différentes valeurs d'angle d'inclinaison et à différentes fractions volumiques des nanoparticules et pour $Ra=10^5$:

(a) $\phi = 0.025$, (b) $\phi = 0.05$. Fluide pure (—) et nanofluids [(Cu (- - -) and Al₂O₃ (- · - ·)].

La figure III.9 montre la variation du nombre de Nusselt moyen en fonction du nombre de Rayleigh pour les deux types de nanofluides étudiés (Cu et Al_2O_3) et avec un angle d'inclinaison de $\gamma = 0^\circ$. Comme il est clair dans ce diagramme, l'augmentation du nombre de Rayleigh provoque l'augmentation du nombre de Nusselt moyen et du transfert de la chaleur totale à l'intérieur de la cavité. En plus, le type de nanofluides augmente le nombre de Nusselt moyen et le transfert de chaleur à l'intérieur de la cavité. La valeur maximale du nombre de Nusselt moyen a été observée pour Rayleigh égale à 10^6 et pour les nanoparticules de cuivre.

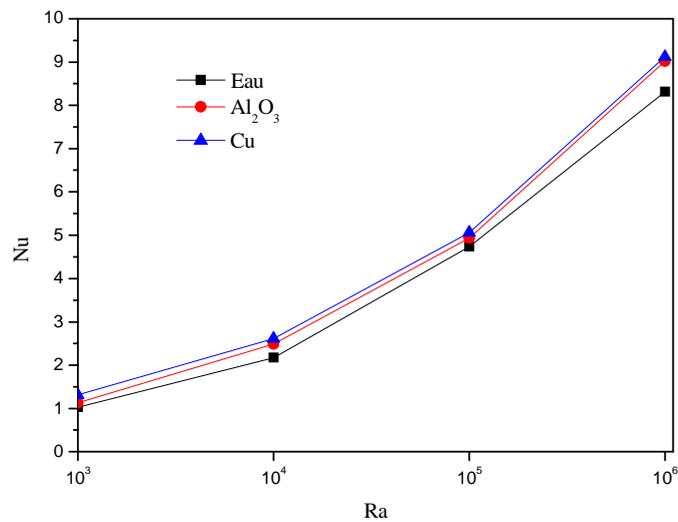


Figure III.9: Variation du nombre de Nusselt moyen en fonction du nombre de Rayleigh et de type du nanofluide. Pour : fluide pure ($\phi = 0$) et nanofluides ($\phi = 0.05$) et à un angle d'inclinaison de $\gamma = 0^\circ$.

La figure III.10 présente la variation du nombre de Nusselt moyen en fonction de la fraction volumique en présence des différentes nanoparticules. Les résultats sont présentés pour un nombre de Rayleigh de 10^5 et un angle d'inclinaison de $\gamma = 0^\circ$. La figure montre que le transfert de chaleur augmente avec l'augmentation de la fraction volumique pour tous les nanofluides. On peut voir que le transfert de chaleur le plus faible a été obtenu pour le fluide pur en raison de la domination du mode de transfert de chaleur par conduction, car l'eau a la plus faible valeur de conductivité thermique par rapport au Cu et Al_2O_3 . Cependant, on a observé une différence remarquable dans les valeurs d' Al_2O_3 et de Cu. Tandis que, si la fraction volumique des nanoparticules augmente, la différence dans la valeur du nombre de Nusselt moyen entre les deux nanofluides étudiés devienne plus grande en particulier aux nombres de Rayleigh élevés, en raison de l'augmentation de la

domination du mode de transfert de chaleur par convection. Le transfert de chaleur le plus élevé est observé dans les cas des nanoparticules de Cu et pour $\phi = 0.05$ et $Ra = 10^5$.

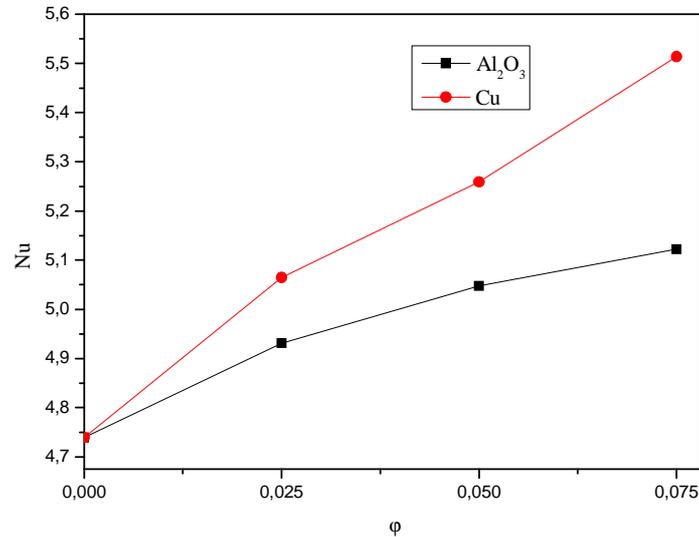


Figure III.10: Variation du nombre de Nusselt moyen en fonction de la fraction volumique des nanoparticules de Cu et d'Al₂O₃. Pour $Ra=10^5$ et $\gamma = 0^\circ$.

La variation du nombre de Nusselt moyen en fonction de l'angle d'inclinaison et pour un nombre de Rayleigh et une fraction volumique des nanoparticules données, est présentée dans la figure III.11. En général, pour les deux types de nanofluides, quand l'angle d'inclinaison augmente le nombre de Nusselt moyen diminue. D'autre part, la valeur la plus élevée du nombre de Nusselt moyen est obtenue pour la cavité horizontale ($\gamma = 0^\circ$) par rapport aux autres angles. En conclusion, le transfert de chaleur le plus élevé est obtenu lors de l'utilisation du nanofluide de Cu et pour : $Ra = 10^5$, $\gamma = 0^\circ$ et $\phi = 0.05$.

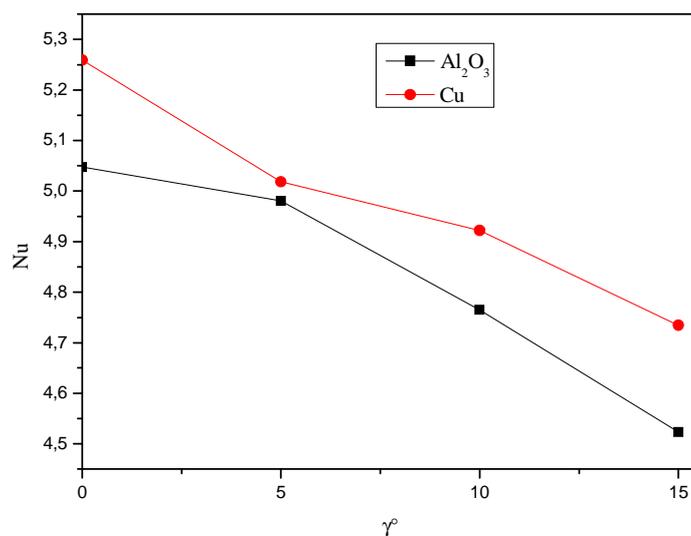


Figure III.11: Variation du nombre de Nusselt moyen en fonction de l'angle d'inclinaison et de types des nanoparticules. Pour : $Ra=10^5$ et $\phi = 0.05$.

III.7. Conclusion

La simulation numérique présentée dans ce chapitre, notamment l'étude de la convection naturelle dans le ballon de synthèse organique utilisé durant la synthèse des molécules étudiées dans le *Chapitre II*, nous permet d'optimiser la température opératoire du milieu réactionnel, leur distribution et la position optimale du ballon de synthèse pour donner une meilleure propagation de la chaleur au sein du milieu réactionnel, ainsi que d'améliorer la vitesse et le rendement des réactions. En fin, cette étude montre que la position verticale du ballon de synthèse est la meilleure pour réaliser les réactions chimiques et ceci confirme l'utilisation habituelle de cette position par tous les chercheurs de chimie organique.

Les Références:

- [1] Khanafer K, Vafai K, Lightstone M. Buoyancy driven heat transfer enhancement in a two-dimensional enclosure utilizing nanofluids, *Int. J. Heat Mass Transfer*. 2003;46:3639–53.
- [2] Brinkman HC. The viscosity of concentrated suspensions and solutions. *J. Chem. Phys.* 1952;20:571–581.
- [3] Patnkar SV. *Numerical Heat Transfer and Fluid Flow*, Hemisphere Pub., New York, 1980.
- [4] Alinia M, Ganji DD, Gorji-Bandpy M. Numerical study of mixed convection in an inclined two sided lid driven cavity filledwith nanofluid using two-phase mixture model. *International Communications in Heat and Mass Transfer*. 2011;38:1428–35.

CHAPITRE IV

*Techniques
Expérimentales
Utilisées en Corrosion
Et Détails
Computationnels.*

IV.1. Introduction

Ce chapitre est consacré dans un premier temps à la description des matériaux, des solutions électrolytiques, des montages effectués, des méthodes expérimentales, des techniques électrochimiques et des techniques d'analyse, utilisées au cours d'étude de l'inhibition de la corrosion de l'acier au carbone XC48 en milieu H₂SO₄ 0.5M. D'autre part, les détails computationnels des calculs de chimie quantique et de simulation de dynamique moléculaire ont été présentés dans ce chapitre afin d'apporter des informations souvent complémentaires aux résultats issus des techniques électrochimiques.

IV.2. Matériaux

IV.2.1. Composition chimique de l'acier étudié

Tous les essais de corrosion ont été effectués avec des échantillons de l'acier au carbone XC48. L'acier étudié a été fourni par le complexe ARCELOR METTAL - EL HADJAR d'Annaba sous forme d'une tige cylindrique. Leur composition chimique est donnée dans le tableau IV.1.

Tableau IV.1 : Composition chimique de l'acier au carbone XC 48 en % massique.

| C (%) | Mn(%) | Si(%) | Mo(%) | P(%) | S(%) | Ni(%) | Fe(%) | F(%) |
|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|----------|---------|
| 0,41794 | 0,73033 | 0,24538 | 0,01227 | 0,01607 | 0,01927 | 0,07875 | 98,09873 | 0,77677 |

IV.2.2. Préparation des échantillons pour les essais gravimétriques

Les pièces métalliques utilisées dans les essais gravimétriques ont une forme cylindrique de 2.0cm de diamètre et de 0.5cm d'épaisseur (figure IV.1). Pour obtenir des résultats fiables, un polissage mécanique des échantillons métalliques a été effectué sur papier abrasif humide de rugosité différentes : 150, 220, 400, 800, 1000, 1200 puis sur le papier feutre qui rend l'acier à l'état miroir. Ensuite, les pièces d'acier ont été rincées avec de l'eau bidistillée et de l'acétone puis séchées à l'aide d'un papier absorbant. Ce protocole est fait avant chaque essai gravimétrique.



Tige d'acier au carbone XC48



Échantillons utilisés en gravimétrie

Figure IV.1 : Pièces d'acier au carbone utilisées au cours des essais gravimétriques.

IV.2.3. Préparation de l'électrode de travail pour les essais électrochimiques

L'électrode de travail utilisée dans l'étude électrochimique est coupée à partir d'une tige cylindrique d'acier au carbone XC48. Elle se compose d'un barreau cylindrique de 0.6mm de diamètre, entouré d'une enveloppe de polyester de manière à obtenir une surface de contact avec la solution constante et égale à la section du barreau ($S=1.131\text{cm}^2$). Le contact électrique entre la surface métallique et le potentiostat est assuré à l'aide d'un fil de cuivre soudé à l'étain à la face supérieure du barreau et recouvert d'une gaine isolante (Figure IV.2).

En vue de l'obtention des résultats fiables et reproductibles, un polissage mécanique de la surface de l'électrode de travail a été effectué avant chaque essai électrochimique à l'aide de papiers abrasifs de granulométrie décroissante : 150, 220, 400, 800, 1000 et 1200 suivis par un rinçage avec de l'eau bidistillée et de l'acétone puis un séchage à l'aide d'un papier absorbant.



Figure IV.2 : Électrode de travail utilisée au cours de l'étude électrochimique.

IV.3. Préparation des solutions électrolytiques

IV.3.1. Solution d'acide sulfurique

La solution électrolytique agressive ($0.5\text{M H}_2\text{SO}_4$) utilisée au cours de cette étude a été préparée par dilution de l' H_2SO_4 (Sigma-Aldrich® 98%) avec de l'eau bidistillée.

IV.3.2. Solution d'inhibiteur

Parmi les produits que nous avons synthétisés, on a choisi d'étudier le comportement inhibiteur de corrosion du composé : 4-(2-[[ethoxy(hydroxy)phosphonyl](3-nitrophenyl)methyl}hydrazinyl)benzoic acid, ce choix est dépend de leur solubilité élevée dans l'acide sulfurique et de l'insolubilité des autres produits que nous avons synthétisés dans l' H_2SO_4 . En premier temps on a préparé 50mL d'une solution mère de $5 \times 10^{-2}\text{M}$ de l'inhibiteur choisi. Ensuite, on prépare par la dilution des solutions de 25 mL d'inhibiteur choisi dont la gamme des concentrations est variées de 10^{-3}M à 10^{-5}M .

IV.4. Montage électrochimique

Les techniques électrochimiques utilisées lors de l'évaluation de l'activité inhibitrice de corrosion ont été effectuées dans une cellule électrochimique double-enveloppe en verre à trois électrodes, présentée sur la figure IV.3. L'électrode au calomel saturée en KCl (ECS) est utilisée comme électrode de référence et la contre électrode est constituée d'un cylindre en graphite. Enfin, l'électrode de travail (figure IV.2) est réalisée au sein de notre laboratoire à partir d'une tige d'acier au carbone XC48 selon le protocole présenté précédemment. Les trois électrodes sont reliées à un ensemble Voltalab40 PGZ 310 (potentiostat/galvanostat) a fin de réaliser tout les tests électrochimiques. L'ensemble est piloté par un microordinateur et les données obtenues ont été tracées et analysées en utilisant le logiciel VoltaMaster 4.



Figure IV.3 : Dispositif expérimental utilisé lors des mesures électrochimiques.

Avant de commencer chaque mesure électrochimique, l'électrode de travail a été immergée dans la solution étudiée pendant 60 min à température constante de $20 \pm 1^\circ\text{C}$, sous le potentiel en circuit ouvert (E_{OCP}) pour atteindre un état d'équilibre stable.

IV.5. Techniques expérimentales utilisées lors de l'étude de la corrosion

IV.5.1. Essais gravimétriques

C'est la méthode la plus simple pratiquement à mise en œuvre et elle ne nécessite pas d'un appareillage important. Elle se base principalement sur la mesure de la perte de masse (ΔW) subie par un échantillon de surface (S) immergé dans une solution corrosive pendant un temps d'immersion (t), en absence et en présence d'un inhibiteur à température constante.

Lors de notre étude les pièces métalliques préparées pour les essais gravimétriques ont été pesées en premier temps à l'aide d'une balance de haute précision. Ensuite, elles sont immergées dans des béchers de 250mL contenant les solutions électrolytiques étudiées pendant 24h à température constante. La régulation de la température de l'électrolyte a été contrôlée automatiquement à l'aide d'un bain Marie. Après 24h, les pièces ont été lavées à l'eau bidistillée, à l'acétone et séchées à l'aide d'un papier absorbant. Enfin, les pièces récupérées ont été pesées.

Cette technique a été utilisée pour déterminer la vitesse de corrosion, le taux de recouvrement et l'efficacité inhibitrice de corrosion, elle consiste à mesurer la masse du métal perdue par unité de surface et de temps. La vitesse de corrosion (A_{corr}), le taux de recouvrement (θ) et l'efficacité inhibitrice de corrosion ($\eta_w(\%)$) sont calculées à partir des formules suivantes [1] :

$$A_{corr} = \frac{\Delta W}{S \times t} = \frac{W_1 - W_2}{S \times t} \quad (IV.1)$$

$$\theta = \frac{A_{corr}^0 - A_{corr}}{A_{corr}^0} \quad (IV.2)$$

$$\eta_w(\%) = \frac{A_{corr}^0 - A_{corr}}{A_{corr}^0} \times 100 \quad (IV.3)$$

Avec :

ΔW : La perte de masse en g.

W_1 : La masse de l'échantillon avant l'immersion dans le milieu corrosif en g.

W_2 : La masse de l'échantillon après 24h d'immersion dans le milieu corrosif en g.

A_{corr}^0 : La vitesse de corrosion en absence d'inhibiteur en g/h.cm² ;

A_{corr} : La vitesse de corrosion en présence d'inhibiteur en g/h.cm² ;

$\eta_w(\%)$: L'efficacité d'inhibiteur en %.

θ : le taux de recouvrement.

t : temps d'immersion.

S : surface de la pièce métallique en cm².

IV.5.2. Techniques électrochimiques

IV.5.2.1. Chronopotentiométrie (potentiel à circuit ouvert)

La mesure de l'évolution du potentiel à circuit ouvert (nommé également : potentiel au repos, potentiel stationnaire, potentiel d'abandon ou potentiel libre) est l'une des

techniques de détermination de la corrosion d'un matériau donné. Elle consiste à suivre la variation du potentiel d'une électrode immergée dans une solution électrolytique durant une période de temps suffisamment long pour atteindre un régime stationnaire. Il nous donne une idée préliminaire sur le comportement d'une surface métallique dans un milieu corrosif. Dans notre cas la stabilisation du potentiel d'abandon de l'électrode de travail étudiée est atteinte après 55min d'immersion dans la solution électrolytique à l'état stationnaire.

IV.5.2.2. Courbes de polarisation (Tafel)

Elle est considérée parmi les méthodes les plus employées pour déterminer la vitesse de corrosion, le potentiel de corrosion et la nature de l'influence de l'inhibiteur sur chacune des réactions élémentaires, anodique et cathodique, à l'électrode. Elle permet aussi de déterminer la valeur de la densité de courant de corrosion par l'extrapolation des droites de Tafel au potentiel de corrosion.

Dans notre étude, les courbes de polarisation potentiodynamique ont été obtenues par la variation automatique du potentiel de -800 à -200 (mV/ECS) à une vitesse de balayage de 0.5 mV. s⁻¹. L'équation suivante a été utilisée pour déterminer l'efficacité d'inhibition obtenue à partir des courbes de polarisation ($\eta_p(\%)$) [2]:

$$\eta_p(\%) = \frac{i_{\text{corr}} - i_{\text{corr(inh)}}}{i_{\text{corr}}} \times 100 \quad (\text{IV.4})$$

Où :

i_{corr} et $i_{\text{corr(inh)}}$: sont les valeurs de la densité de courant de corrosion en absence et en présence de l'inhibiteur étudié, respectivement.

Les valeurs du taux de recouvrement de surface (θ) sont calculées en utilisant l'équation suivante:

$$\theta = \frac{i_{\text{corr}} - i_{\text{corr(inh)}}}{i_{\text{corr}}} \quad (\text{IV.5})$$

IV.5.2.3. Spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE)

Cette technique consiste à mesurer la réponse de l'électrode face à une modulation sinusoïdale de faible amplitude du potentiel en fonction de la fréquence. Elle permet une analyse plus complète du mécanisme d'action de l'inhibiteur. Le rôle de l'inhibiteur dans les différents processus intervenant à l'électrode (transfert de charges, diffusion, adsorption...) peut être étudié en détail, et des valeurs telles que celles de la résistance de transfert et de

la résistance de polarisation peuvent permettre d'accéder à la mesure de la vitesse de corrosion même dans le cas où le métal est recouvert d'une couche protectrice [3].

Lors de notre étude, les mesures d'impédances électrochimiques (EIS) ont été effectuées autour du potentiel à circuit ouvert dans la gamme de fréquences allant de 100 kHz à 10 mHz, avec un signal de 5 mV d'amplitude sinusoïdale. L'efficacité de l'inhibition obtenue à partir de la spectroscopie d'impédance électrochimique ($\eta_R(\%)$) est calculée en utilisant la relation [2]:

$$\eta_R(\%) = \frac{R_{t(\text{inh})} - R_{t(0)}}{R_{t(\text{inh})}} \times 100 \quad (\text{IV.6})$$

Où :

$R_{t(0)}$ et $R_{t(\text{inh})}$: sont les valeurs de la résistance de transfert de charge en absence et en présence de l'inhibiteur étudié, respectivement.

IV.6. Techniques de caractérisation et d'analyse de surface

IV.6.1. Microscopie optique

La microscopie optique a été utilisée pour caractériser l'état de surface des échantillons utilisés en gravimétrie avant et après l'immersion dans les solutions corrosives en absence et en présence de différentes concentrations de l'inhibiteur. Les observations ont été effectuées à l'aide d'un microscope de type Leica DM750 M. Les micrographies ont été traitées par un logiciel d'analyse d'images.

IV.6.2. Microscopie à Force Atomique (AFM)

La morphologie tridimensionnelle de la surface de l'acier au carbone XC48 poli avant et après 24h d'immersion dans 0.5M H₂SO₄ en l'absence et la présence de l'inhibiteur a été étudiée et visualisée avec une résolution nanométrique en utilisant la microscopie à force atomique. Les observations de l'état de surface au microscope à force atomique ont été effectuées à l'aide d'un appareil de type Asylum Research MFP-3D Classic AFM.

Le principe de l'AFM est basé sur l'interaction entre la surface de l'échantillon à analyser et une pointe sonde très fine, fixée sous un micro-levier flexible. La pointe balaye la surface dans toutes les directions et suit la topographie de l'échantillon, donnant des images bidimensionnelles et tridimensionnelles du matériau analysé.

IV.7. Détails computationnels

IV.7.1. Les calculs de chimie quantique

Tous les calculs de chimie quantique et la visualisation des résultats ont été réalisées en utilisant le programme GAUSSIAN 09W [4] et le logiciel GaussView 5.0.8 [5]. La structure géométrique de la molécule étudiée est obtenue par une optimisation globale caractérisée par un calcul des fréquences de vibration en utilisant la méthode DFT (Théorie de la fonctionnelle de densité) au niveau B3LYP (Becke-3-paramètres-Lee-Yang-Parr) avec la base 6-31G (d,p) à l'état gazeux et à l'état aqueux [6, 7].

Les paramètres de chimie quantique à savoir le gap énergétique (ΔE_{gap}), l'électronégativité absolue (χ), la dureté absolue (η), la mollesse (σ), l'indice global de l'électrophilicité (ω) et la fraction d'électrons transférés (ΔN) ont été calculés à partir de l'énergie de la plus haute orbitale moléculaire occupée (E_{HOMO}) et de l'énergie de la plus basse orbitale moléculaire inoccupée (E_{LUMO}) en utilisant les équations suivantes [7–10]:

$$\Delta E_{\text{gap}} = E_{\text{LUMO}} - E_{\text{HOMO}} \quad (\text{IV.7})$$

$$\eta = \frac{E_{\text{LUMO}} - E_{\text{HOMO}}}{2} \quad (\text{IV.8})$$

$$\sigma = \frac{1}{\eta} \quad (\text{IV.9})$$

$$\chi = \frac{-(E_{\text{HOMO}} + E_{\text{LUMO}})}{2} \quad (\text{IV.10})$$

$$\omega = \frac{\chi^2}{2\eta} \quad (\text{IV.11})$$

$$\Delta N = \frac{\chi_{\text{Fe}} - \chi_{\text{inh}}}{[2(\eta_{\text{Fe}} + \eta_{\text{inh}})]} \quad (\text{IV.12})$$

Où:

χ_{Fe} et χ_{inh} : sont les électronégativités absolues du fer et de la molécule d'inhibiteur respectivement.

η_{Fe} et η_{inh} : sont les duretés globales du fer et de la molécule d'inhibiteur respectivement.

Utilisant une valeur théorique de l'électronégativité du fer égale à $\chi_{\text{Fe}} = 7.0$ eV et une dureté globale à $\eta_{\text{Fe}} = 0$ pour le calcul de la fraction des électrons transférés [11].

IV.7.2. Les simulations de dynamique moléculaire

Les simulations de dynamique moléculaire ont été effectuées à l'aide du logiciel Materials Studio 7.0 développé par Accelrys Inc. [12]. Nous avons utilisé trois modules dans cette étude. En premier temps, la structure moléculaire de l'inhibiteur à l'état gazeux

et à l'état aqueux est géométriquement complètement optimisée à l'aide du module Forcite. Ensuite, le module de localisation de l'adsorption a été utilisé pour identifier les configurations possibles d'adsorption. Une boîte de simulation de géométrie tridimensionnelle dont les dimensions sont (17.20 Å × 22.93 Å × 22.93 Å) a été utilisée pour les simulations de dynamique moléculaire de l'interaction entre la molécule d'inhibiteur étudié et la surface du Fe (100). Les conditions périodiques aux limites ont été utilisées dans les trois directions et les équations de mouvement ont été intégrées sous l'ensemble canonique NVT. La couche de Fe, la couche de l'eau contenant l'inhibiteur étudié et une couche de vide ont été inclus dans la boîte de simulation. Nous avons travaillé à une température de 293 K contrôlée par la méthode du Noze en utilisant le champ de force de COMPASS avec un pas de temps de 0.1 fs et un temps de simulation de 15 ps.

L'énergie d'interaction ($E_{\text{interaction}}$) entre la molécule inhibitrice et la surface de Fe(100) a été calculée par la relation suivante:

$$E_{\text{interaction}} = E_{\text{total}} - E_{\text{Fe+H}_2\text{O}} - E_{\text{inh}} \quad (\text{IV.13})$$

Où :

E_{total} : est l'énergie totale du système de simulation.

$E_{\text{Fe+H}_2\text{O}}$: est l'énergie de la surface du fer ensemble avec des molécules d'H₂O.

E_{inh} : est l'énergie de la molécule inhibitrice libre.

L'énergie de liaison (E_{binding}) est la valeur négative de $E_{\text{interaction}}$:

$$E_{\text{binding}} = -E_{\text{interaction}} \quad (\text{IV.14})$$

Les Références:

- [1] Daoud D, Douadi T, Issaadi S, Chafaa S. Adsorption and corrosion inhibition of new synthesized thiophene Schiff base on mild steel X52 in HCl and H₂SO₄ solutions. *Corros Sci* 2014;79:50–8.
- [2] Tao Z, Zhang S, Li W, Hou B. Corrosion inhibition of mild steel in acidic solution by oxo-triazole derivatives. *Corros Sci* 2009;51:2588–95.
- [3] FIALA A. Synthèses et caractérisations de nouvelles molécules contenant du soufre et de l'azote, études De leur effet inhibiteur sur la corrosion des métaux de transition Application à la protection du cuivre en milieux Acides. Thèse doctorat d'état en chimie, Université Mentouri constantine, 2007.
- [4] Frisch MJ, Trucks GW, Schlegel HB, Scuseria GE, Robb MA, Cheeseman JR, et al. *Gaussian 09, Revision A.1*. Wallingford, CT: Gaussian Inc.; 2009.
- [5] Dennington R, Keith T, Millam J. *GaussView, Version 5*. Shawnee Mission, KS: Semichem Inc.; 2009.
- [6] Becke AD. Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange, *J Chem Phys* 1993;98:5648–52.
- [7] Lee C, Yang W, Parr RG. Development of the Colle–Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density. *Phys Rev B* 1988;37:785–9.
- [8] Kohn W, Sham LJ. Quantum density oscillations in an inhomogeneous electron gas. *Phys Rev A* 1965;137:1697–705.
- [9] Arivazhagan M, Subhasini VP. Quantum chemical studies on structure of 2-amino-5-nitropyrimidine. *Spectrochim Acta Part A* 2012;91:402–10.
- [10] Masoud MS, Ali AE, Shaker MA, Elasala GS. Synthesis, computational, spectroscopic, thermal and antimicrobial activity studies on some metal–urate complexes. *Spectrochim Acta Part A* 2012;90:93–108.
- [11] Sastri VS, Perumareddi JR. Molecular orbital theoretical studies of some organic corrosion inhibitors. *Corrosion* 1997;53:617–29.
- [12] *Materials Studio 7.0*. San Diego, CA: Accelrys Inc.; 2013.

CHAPITRE V

Étude de l'Activité Inhibitrice de Corrosion.

V.1. Etude expérimentale de l'activité inhibitrice de corrosion

V.1.1. Introduction

Ce chapitre est subdivisé en deux parties. Dans la première partie nous présentons les résultats d'une étude expérimentale de l'activité inhibitrice de l'un des produits synthétisés vis-à-vis de la corrosion de l'acier au carbone XC48 en milieu H_2SO_4 0.5M par l'utilisation de différentes techniques : les essais gravimétriques, méthodes électrochimiques (les courbes de polarisation et la spectroscopie d'impédances) et les techniques de caractérisation de surface le microscope optique et le microscope à force atomique (AFM). Dans la seconde partie des études théoriques notamment les calculs de la chimie quantique et les simulations de dynamique moléculaire ont été réalisés afin de déterminer d'une part une corrélation entre l'efficacité inhibitrice et la structure moléculaire par le calcul des indices chimiques quantiques et d'autre part les simulations de dynamique moléculaire afin d'élucidé, d'illustré et d'interprété à l'échelle moléculaire le mode et les configurations d'adsorption des molécules inhibitrices sur la surface métallique et l'obtention de la valeur de l'énergie d'adsorption.

V.1.2. Etude gravimétrique de l'effet inhibiteur du composé choisi

V.1.2.1. Influence de la concentration de l'inhibiteur

Le tableau V.1 regroupe les résultats obtenus par gravimétrie à savoir la perte en masse, la vitesse de corrosion, le taux de recouvrement et l'efficacité inhibitrice de corrosion en l'absence et en présence de l'inhibiteur étudié à différentes concentrations.

Tableau V.1 : Les paramètres de corrosion obtenus par gravimétrie de l'acier XC48 dans H_2SO_4 0,5M en absence et en présence de l'inhibiteur étudié à différentes concentrations.

| C (mol/l) | W_1 (g) | W_2 (g) | ΔW (g) | A_{corr} (g/cm ² h) | θ | η_w (%) | S |
|-------------------------------------|-----------|-----------|----------------|---|----------|--------------|------|
| Blanc | 13.71110 | 13.61837 | 0.092730 | 0.0004097296 | - | - | 9.43 |
| 10^{-5} | 13.42208 | 13.39216 | 0.029920 | 0.0001323425 | 0.6770 | 67.70 | 9.42 |
| $5 \cdot 10^{-5}$ | 13.68401 | 13.66096 | 0.023050 | 0.0001018469 | 0.7514 | 75.14 | 9.43 |
| 10^{-4} | 13.43583 | 13.41894 | 0.016890 | 0.0000747081 | 0.8177 | 81.77 | 9.42 |
| $5 \cdot 10^{-4}$ | 13.46220 | 13.44927 | 0.012930 | 0.0000571921 | 0.8604 | 86.04 | 9.42 |
| 10^{-3} | 13.39534 | 13.38796 | 0.007380 | 0.0000326433 | 0.9203 | 92.03 | 9.42 |

Les résultats présentés dans le tableau V.1 et illustrés sur les figures V.1 et V.2 montrent que la perte en masse et la vitesse de corrosion diminuent en augmentant la

concentration de l'inhibiteur dans la solution et par conséquent le taux de recouvrement et l'efficacité inhibitrice augmentent davantage et atteignent leurs valeurs maximales à 10^{-3} M.

Ce comportement peut être attribué à la formation d'une couche protectrice des molécules de l'inhibiteur à la surface du métal et par conséquent retardant l'attaque de la surface de l'acier au carbone par l'acide sulfurique.

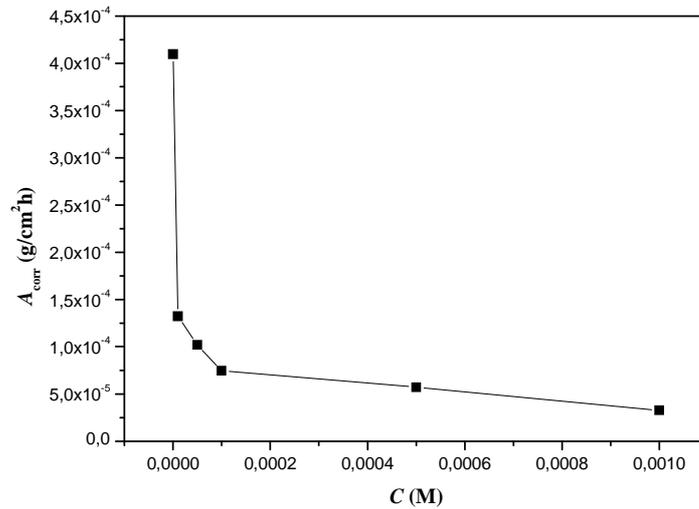


Figure V.1 : Evolution de la vitesse de corrosion en fonction de la concentration en inhibiteur.

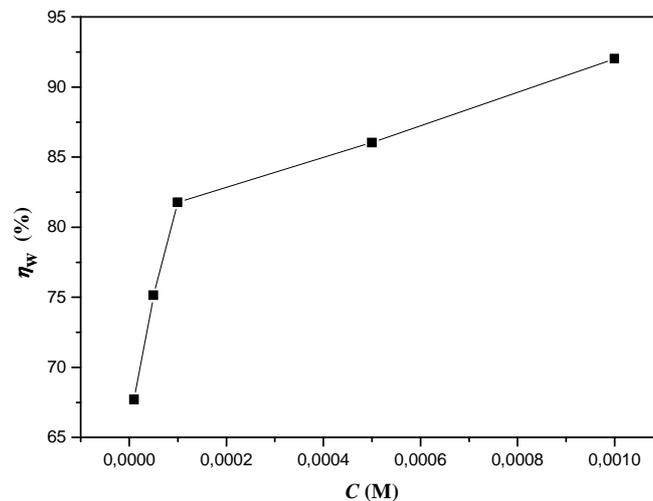


Figure V.2 : Evolution de l'efficacité inhibitrice de corrosion en fonction de la concentration en inhibiteur.

V.1.2.2. Influence du temps d'immersion

Afin de déterminer l'influence de la durée d'immersion sur la vitesse de corrosion et l'efficacité inhibitrice, nous avons évalué la variation de la perte de masse des pièces de l'acier au carbone XC48 dans H_2SO_4 0.5M en présence de l'inhibiteur étudié à une concentration fixe égale à $10^{-3}M$ (Tableau V.2).

Tableau V.2 : Influence du temps d'immersion sur la vitesse de corrosion et l'efficacité inhibitrice à $20^\circ C$ et pour une concentration de $10^{-3}M$ en inhibiteur.

| Temps (h) | W_1 (g) | W_2 (g) | A_{corr} (g/cm^2h) | η_w (%) |
|-----------|-----------|-----------|--------------------------|--------------|
| 24 | 13.61837 | 13.61374 | 0.0000204795 | 91.12 |
| 48 | 13.39216 | 13.38267 | 0.0000209881 | 90.84 |
| 72 | 13.66096 | 13.64796 | 0.0000191673 | 91.22 |
| 96 | 13.41894 | 13.38223 | 0.0000405940 | 88.08 |
| 120 | 13.44927 | 13.38515 | 0.0000567233 | 84.34 |
| 144 | 13.38796 | 13.28486 | 0.0000760055 | 82.05 |
| 168 | 13.28848 | 13.09976 | 0.0001192498 | 77.19 |

Les figures V.3 et V.4 montrent que la vitesse de corrosion reste presque stable durant 72h, puis elle commence à augmenter légèrement en fonction du temps d'immersion après 24h. En constate aussi que l'efficacité inhibitrice reste presque constante durant 72h puis elle commence à diminuer légèrement en fonction du temps après 72h. Ceci nous a permis d'avoir des notions importantes sur la stabilité de la couche protectrice ainsi formée lors du phénomène d'inhibition.

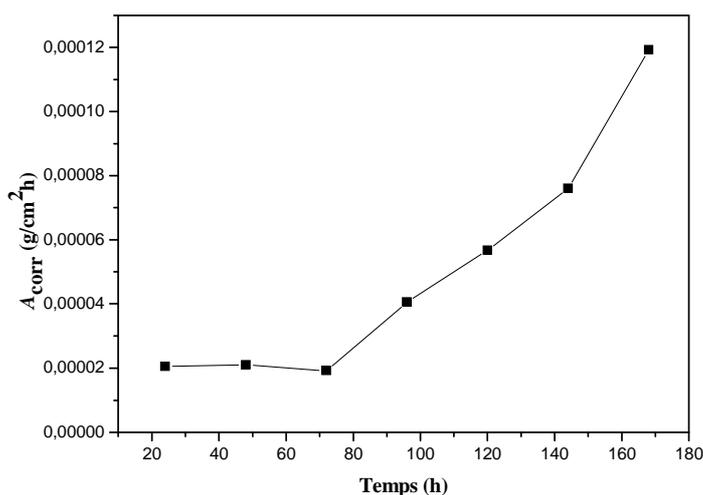


Figure V.3 : Variation de la vitesse de corrosion en fonction du temps d'immersion dans H_2SO_4 0.5M en présence de $10^{-3}M$ de l'inhibiteur étudié à $20^\circ C$.

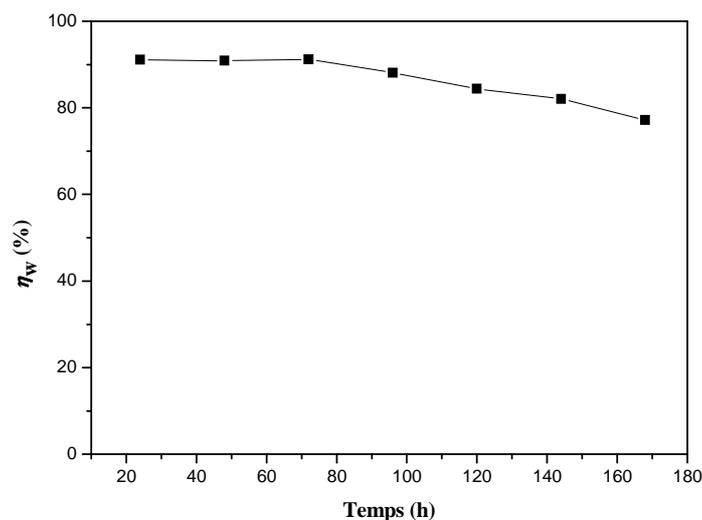


Figure V.4 : Variation de l'efficacité inhibitrice de corrosion en fonction du temps d'immersion dans H₂SO₄ 0.5M en présence de 10⁻³M de l'inhibiteur étudié à 20°C.

V.1.2.3. Influence de la température

L'importance de l'effet de la température sur la vitesse de corrosion et l'efficacité inhibitrice, a été déterminé à l'aide des tests de perte de masse de l'acier au carbone XC48 dans H₂SO₄ 0.5M en absence et en présence de l'inhibiteur à une concentration de 10⁻³M, à différentes températures. Les résultats obtenus sont regroupés dans le tableau V.3.

Tableau V.3 : Influence de la température sur la vitesse de corrosion et l'efficacité inhibitrice à 10⁻³M après 24h d'immersion.

| Température (°C) | W ₁ (g) | W ₂ (g) | A _{corr} (g/cm ² h) | η _w (%) |
|------------------|--------------------|--------------------|---|--------------------|
| 20 | 13.43801 | 13.43185 | 0.0000272499 | 89.93 |
| 30 | 13.52234 | 13.51096 | 0.0000503362 | 83.21 |
| 40 | 13.60884 | 13.57994 | 0.0001278309 | 64.33 |
| 50 | 13.48341 | 13.43473 | 0.0002153220 | 55.19 |

Les deux figures V.5 et V.6 montrent que la vitesse de corrosion augmente avec l'augmentation de la température, et par conséquent, l'efficacité inhibitrice diminue. Ce comportement peut être interprété selon le principe de Le Chatelier. Comme un processus d'adsorption est toujours exothermique, si la température augmente, l'équilibre adsorption-désorption sera déplacé vers le sens de la réaction endothermique (la désorption), ce qui diminue le pouvoir inhibiteur de la molécule. Par contre si la température diminue, l'équilibre adsorption-désorption sera déplacé vers le sens de la réaction exothermique (l'adsorption), ce qui augmente le pouvoir inhibiteur de la molécule.

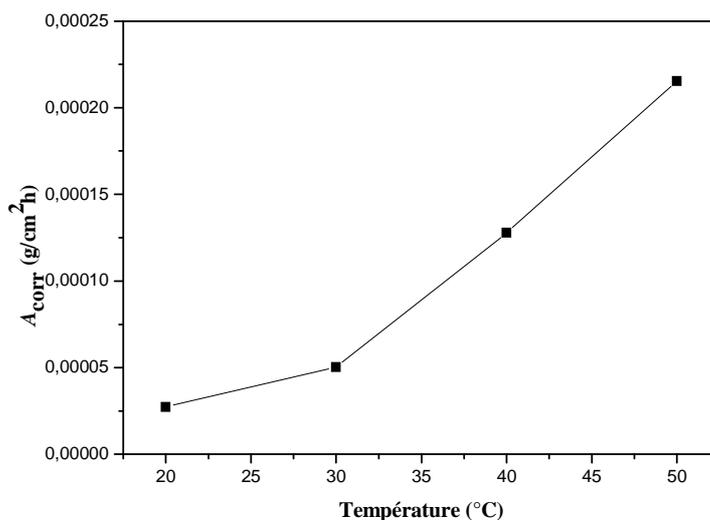


Figure V.5 : Variation de la vitesse de corrosion en fonction de la température après 24h d'immersion dans H_2SO_4 0.5M en présence de 10^{-3}M de l'inhibiteur étudié.

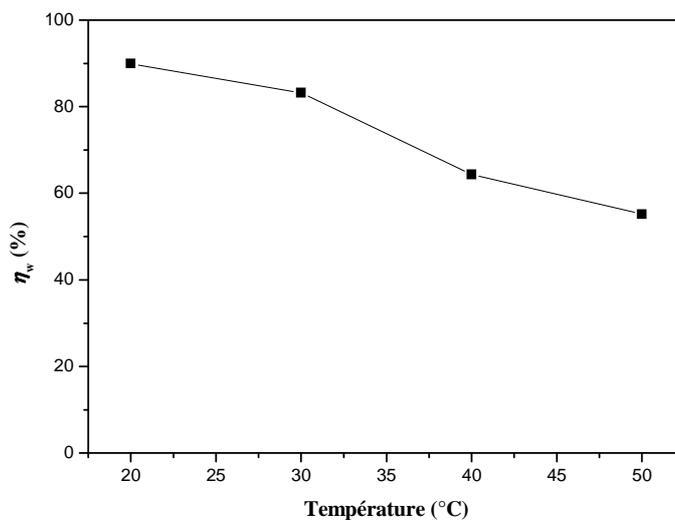


Figure V.6 : Variation de l'efficacité inhibitrice de corrosion en fonction de la température après 24h d'immersion dans H_2SO_4 0.5M en présence de 10^{-3}M de l'inhibiteur étudié.

La variation du logarithme de la vitesse de corrosion en fonction de l'inverse de la température absolue est une droite (Figure V.7). Nous pouvons donc calculer les énergies d'activation apparentes à partir de la relation d'Arrhénius [1]:

$$A_{\text{corr}}^0 = k' e^{\left(\frac{-E'_a}{RT}\right)} ; A_{\text{corr}} = k e^{\left(\frac{-E_a}{RT}\right)} \quad (\text{V.4})$$

Où :

A_{corr}^0 et A_{corr} : sont les vitesses de corrosion en absence en présence de l'inhibiteur.

k' et k : sont les constantes d'Arrhenius en absence en présence de l'inhibiteur.

E_a et E'_a : sont les l'énergies d'activation en absence en présence de l'inhibiteur.

R : est la constante des gaz parfaits.

T : est la température.

La figure V.7 illustre la variation du logarithme népérien de la vitesse de corrosion en fonction de l'inverse de la température en absence et en présence de l'inhibiteur étudié à 10^{-3}M . Les valeurs de l'énergie d'activation calculées à partir des pentes des droites d'Arrhenius en absence ($14.846 \text{ kJ.mol}^{-1}$) et en présence de l'inhibiteur ($56.137 \text{ kJ.mol}^{-1}$), montrent que l'addition de 10^{-3}M du dérivée α -aminophosphonique étudié dans le milieu corrosif augment l'énergie d'activation environ de quatre fois, ceci indique sans doute le caractère inhibiteur du composé étudié.

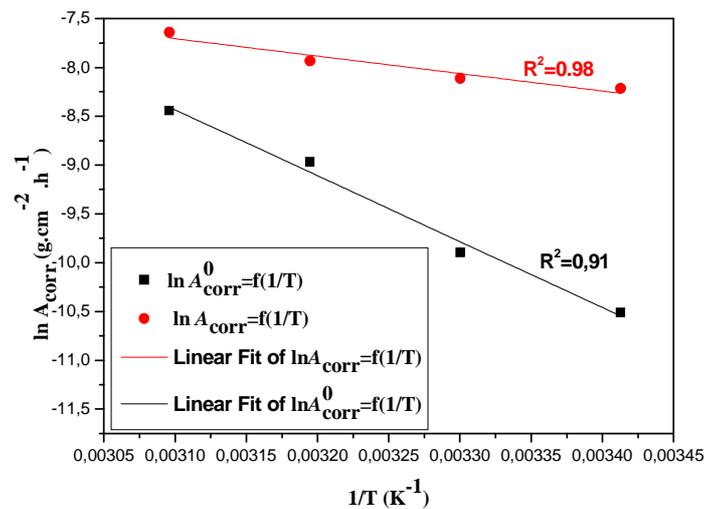


Figure V.7 : Droites d'Arrhenius calculées à partir des vitesses de corrosion de l'acier au carbone XC48 dans H₂SO₄ 0.5M en absence et en présence de l'inhibiteur étudié à 10^{-3}M .

V.1.3. Etude électrochimique de l'effet inhibiteur du composé choisi

V.1.3.1. Evolution du potentiel libre en fonction de la concentration de l'inhibiteur

La figure V.8 présente l'évolution du potentiel en circuit ouvert (E_{OCP}) de l'acier au carbone XC48 en fonction de la concentration de l'inhibiteur à température ambiante après

60 minutes d'immersion dans H_2SO_4 0.5M. À des concentrations plus élevées en inhibiteur on observe un anoblissement important du potentiel en circuit ouvert (-502,08 à -444,05 mV/SCE); ce qui indique la couverture de la surface de l'acier au carbone par les molécules d'inhibiteur qui diminuent la vitesse de corrosion.

En présence de l'inhibiteur et avec l'augmentation de leur concentration on observe que E_{OCP} augment et tends vers les potentiels positifs. À la concentration optimale (10^{-3} M) de l'inhibiteur, la valeur de déplacement du potentiel en circuit ouvert (E_{OCP} (désinhibée) - E_{OCP} (inhibé) = -58,03 mV) est inférieure à 85 mV, ceci indique que le composé étudié est un inhibiteur de type anodique ou cathodique [2].

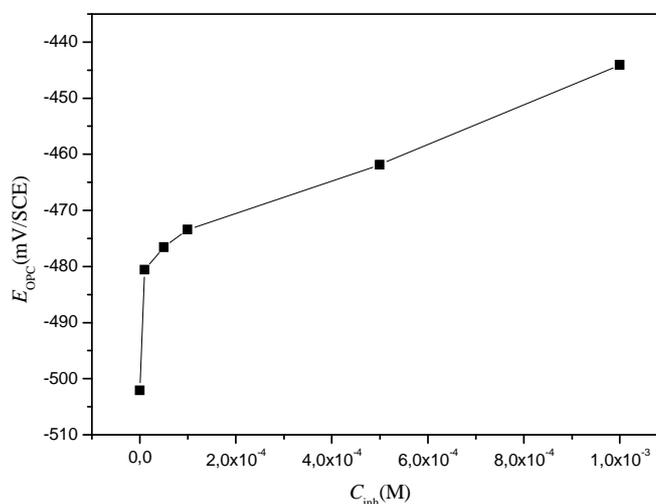


Figure V.8. Variation du potentiel en circuit ouvert en fonction de la concentration de l'inhibiteur dans 0.5M H_2SO_4 à 20°C après 60min d'immersion.

V.1.3.2. Etude des courbes de polarisation à différentes concentrations

La figure V.9 présente l'effet de la concentration de l'inhibiteur sur les courbes de polarisation de l'acier au carbone immergé dans une solution d' H_2SO_4 0.5M à 20°C. On peut voir sur la figure V.9 qu'en présence de l'inhibiteur étudié, les branches cathodiques et anodiques des courbes de polarisation sont décalées vers les valeurs des courants les plus basses, ce comportement confirme que le dérivé α -aminophosphonique synthétisé inhibe la corrosion en contrôlant à la fois les réactions anodiques et cathodiques (inhibiteur mixte) et sans changer la dissolution anodique du métal et de l'évolution cathodique de l'hydrogène [3]. Les paramètres de corrosion tirés à partir des courbes de polarisation sont donnés dans le tableau V.4. Il est évident que i_{COR} est diminué de façon significative en présence de l'inhibiteur et également diminue avec l'augmentation de la concentration en

inhibiteur. En conséquence l'efficacité d'inhibition du dérivé α -aminophosphonique augmente avec sa concentration et atteint 90.05% à 10^{-3} M. Ceci indique que l'activité inhibitrice du dérivé étudié peut être liée à l'adsorption de leurs molécules sur la surface métallique par formation d'un film barrière. Ce comportement réduit la zone réactionnelle à la surface du métal corrodé et par conséquent réduit la dissolution anodique de l'acier au carbone et retarde également la réaction cathodique de l'hydrogène.

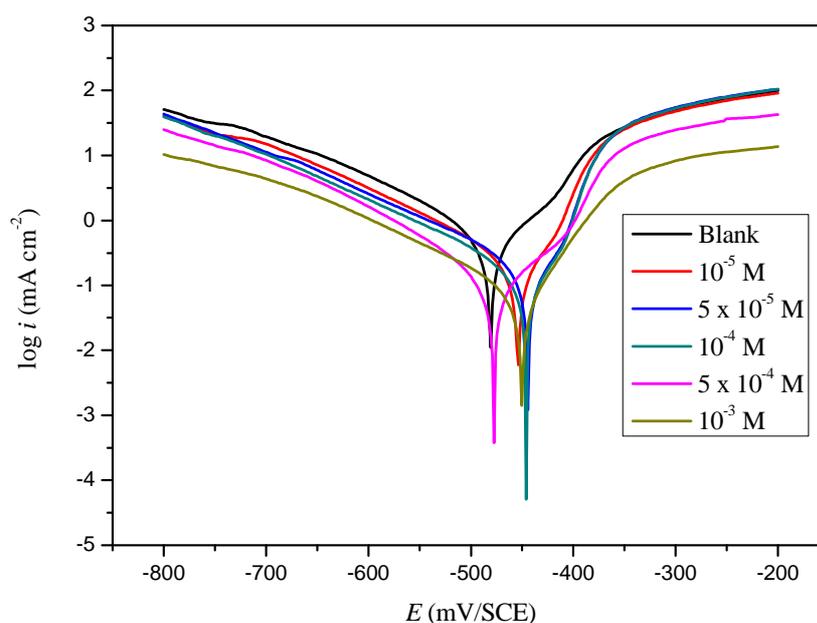


Figure V.9 : Courbes de polarisation potentiodynamiques de l'acier au carbone XC48 dans H_2SO_4 0.5M, sans et avec différentes concentrations de l'inhibiteur à 20 °C.

Tableau V.4 : Paramètres électrochimiques de la corrosion de l'acier au carbone XC48 dans H_2SO_4 0.5M en absence et en présence de l'inhibiteur étudié à différentes concentrations à 20°C.

| C_{Inh} (M) | E_{corr} (mV/SCE) | i_{corr} (mA/cm ²) | β_a (mV/dec.) | β_c (mV/dec.) | E_P (%) | θ |
|----------------------|----------------------------|---|---------------------|---------------------|-----------|----------|
| 0 | -480.46 ± 1.58 | 0.8192 ± 0.014 | 81.6 ± 1.56 | -152.2 ± 1.13 | – | – |
| 10^{-5} | -453.50 ± 3.96 | 0.2426 ± 0.0007 | 32.7 ± 0.98 | -156.5 ± 1.84 | 70.39 | 0.7039 |
| 5×10^{-5} | -463.30 ± 1.70 | 0.1972 ± 0.0004 | 41.3 ± 2.40 | -146.8 ± 2.69 | 75.93 | 0.7593 |
| 10^{-4} | -445.30 ± 0.99 | 0.1693 ± 0.0003 | 39.3 ± 1.27 | -139.8 ± 2.12 | 79.33 | 0.7933 |
| 5×10^{-4} | -477.10 ± 1.69 | 0.1233 ± 0.0004 | 62.0 ± 0.71 | -107.1 ± 1.83 | 84.95 | 0.8495 |
| 10^{-3} | -449.60 ± 0.98 | 0.0815 ± 0.0008 | 56.5 ± 0.49 | -134.5 ± 0.99 | 90.05 | 0.9005 |

V.1.3.3. Etude par spectroscopie d'impédance électrochimique

Le tracé Nyquist de l'acier au carbone XC48 immergé dans une solution d' H_2SO_4 0.5M en absence et en présence de différentes concentrations de l'inhibiteur a été

représenté dans la figure V.10. On remarque que le diamètre du diagramme de Nyquist augmente avec l'addition de l'inhibiteur, ce qui suggère que la corrosion de l'acier au carbone dans H_2SO_4 0.5 M est principalement contrôlée par un processus de transfert de charge [4].

On observe clairement sur la figure V.10 que les diagrammes Nyquist de toutes les concentrations testées présentent des formes de demi-cercle similaires. Ce qui signifie qu'il n'y a pas de changement important dans le mécanisme de corrosion due à l'addition de l'inhibiteur [5]. D'autre part les diagrammes ne sont pas des demi-cercles parfaits, à cause de la dispersion en fréquence qui peut être attribuée à une hétérogénéité de surface qui engendre une distribution de la fréquence. Cette hétérogénéité due à la rugosité de la surface et de la composition chimique de l'acier au carbone [6].

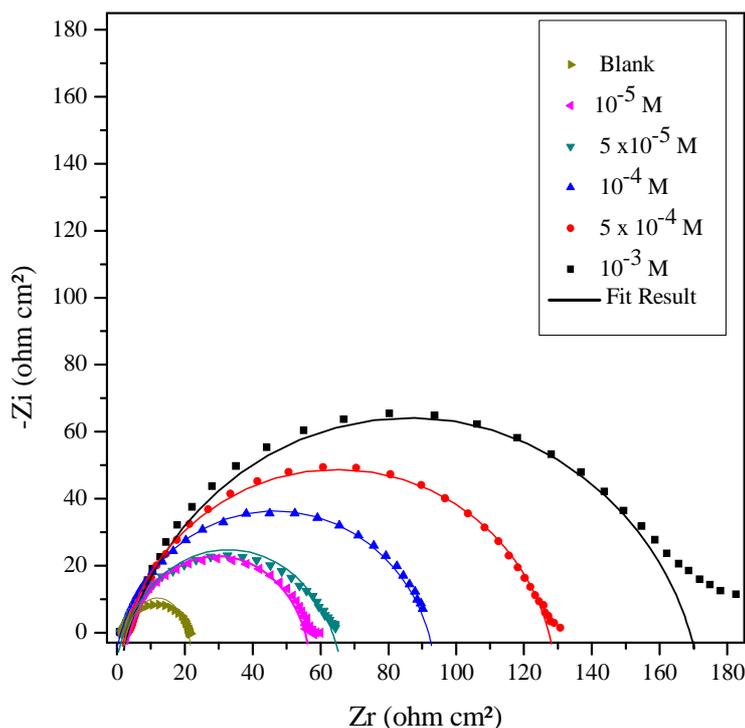


Figure V.10 : Diagrammes de Nyquist de l'acier au carbone XC48 dans H_2SO_4 0.5M en absence et en présence de différentes concentrations de l'inhibiteur étudié à 20 °C.

Les paramètres électrochimiques, et les efficacités inhibitrices obtenus par spectroscopie d'impédances électrochimiques sont rassemblés dans le tableau V.5.

Tableau V.5: Paramètres électrochimiques obtenus à partir des diagrammes d'impédances de l'acier au carbone XC48 dans H₂SO₄ 0.5M en absence et en présence de l'inhibiteur étudié à différentes concentrations à 20°C.

| C_{Inh} (M) | R_{ct} ($\Omega \text{ cm}^2$) | C_{dl} ($\mu\text{F cm}^{-2}$) | R_s ($\Omega \text{ cm}^2$) | E_R (%) |
|----------------------|---|---|---------------------------------|-----------|
| 0 | 19.22 ± 1.16 | 2069.0 ± 4.58 | 1.926 ± 0.005 | – |
| 10 ⁻⁵ | 54.88 ± 2.15 | 887.10 ± 6.59 | 2.150 ± 0.019 | 64.98 |
| 5 × 10 ⁻⁵ | 62.05 ± 3.58 | 743.20 ± 3.08 | 1.612 ± 0.009 | 69.03 |
| 10 ⁻⁴ | 90.89 ± 2.13 | 557.60 ± 11.95 | 1.618 ± 0.002 | 78.85 |
| 5 × 10 ⁻⁴ | 123.40 ± 6.08 | 517.90 ± 2.63 | 3.424 ± 0.011 | 84.43 |
| 10 ⁻³ | 169.00 ± 2.11 | 508.60 ± 1.83 | 9.576 ± 0.003 | 88.63 |

Les résultats présentés dans le tableau V.5 montrent que les valeurs de la résistance de transfert de charge (R_{ct}) augmentent et les valeurs de la capacité de la double couche (C_{dl}) diminuent avec l'augmentation de la concentration de l'inhibiteur. L'augmentation de R_{ct} peut être due à la formation d'un film protecteur à l'interface acier au carbone/solution. D'autre part la diminution des valeurs de C_{dl} peut être due à l'augmentation de l'épaisseur de la double couche électrique, ce qui indique que les molécules d'inhibiteur agissent par adsorption sur la surface métallique [7, 8].

Les circuits équivalents ont été utilisés généralement pour modéliser l'interface acier/solution en absence et en présence de l'inhibiteur [9]. Les valeurs de R_{ct} , R_s et C_{dl} données dans le tableau V.5 sont déterminées par ajustement, à l'aide du logiciel ZView 2.3d, des spectres d'impédances expérimentaux par rapport aux modèles obtenus par le circuit électrique équivalent de la figure V.11. La figure V.10 montre une bonne corrélation entre les données d'impédance expérimentales et simulées, ce qui confirme la validité du circuit équivalent proposé pour modéliser adéquatement l'interface acier au carbone/solution.

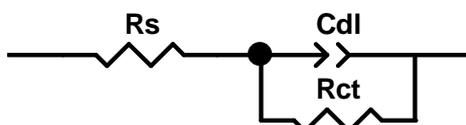


Figure V.11. Circuit électrique équivalent utilisé pour modéliser l'interface métal/solution en absence et en présence de l'inhibiteur.

V.1.4. Isotherme d'adsorption et détermination des paramètres thermodynamiques

L'adsorption est un phénomène de surface, dans lequel les molécules sont fixées sur une surface solide. La majorité des inhibiteurs organiques agissent par adsorption sur la

surface métallique. Selon la nature de l'interaction entre les molécules d'inhibiteur et de la surface métallique, il existe deux types d'adsorption: chimisorption et physisorption [10]. La nature de l'interaction entre l'inhibiteur et la surface métallique est déterminée par l'utilisation des isothermes d'adsorption. On trouve plusieurs types d'isothermes d'adsorption dans la littérature qui sont largement utilisées pour modéliser le processus d'adsorption, tel que : Langmuir, Temkin et Frumkin. Elles ont été utilisées pour ajuster les valeurs du taux de recouvrement (θ) à différentes concentrations d'inhibiteur [11].

Au cours de cette étude on utilise les valeurs du taux de recouvrement (θ) pour différentes concentrations de l'inhibiteur obtenues à partir de l'étude par les courbes de polarisation (Tableau V.4). Afin de déterminer l'isotherme d'adsorption convenable et la plus significative, on a testé graphiquement les différents types d'isothermes par ajustement linéaire des valeurs de θ à différentes concentrations (Figures V.12, V.13 et V.14).

Les modèles caractéristiques des isothermes d'adsorption utilisées dans cette étude sont donnés par les équations suivantes [12] :

$$\text{Isotherme d'adsorption de Langmuir : } \frac{C_{\text{inh}}}{\theta} = \frac{1}{K_{\text{ads}}} + C_{\text{inh}} \quad (\text{V.5})$$

$$\text{Isotherme d'adsorption de Temkin : } e^{(-2a\theta)} = K_{\text{ads}} \times C_{\text{inh}} \quad (\text{V.6})$$

$$\text{Isotherme d'adsorption de Frumkin : } \left(\frac{\theta}{1-\theta} \right) e^{(-2a\theta)} = K_{\text{ads}} \times C_{\text{inh}} \quad (\text{V.7})$$

Où :

a : est une constante d'interaction entre particules adsorbées.

K_{ads} : est la constante d'équilibre du processus d'adsorption.

C_{inh} : la concentration de l'inhibiteur dans la solution.

Les représentations graphiques des formes linéaires des équations précédentes sont présentées sur les figures V.12, V.13 et V.14. La comparaison entre des droites d'ajustement linéaires et leurs coefficients de corrélations R^2 obtenus pour les trois isothermes étudiées montre que la représentation $C_{\text{inh}}/\theta = f(C_{\text{inh}})$ est une ligne droite avec un coefficient de corrélation très proche de 1 ($R^2 = 0.99896$), ceci indique que l'adsorption de des molécules de l'inhibiteur étudié à la surface de l'acier au carbone en milieu acide sulfurique 0.5M est obéit à l'isotherme d'adsorption de Langmuir.

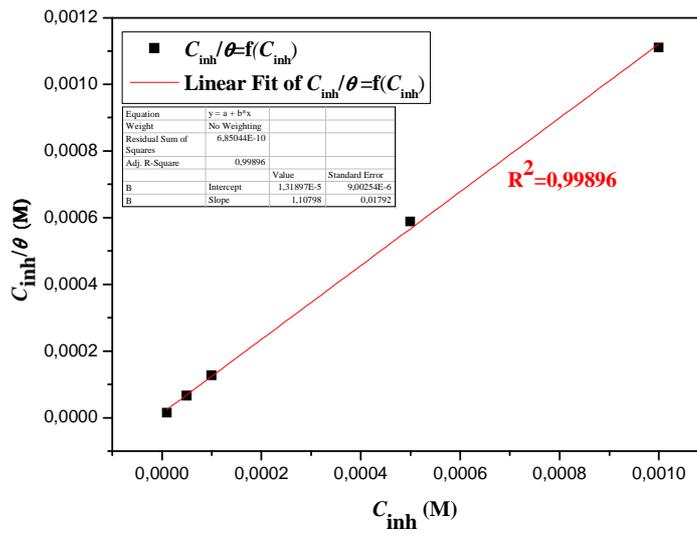


Figure V.12 : Isotherme d'adsorption de Langmuir de l'acier au carbone XC48 dans H₂SO₄ 0.5M en présence de l'inhibiteur étudié à 20°C.

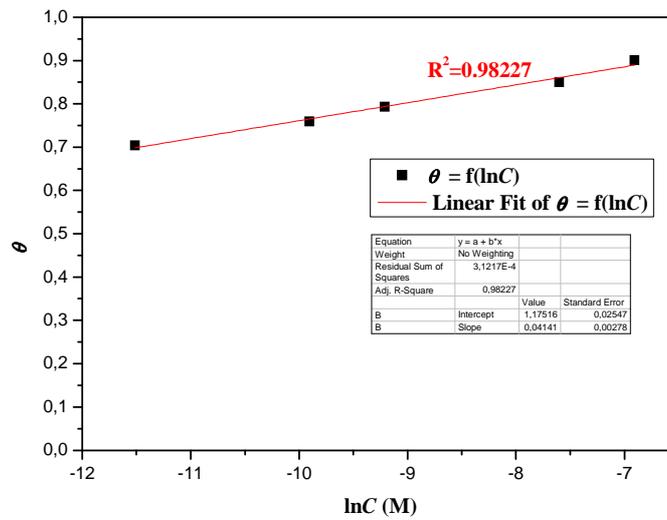


Figure V.13 : Isotherme d'adsorption de Temkin de l'acier au carbone XC48 dans H₂SO₄ 0.5M en présence de l'inhibiteur étudié à 20°C.

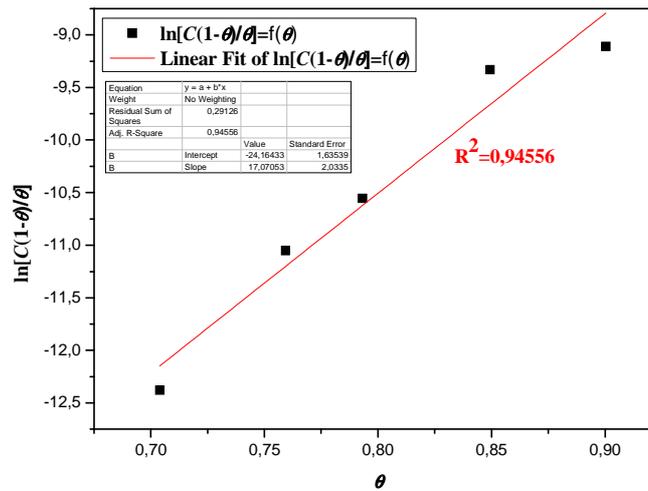


Figure V.14 : Isotherme d'adsorption de Frumkin de l'acier au carbone XC48 dans H_2SO_4 0.5M en présence de l'inhibiteur étudié à $20^\circ C$.

La valeur de la constante d'équilibre d'adsorption (K_{ads}) a été déterminée à partir de la valeur de la réciproque de l'interception de la ligne isotherme, où il a été trouvé égal à $7.582 \cdot 10^4 M^{-1}$. La valeur élevée de la constante d'équilibre d'adsorption obtenue pour l'inhibiteur examiné indique qu'il y a une forte interaction entre les molécules adsorbées et la surface de l'acier au carbone [13], cette forte interaction peut être attribuée à la présence de certains hétéroatomes tels que O, N et P dans la structure moléculaire de l'inhibiteur. L'énergie libre standard d'adsorption (ΔG_{ads}^0) est liée à la constante d'équilibre d'adsorption (K_{ads}) par l'équation suivante [9]:

$$\Delta G_{ads}^0 = -RT \ln(55.5 K_{ads}) \quad (V.8)$$

Où :

R : est la constant du gaz parfait ($8.314 J K^{-1} mol^{-1}$).

T : est la température absolue (K).

La valeur 55.5 : est la concentration de l'eau en solution (M).

Le tableau V.6 montre que la valeur de ΔG_{ads}^0 obtenues pour l'inhibiteur étudié est égale à $-37.155 kJ mol^{-1}$. Généralement les valeurs négatives de ΔG_{ads}^0 indique la spontanéité du processus d'adsorption des molécules inhibitrice sur la surface de l'acier et les fortes interactions entre l'inhibiteur est la surface métallique [14].

Il est bien connu dans la littérature que les valeurs de ΔG_{ads}^0 aux alentours de -20 kJ mol^{-1} ou moins négatives sont associés aux interactions électrostatiques entre les molécules chargées et le métal chargé (adsorption physique), tandis que celles plus négatif que -40 kJ mol^{-1} impliquent le partage ou le transfert de charge entre les molécules inhibitrices et la surface du métal par formation des liaisons covalentes (adsorption chimique) [15, 16]. Pour l'inhibiteur étudié la valeur de ΔG_{ads}^0 calculée (Tableau V.6) est comprise entre -40 et -20 kJ mol^{-1} , ce qui indique probablement que l'adsorption de l'inhibiteur sur la surface de l'acier au carbone est un mélange d'adsorption physique et chimique.

Tableau V.6: Paramètres thermodynamiques de l'adsorption de l'inhibiteur étudié à la surface de l'acier au carbone XC48 dans H_2SO_4 0.5M à 20°C .

| Pente | Ordonnée à l'origine | $K_{\text{ads}} (\text{M}^{-1})$ | R^2 | $\Delta G_{\text{ads}}^0 (\text{kJ mol}^{-1})$ |
|---------|----------------------|----------------------------------|---------|--|
| 1.10798 | 1.3189710^{-5} | $7.581674 \cdot 10^4$ | 0.99896 | - 37.155 |

V.1.5. Caractérisation de l'état de la surface

V.1.5.1. Analyse par microscopie optique

Les images de microscopie optique de l'acier au carbone XC48 après 24h d'immersion dans H_2SO_4 0.5M en absence et en présence de l'inhibiteur étudié à la concentration optimale (10^{-3}M) sont représentées dans la figure V.15.

L'analyse des deux micrographies des figures V.15.(a) et V.15.(b) montre qu'en absence de l'inhibiteur, nous observons que la corrosion est générale sur toute la surface de l'acier et l'attaque est plus agressive. Tandis que la micrographie de la figure V.15.(c), révèle que la présence de l'inhibiteur étudié dans la solution d'acide sulfurique, a favorisé la formation d'un film recouvrant pratiquement toute la surface métallique et nous observons aussi que la corrosion est moins agressive.

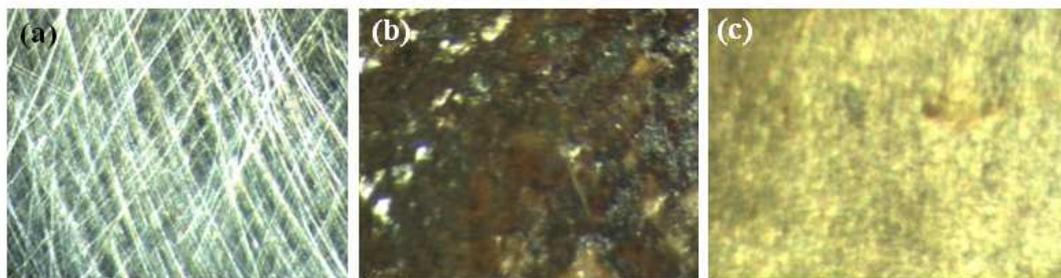


Figure V.15 : Micrographies optiques de l'acier au carbone XC48: (a) surface de l'acier avant l'immersion, (b) surface après 24h d'immersion dans la solution H_2SO_4 0.5M en absence de l'inhibiteur et (c) surface après 24h d'immersion dans la solution H_2SO_4 0.5M en présence de l'inhibiteur à 10^{-3}M .

V.1.5.2. Analyse par Microscope à Force Atomique (AFM)

Pour démontrer la formation d'une couche protectrice sur la surface de l'acier au carbone XC48, les images morphologiques AFM de la surface de l'acier au carbone après 24h d'immersion dans une solution d' H_2SO_4 0.5M en absence et en présence de l'inhibiteur étudié à une concentration de 10^{-3} M ont été prises en 2D et 3D. Les résultats obtenus sont illustrés sur la figure V.16.(a)-(c) et les rugosités calculées sont données dans le tableau V.7.

Les images 2D et 3D de la figure V.16.(b) montrent clairement que la surface de l'acier au carbone révèle une rugosité de surface importante en raison de l'attaque acide sur la surface d'acier au carbone. D'autre part, les images 2D et 3D de la figure V.16.(c) montrent que la présence de l'inhibiteur à la concentration 10^{-3} M dans la solution réduit la corrosion du métal et la surface devient plus lisse.

Les résultats présentés dans le tableau V.7 montrent que la valeur de la rugosité calculée pour l'acier au carbone après 24h d'immersion dans H_2SO_4 0.5M en absence de l'inhibiteur (405,32 nm) est très supérieure à celle de l'acier au carbone poli avant l'immersion (11.63nm), ceci confirme l'attaque acide sur la surface de l'acier. Cependant, en présence de l'inhibiteur dans la solution à la concentration 10^{-3} M, la rugosité a été réduite à 244.17 nm. Ces observations indiquent que les molécules de l'inhibiteur étudié sont adsorbées sur la surface de l'acier au carbone XC48 et réduisent la vitesse de corrosion du métal.

Tableau V.7 : Les rugosités obtenues par AFM des surfaces de l'acier au carbone XC48 dans H_2SO_4 0.5M en absence et en présence de l'inhibiteur à 20°C.

| Données AFM | Acier au carbone poli | 0.5 M H_2SO_4 | |
|---------------|-----------------------|-------------------------------|-------------|
| | | Blanc | 10^{-3} M |
| Rugosité (nm) | 11.63 | 405.32 | 244.17 |

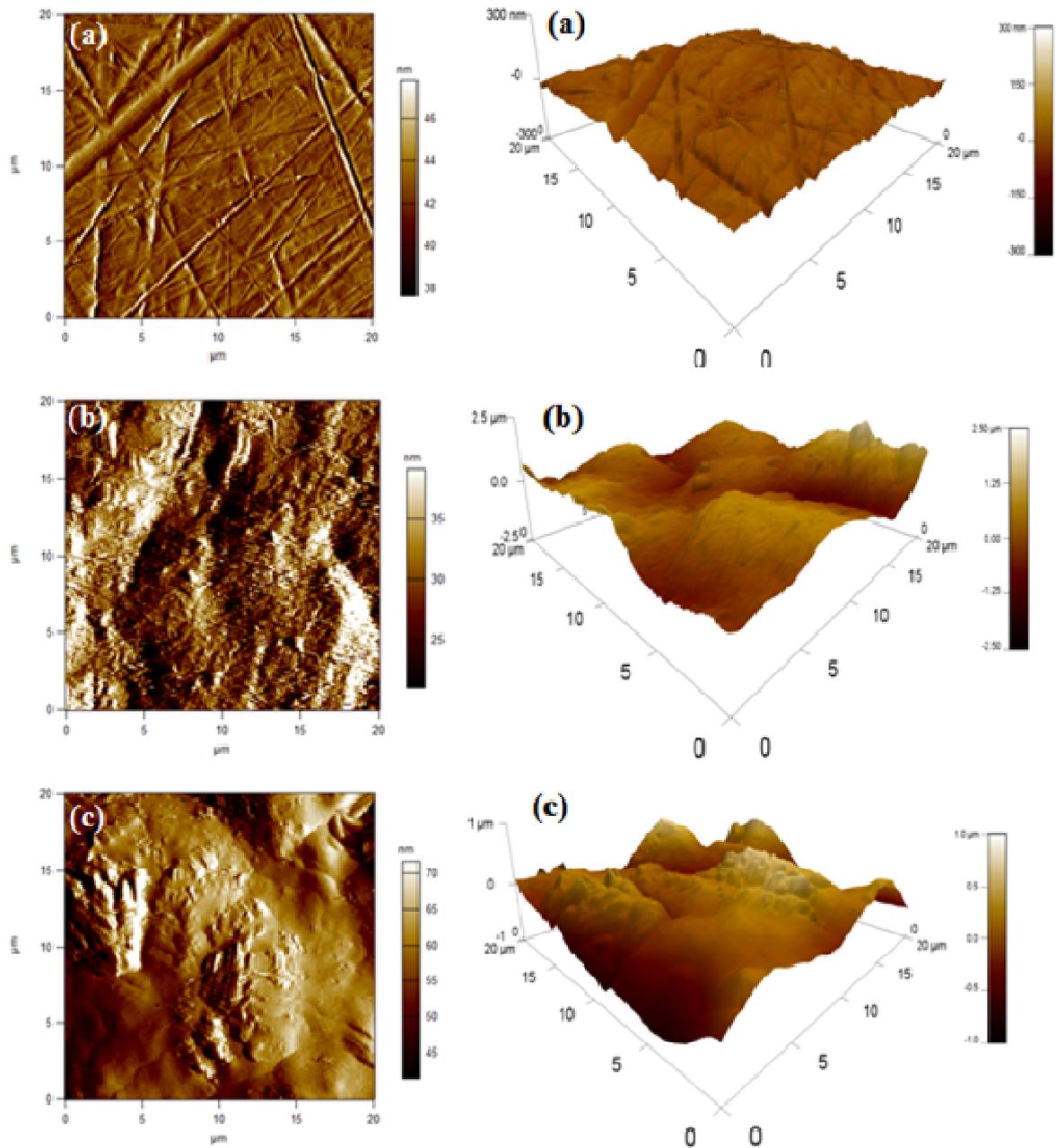


Figure V.16 : Images AFM illustrées en 2D (gauche) et 3D (droite) de la surface de l'acier au carbone XC48 : (a) Acier au carbone poli, (b) Acier au carbone dans H_2SO_4 0.5M et (c) Acier au carbone dans H_2SO_4 0.5M en présence de 10^{-3}M de l'inhibiteur.

V.2. Calculs quantiques et simulations de dynamique moléculaire

V.2.1. Calculs quantiques

Récemment, les calculs de chimie quantique sont largement utilisés dans les études de l'inhibition de la corrosion. Nombreuses recherches ont été menées cette approche théorique; notamment depuis l'apparition de leurs efficacités dans l'étude des mécanismes

d'inhibition de la corrosion par les composés organiques [17, 18]. L'efficacité d'un inhibiteur peut être liée à certains paramètres de chimie quantique tels que: les énergies des orbitales moléculaires HOMO (Highest Occupied Molecular Orbital) et LUMO (Lowest Unoccupied Molecular Orbital), le gap énergétique ($\Delta E_{\text{gap}}=E_{\text{LUMO}}-E_{\text{HOMO}}$), l'indice global de l'électrophilicité (ω), l'électronégativité absolue (χ), la dureté absolue (η), la mollesse (σ), les densités de charge de Mulliken et la fraction d'électrons transférés (ΔN) de la molécule d'inhibiteur à l'atome du métal. Tous les paramètres quantiques sont calculés en utilisant les équations IV.7 – IV.12 respectivement, pour les structures optimisées de l'inhibiteur à l'état neutre et à l'état protoné en phase gazeuse et en phase aqueuse.

V.2.1.1. Les structures géométriques optimisées

Les structures géométriques de la molécule inhibitrice à l'état neutre et à l'état protoné en phase gazeuse et en phase aqueuse sont obtenues par une optimisation globale caractérisée par un calcul des fréquences de vibration (Figure V.17).

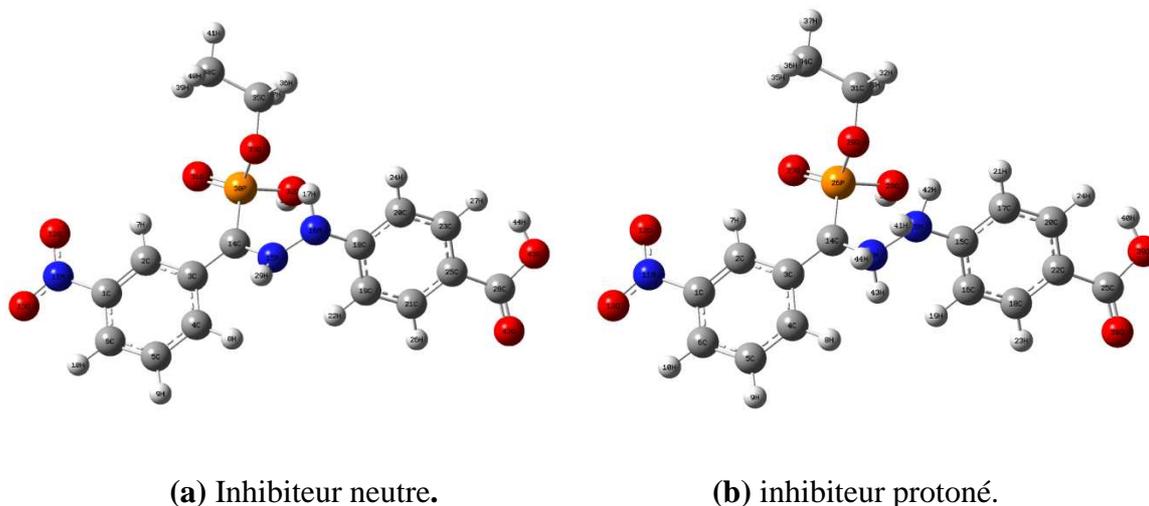


Figure V.17 : Structures moléculaires optimisées de l'inhibiteur étudié : (a) inhibiteur neutre et (b) inhibiteur protoné.

V.2.1.2. Les charges atomiques

Les charges atomiques de Mulliken de l'inhibiteur étudié ont été également calculées par optimisation des structures géométrique neutre et protoné à l'état gazeuse et à l'état aqueuse. Les résultats obtenus sont résumés dans le tableau V.8.

En général, les inhibiteurs organiques contiennent des atomes O et N peuvent former des liaisons de coordination entre leurs doublets libre d'électrons et les orbitales d de la surface du fer [19]. Afin de déterminer les sites actifs de la molécule inhibitrice

étudiée dans ce travail, Les charges de Mulliken ont été calculées. L'analyse des résultats présentés dans le tableau III.8 montre que les atomes les plus négatives sont : O32, O33, O31, O43, N16, O42, O13, O12 et N15, qui sont des centres actifs adsorbants.

Tableau V.8 : Charges atomiques de Mulliken de l'inhibiteur étudié.

| Inhibiteur neutre | | | | Inhibiteur protoné | |
|-------------------|--------------------|---------------|--------------------|--------------------|--------------------|
| Phase gazeuse | | Phase aqueuse | | Phase aqueuse | |
| Atome | Charge de Mulliken | Atome | Charge de Mulliken | Atome | Charge de Mulliken |
| C1 | 0.229 | C1 | 0.237 | C1 | 0.263 |
| C2 | -0.130 | C2 | -0.129 | C2 | -0.310 |
| C3 | 0.060 | C3 | 0.061 | C3 | 0.028 |
| C4 | -0.114 | C4 | -0.112 | C4 | -0.279 |
| C5 | -0.097 | C5 | -0.106 | C5 | -0.330 |
| C6 | -0.092 | C6 | -0.098 | C6 | -0.331 |
| N11 | 0.393 | N11 | 0.401 | N11 | 1.024 |
| O12 | -0.388 | O12 | -0.420 | O12 | -0.633 |
| O13 | -0.397 | O13 | -0.420 | O13 | -0.632 |
| C14 | -0.014 | C14 | -0.008 | C14 | 0.225 |
| N15 | -0.381 | N15 | -0.379 | C15 | 0.374 |
| N16 | -0.479 | N16 | -0.476 | C16 | -0.259 |
| C18 | 0.354 | C18 | 0.343 | C17 | -0.311 |
| C19 | -0.113 | C19 | -0.123 | C18 | -0.309 |
| C20 | -0.127 | C20 | -0.143 | C20 | -0.290 |
| C21 | -0.108 | C21 | -0.120 | C22 | 0.005 |
| C23 | -0.142 | C23 | -0.149 | C25 | 0.950 |
| C25 | 0.026 | C25 | 0.022 | P26 | 1.851 |
| C28 | 0.553 | C28 | 0.551 | O27 | -0.943 |
| P30 | 1.126 | P30 | 1.140 | O28 | -0.791 |
| O31 | -0.554 | O31 | -0.591 | O29 | -0.599 |
| O32 | -0.576 | O32 | -0.584 | C31 | -0.212 |
| O33 | -0.572 | O33 | -0.572 | C34 | -0.970 |
| P30 | 1.126 | P30 | 1.140 | O38 | -0.753 |
| C35 | 0.036 | C35 | 0.032 | O39 | -0.657 |
| C38 | -0.333 | C38 | -0.333 | N45 | -0.246 |
| O42 | -0.455 | O42 | -0.503 | N46 | -0.211 |
| O43 | -0.496 | O43 | -0.515 | | |

V.2.1.3. Les orbitales moléculaires frontières (HOMO et LUMO) et leurs énergies

Généralement, la réactivité d'un l'inhibiteur est lié à leurs orbitales moléculaires frontières y compris la plus haute orbitale moléculaire occupée (HOMO) et la plus basse orbitale moléculaire inoccupée (LUMO). Il est bien connu dans la littérature que la HOMO est souvent associée à la capacité d'une molécule à donner des électrons [20], alors que la LUMO représente la capacité de la molécule à accepter des électrons et elle est liée à

l'affinité des électrons [21]. D'autre part, le gap énergétique (ΔE_{GAP}) est un paramètre important, c'est une fonction de la réactivité de la molécule inhibitrice vis-à-vis l'adsorption sur la surface métallique.

La distribution des densités des orbitales moléculaires frontières HOMO et LUMO de la molécule étudiée à l'état neutre et à l'état protoné en phase gazeuse et en phase aqueuse sont présentés dans la figure V.18 et les valeurs des énergies E_{HOMO} , E_{LUMO} , ΔE_{GAP} et E_{Tot} sont regroupées dans le tableau V.9.

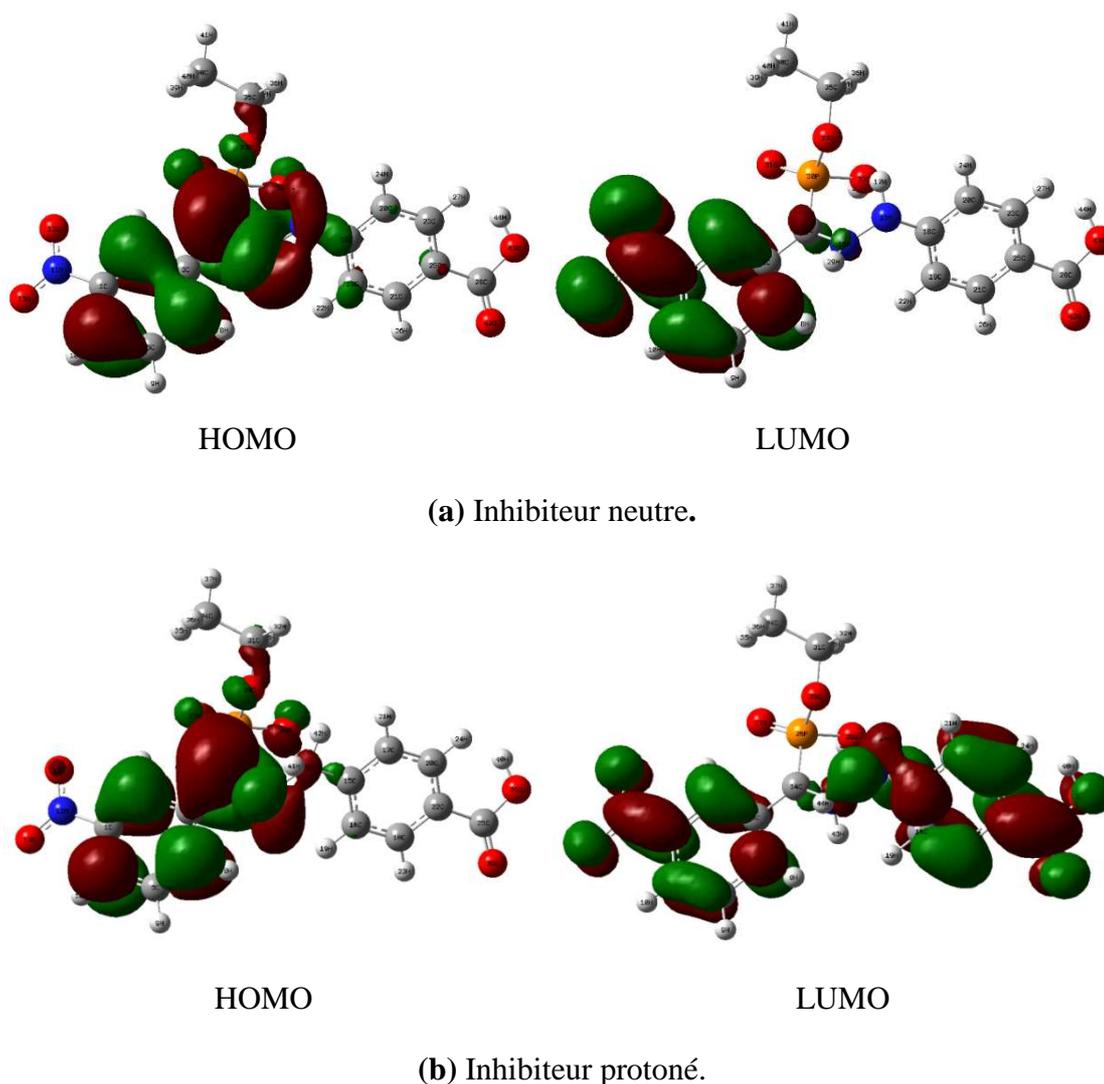


Figure V.18 : Distribution des densités des orbitales moléculaires frontières pour l'inhibiteur étudié :(a) inhibiteur neutre et (b) inhibiteur protoné.

Généralement, la valeur élevée de E_{HOMO} indique la tendance de transfert des électrons à une molécule accepteur appropriée et faciliter l'adsorption de l'inhibiteur sur la surface du métal en influençant le processus de transfert à travers la couche adsorbée [22].

D'autre part, la faible valeur de E_{LUMO} indique que le pouvoir accepteur d'électrons de la molécule est plus élevée [23].

Le gap énergétique est l'énergie minimum nécessaire pour exciter un électron dans une molécule. Alors, si la valeur de ΔE_{GAP} est faible, le complexe formé sur la surface métallique est très stable, ce qui indique que l'efficacité inhibitrice de la molécule est grande. En conséquence, la diminution de la valeur de ΔE_{GAP} augmente la réactivité de la molécule, ce qui facilite l'adsorption et augmente l'efficacité de l'inhibiteur [24].

Tableau V.9 : Valeurs des énergies E_{HOMO} , E_{LUMO} , ΔE_{GAP} et E_{Tot} calculées pour l'inhibiteur neutre et protoné en phase gazeuse et en phase aqueuse.

| Paramètres quantiques | Inhibiteur neutre | | Inhibiteur protoné |
|-----------------------|-------------------|---------------|--------------------|
| | Phase gazeuse | Phase aqueuse | Phase aqueuse |
| E_{Tot} (eV) | -1652.06 | -1652.09 | - 1652.99 |
| E_{HOMO} (eV) | - 0.194 | - 0.183 | - 0.282 |
| E_{LUMO} (eV) | - 0.089 | - 0.096 | - 0.141 |
| ΔE_{GAP} (eV) | 0.105 | 0.087 | 0.141 |

V.2.1.4. Le moment dipolaire (μ)

Souvent, le moment dipolaire (μ) est dû à la polarité d'une molécule et est associée à la capacité inhibitrice [64]. Le tableau V.10 montre que le moment du polaire de l'inhibiteur étudié ($\mu_{inh} = 7.488$ Debye) est supérieure à celle de la molécule d'eau ($\mu_{H_2O} = 1.88$ Debye). La valeur élevée du moment dipolaire peut être augmentée l'adsorption entre les molécules d'inhibiteur et de la surface métallique [26]. Pour cette raison, l'adsorption des molécules inhibitrices de la solution aqueuse peut être considérée comme un processus de quasi-substitution entre le composé inhibiteur dans la phase aqueuse et les molécules d'eau à la surface de l'acier au carbone, accompagnée par la désorption des molécules d'eau à partir du métal, ce qui protège l'acier contre la corrosion en solution agressive. Le moment dipolaire élevé provoque le transfert des électrons de la molécule inhibitrice vers la surface du métal qui a lieu lors de l'adsorption sur la surface de l'acier au carbone. Le tableau III.10 indique clairement que le moment dipolaire est sensiblement augmenté lors du passage de la phase gazeuse à la phase aqueuse et de l'état neutre à l'état protoné, ceci en raison de la polarisation de la molécule induite par l'interaction molécule-solvant.

Tableau V.10 : Valeurs du moment dipolaire (μ) calculées pour l'inhibiteur neutre et protoné en phase gazeuse et en phase aqueuse.

| Paramètre quantique | Inhibiteur neutre | | Inhibiteur protoné |
|---------------------|-------------------|---------------|--------------------|
| | Phase gazeuse | Phase aqueuse | Phase aqueuse |
| μ (Debye) | 5.410 | 7.488 | 12.928 |

V.2.1.5. La dureté (η) et la mollesse (σ)

La dureté globale (η) et de la mollesse (σ) sont des paramètres importants pour déterminer la stabilité et la réactivité moléculaire. La dureté globale indique la résistance à la déformation ou à la polarisation du nuage des électrons des atomes, des ions ou des molécules sous une petite perturbation de la réaction chimique. Une molécule dure elle a un gap énergétique élevé et une molécule molle présente un gap énergétique petite [27]. Généralement, la faible valeur de la dureté globale et la valeur élevée de la mollesse d'un inhibiteur peut se produire une efficacité inhibitrice élevée [28].

Le tableau V.11 montre clairement que la molécule étudiée présente une valeur faible de la dureté (0,04339 eV) et une valeur élevée de la mollesse (23,047 eV), ce qui explique l'efficacité inhibitrice importante de la molécule étudiée.

Tableau V.11 : Valeurs de la dureté (η) et de la mollesse (σ) calculées pour l'inhibiteur neutre et protoné en phase gazeuse et en phase aqueuse.

| Paramètres quantiques | Inhibiteur neutre | | Inhibiteur protoné |
|-----------------------|-------------------|---------------|--------------------|
| | Phase gazeuse | Phase aqueuse | Phase aqueuse |
| η (eV) | 0.053 | 0.043 | 0.070 |
| σ | 19.026 | 23.047 | 14.226 |

V.2.1.6. L'indice global d'électrophilicité (ω), l'électronégativité absolue (χ) et la fraction d'électrons transférés (ΔN)

L'indice global d'électrophilicité (ω) représente la capacité des molécules inhibitrices à accepter des électrons et l'efficacité d'inhibition augmente avec la diminution de la valeur de ω . D'autre part, ΔN qui montre la fraction des électrons transférés de l'inhibiteur à la surface de l'acier au carbone, indique la capacité de l'inhibiteur de donner des électrons. Alors, l'efficacité inhibitrice augmente avec l'augmentation de la capacité

donneuse des électrons à la surface de l'acier au carbone et augmente avec l'augmentation de la valeur ΔN . D'après le tableau V.12, on observe que la valeur de ΔN de notre inhibiteur est positive et supérieur à 3.6 ($\Delta N > 3.6$), ceci indique que les électrons sont transférés de la molécule inhibitrice vers le fer, ce qui favorise la formation des liaisons de coordination et ainsi en favorisant la formation d'une couche adsorbée contre la corrosion [29, 30].

Tableau V.12 : Valeurs de l'électrophilicité (ω), de l'électronégativité (χ) et la fraction d'électrons transférés (ΔN) calculées pour l'inhibiteur neutre et protoné en phase gazeuse et en phase aqueuse.

| Paramètres quantiques | Inhibiteur neutre | | Inhibiteur protoné |
|-----------------------|-------------------|---------------|--------------------|
| | Phase gazeuse | Phase aqueuse | Phase aqueuse |
| χ (eV) | 0.141 | 0.139 | 0.211 |
| ω | 0.190 | 0.223 | 0.318 |
| ΔN | 65.247 | 79.061 | 48.286 |

V.2.1.7. Le potentiel électrostatique moléculaire (MEP)

Le potentiel électrostatique moléculaire (MEP) est lié à la densité électronique. Afin de trouver les sites actifs responsables aux attaques électrophiles et nucléophiles, nous avons choisi d'utiliser le potentiel électrostatique moléculaire comme descripteur utile. La figure V.19 illustre le MEP de la molécule inhibitrice étudiée. Pour cela, Nous avons utilisé la géométrie optimisée de l'inhibiteur étudié pour déterminer les régions de MEP et pour examiner les sites réactifs aux attaques électrophiles et nucléophiles.

L'examen des couleurs de la figure V.19 montre que les couleurs rouges et jaunes indiquent les régions négatives de la MEP relative à la réactivité électrophile, tandis que la couleur bleue indique les régions positives liées à la réactivité nucléophile. Comme le montre la figure V.19, l'inhibiteur étudié dispose cinq sites possibles d'attaques électrophiles à savoir les atomes O12, O13, O31, O42 et O43. D'autre part, les deux cycles phényles du composé étudié ont une région négative. Il existe aussi sur la structure moléculaire de notre inhibiteur les deux atomes N15 et N16 qui sont deux autres sites possibles pour l'attaque électrophile. À partir des régions de MEP calculées, on remarque que les potentiels sites négatifs sont situés sur les atomes électronégatifs (azote et oxygène)

et les doubles liaisons conjuguées, ainsi que les potentiels sites positifs sont situés autour les atomes d'hydrogène.

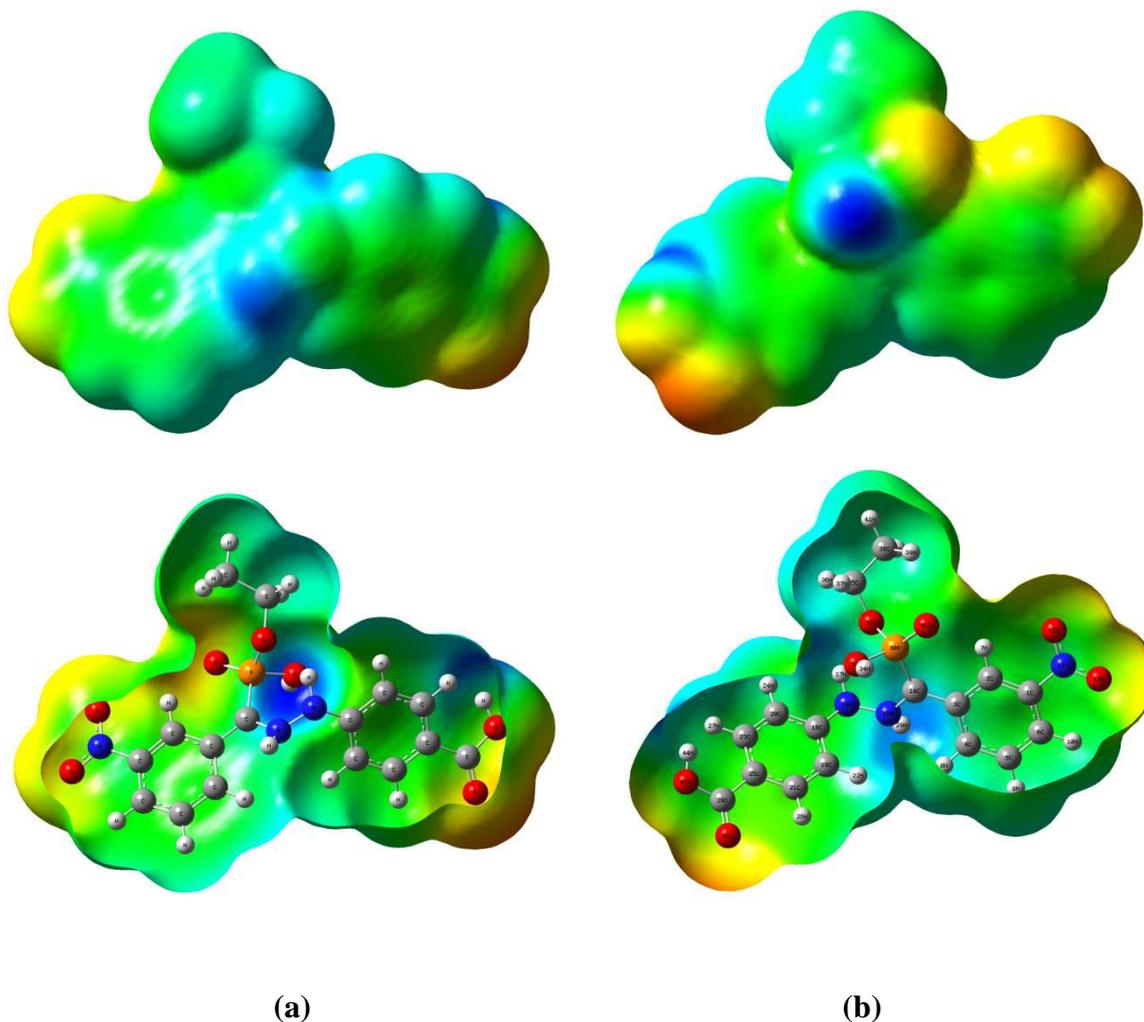


Figure V.19: Cartographe du potentiel électrostatique moléculaire de l'inhibiteur étudié.

(a) : Vue de face et (b) Vue arrière.

V.2.1.8. La densité électronique totale

La densité électronique totale (distribution de charge) de la molécule inhibitrice étudiée a été illustrée dans la figure V.20. L'examen de cette figure montre que la densité électronique est distribuée tout autour de la molécule étudiée, donc nous nous attendons une position horizontale et parallèle de l'adsorption du composé α -aminophosphonique étudié sur la surface de l'acier au carbone.

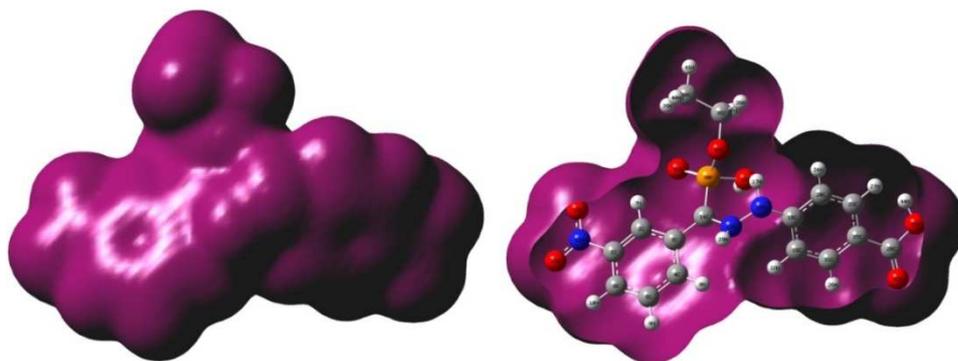


Figure V.20: Distribution de la densité électronique totale de la molécule étudiée.

V.2.2. Les simulations de dynamique moléculaire

Les simulations de dynamique moléculaire sont largement utilisées pour étudier et comprendre les interactions entre les molécules inhibitrices et la surface de l'acier au carbone. Le système d'interaction en absence des molécules de solvant (H_2O) et en présence des molécules de solvant a été modélisé dans cette partie.

VI.2.2.1. Systèmes : Inhibiteur/Fe(100) et Inhibiteur/Eau/Fe(100)

La figure V.21 montre les configurations d'équilibre d'adsorption de la molécule inhibitrice étudiée sur la surface de Fe (100) en absence et en présence des molécules d'eau. En absence du solvant, il est clairement observé sur la figure III.21.(a) que la molécule inhibitrice est adsorbée sur la surface de Fe (100) en mode (position) presque parallèle de la structure rigide de l'inhibiteur par rapport à la surface du métal, ce qui confirme la forte interaction entre la molécule et les atomes du fer.

L'examen de la structure moléculaire de l'inhibiteur montre que l'adsorption sur la surface de l'acier au carbone est possible en partageant les électrons de l'azote, de l'oxygène et des cycles aromatiques présentés dans l'inhibiteur avec le fer et la formation des liaisons de coordination entre eux (interactions chimiques). D'autre part, les interactions physiques entre les molécules inhibitrices et la surface métallique entraînées par les forces de dispersion de Van Der Waals, peut être contribuées à l'attraction de la surface de la molécule nette [31]. Pour donner une certaine réalité aux configurations d'adsorption du système étudié, nous avons également effectué des simulations de dynamique moléculaire en solutions aqueuses et les résultats obtenus sont présentés sur la Figure V.21.(b). On peut voir que la molécule inhibitrice en solution aqueuse est adsorbée sur la surface Fe (100) dans une orientation presque horizontale, ce qui indique que les molécules inhibitrices adsorbées couvrent bien la surface du fer par la formation d'une couche protectrice

horizontale sur la surface de l'acier au carbone. Ce mode d'adsorption peut être attribué à la forte interaction entre les deux cycles aromatiques de la molécule étudiée et la surface métallique. Comme indiqué ci-dessus, les atomes d'oxygène et d'azote présents dans la molécule inhibitrice peuvent offrir des électrons à l'orbitale d inoccupée du fer pour former des liaisons de coordination.

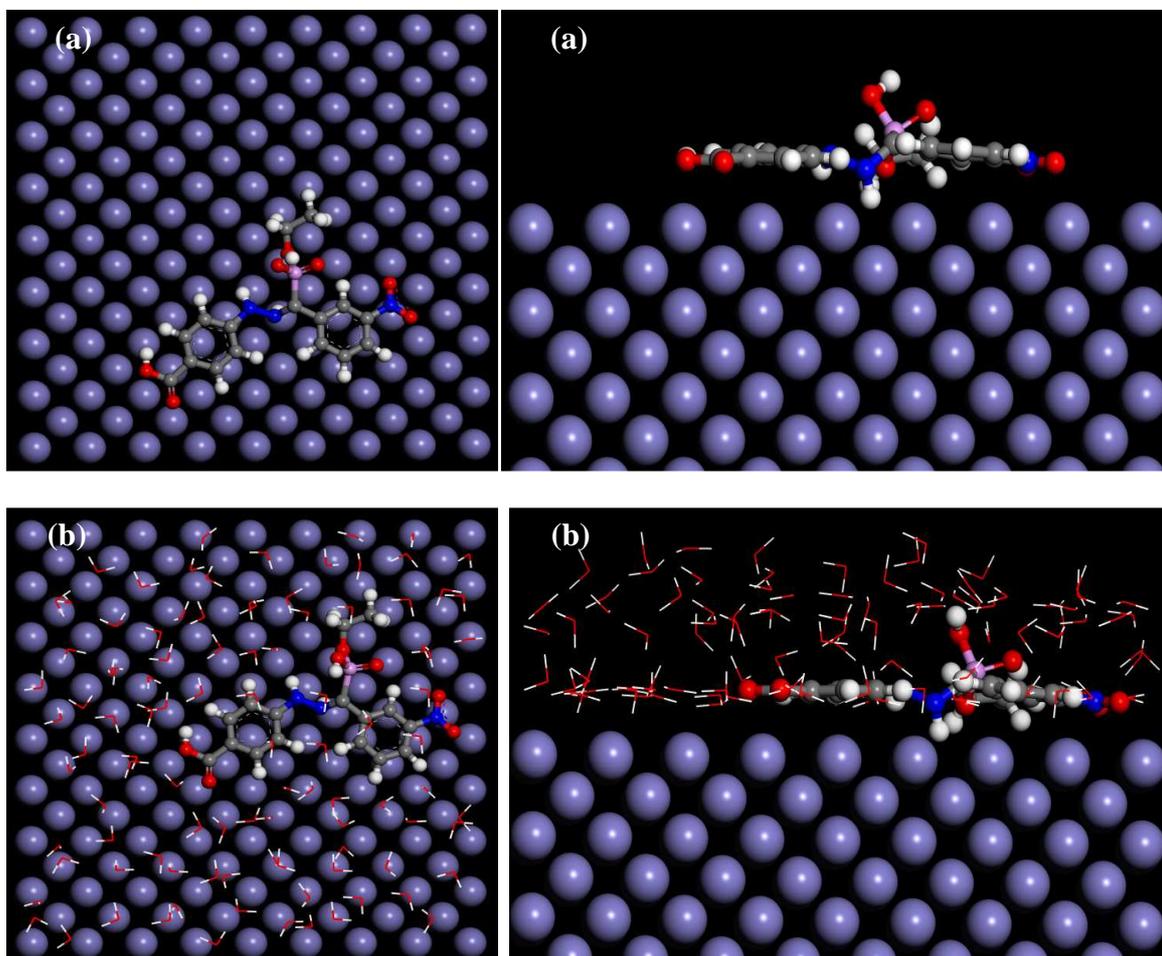


Figure V.21: Les configurations d'équilibre d'adsorption de la molécule inhibitrice sur la surface Fe (100) : (a) sans solvant et (b) en présence de l'eau. À gauche: vue de dessus et à droite: vue de profil.

Les énergies d'interaction et de liaison entre la molécule étudiée et le fer ont été calculées dans cette partie en présence et en absence du solvant (H_2O) et les résultats que nous avons obtenus sont regroupés dans le tableau V.13. La valeur négative de l'énergie d'interaction ($-646,307 \text{ kJ. mol}^{-1}$ et $-896,984 \text{ kJ. mol}^{-1}$) entre les molécules de l'inhibiteur et les atomes de fer indique la spontanéité du processus d'adsorption. L'énergie d'interaction la plus négative et l'énergie de liaison élevée entre une molécule inhibitrice et une surface métallique conduit à une interaction inhibiteur/surface plus stable [32].

Tableau V.13: Les énergies d'interaction et de liaison entre la molécule inhibitrice et la surface du Fe (100).

| Systems | $E_{\text{Interaction}}$ (kJ mol ⁻¹) | E_{binding} (kJ mol ⁻¹) |
|-----------------------|--|--|
| Fe + Inhibiteur | - 646.307 | 646.307 |
| Fe + Inhibiteur + Eau | - 896.984 | 896.984 |

La figure V.22 montre qu'il y a des liaisons chimiques formées entre les atomes d'oxygène et d'azote de l'inhibiteur étudié et les atomes du fer de la surface Fe(100). Les distances des liaisons calculées sont les suivantes :

$d_{\text{Fe-O31}}=4.587\text{Å}$, $d_{\text{Fe-O32}}=3.476\text{Å}$, $d_{\text{Fe-O33}}=2.586\text{Å}$, $d_{\text{Fe-O13}}=3.023\text{Å}$, $d_{\text{Fe-O12}}=2.821\text{Å}$,
 $d_{\text{Fe-O43}}=3.189\text{Å}$, $d_{\text{Fe-O42}}=2.447\text{Å}$, $d_{\text{Fe-N15}}=2.801\text{Å}$, $d_{\text{Fe-N16}}=3.061\text{Å}$ et $d_{\text{Fe-N11}}=2.982\text{Å}$.

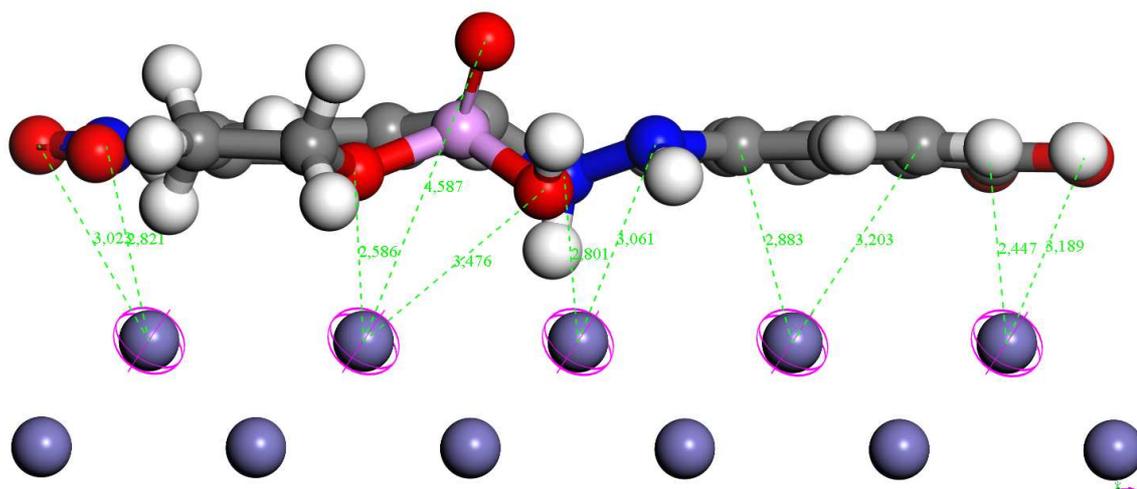


Figure V.22 : Les distances des liaisons chimiques formées entre les atomes de l'inhibiteur étudié et les atomes de fer de la surface Fe(100).

L'énergie totale, l'énergie totale moyenne, l'énergie de Van Der Waals, l'énergie électrostatique et l'énergie intramoléculaire pour les deux systèmes : l'inhibiteur/la surface de Fe(100) et l'inhibiteur/Eau/la surface de Fe(100) sont calculées en optimisant l'ensemble du système et les résultats obtenus sont présentés dans la figure V.23.

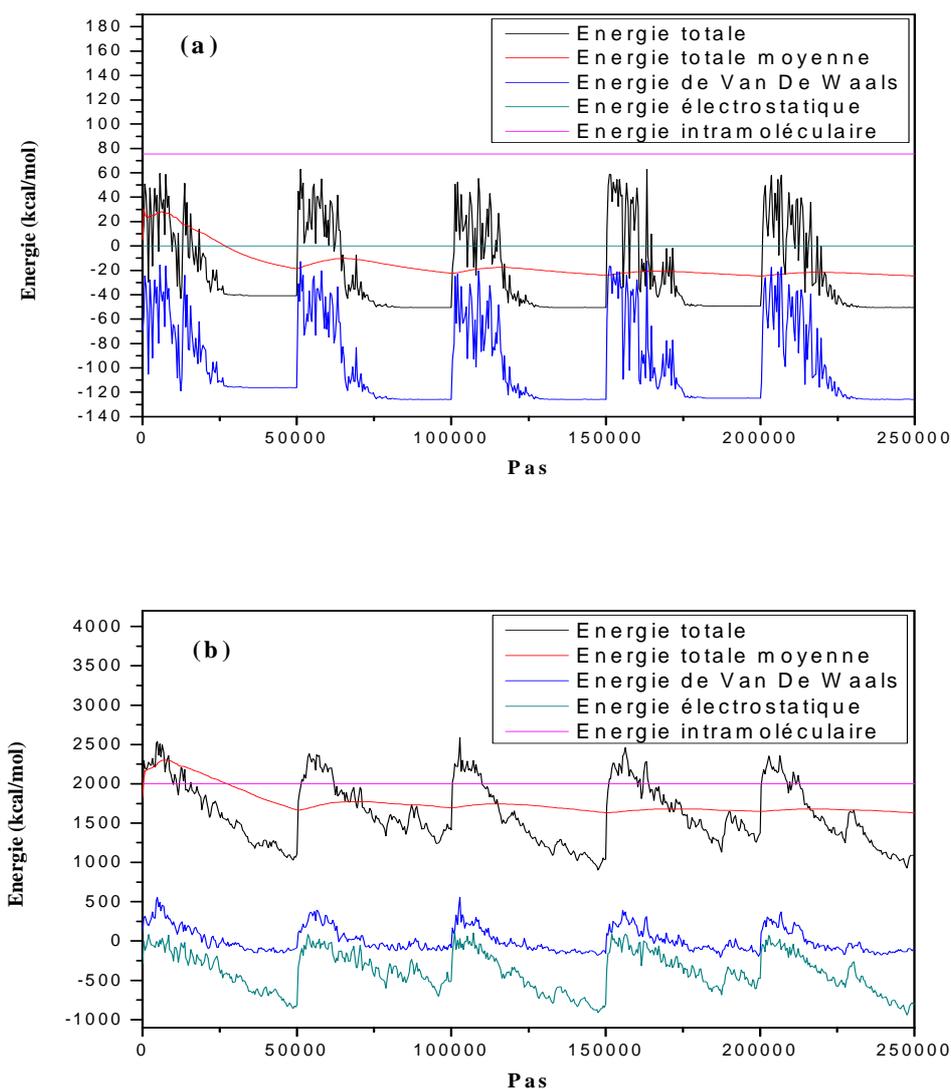
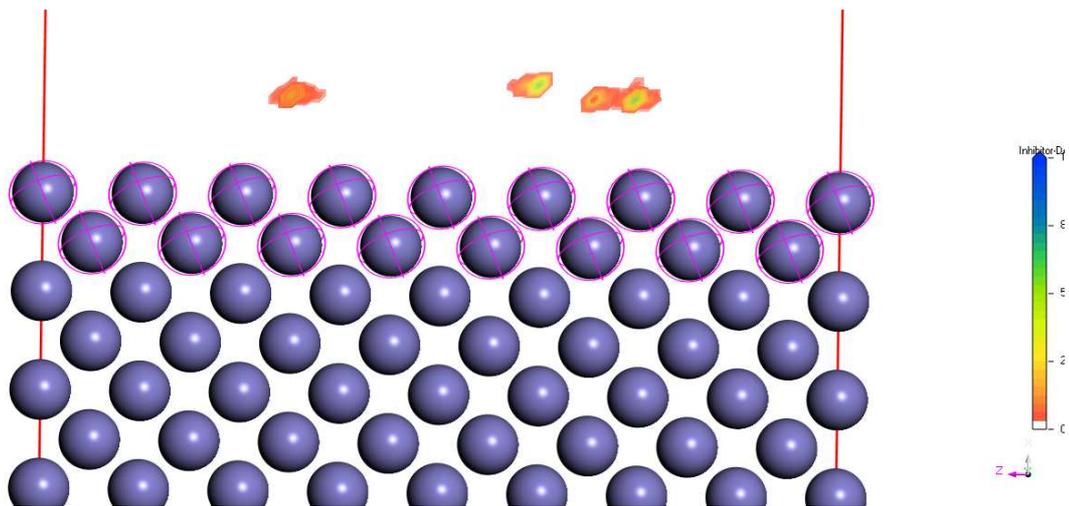
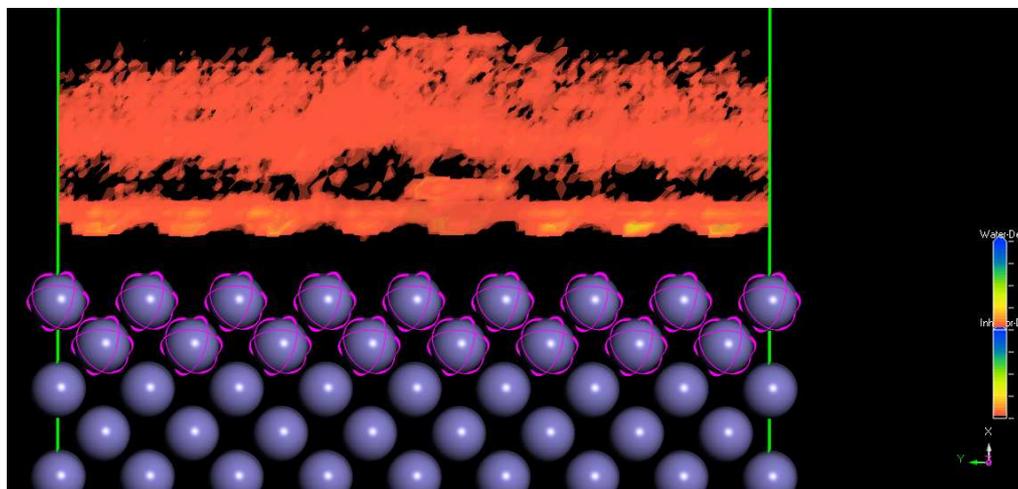


Figure V.23: Distribution de l'énergie totale durant le processus d'optimisation d'énergie. Système : (a) inhibiteur/Fe(100) et (b) inhibiteur/eau/Fe(100).

La densité d'adsorption de l'inhibiteur étudié sur la surface de Fe(100) a été présentée dans la figure V.24. Les valeurs sont normalisées par rapport au nombre d'électrons par cellule ($e/\text{Å}^3$). Par conséquent, la molécule étudiée est susceptible d'être adsorbé sur la surface du fer pour former des couches d'adsorption stable et protéger le fer contre la corrosion.



(a)



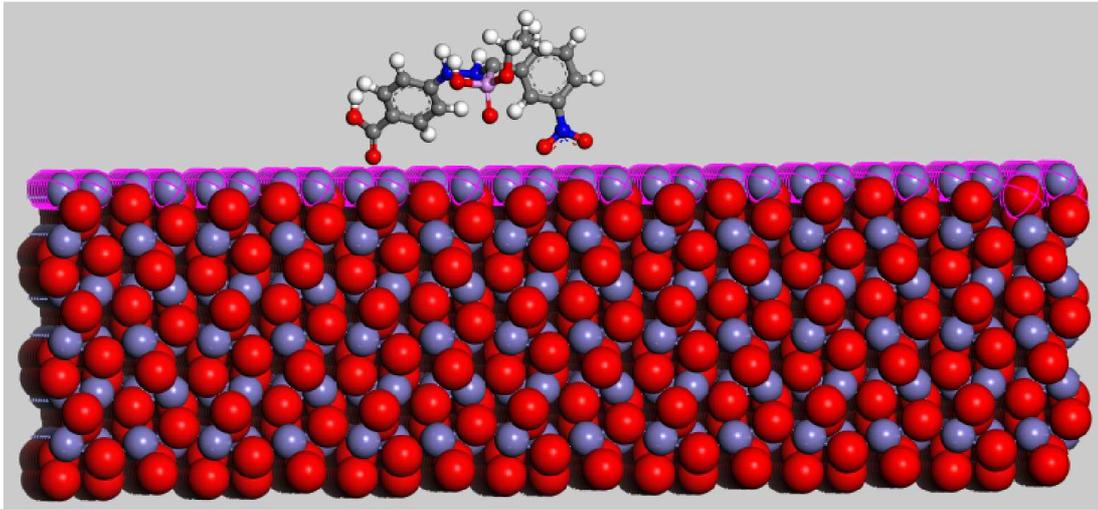
(b)

Figure V.24: Champ de densité d'adsorption de l'inhibiteur étudié sur la surface de Fe(100). (a): en absence de l'eau et (b) en présence de l'eau.

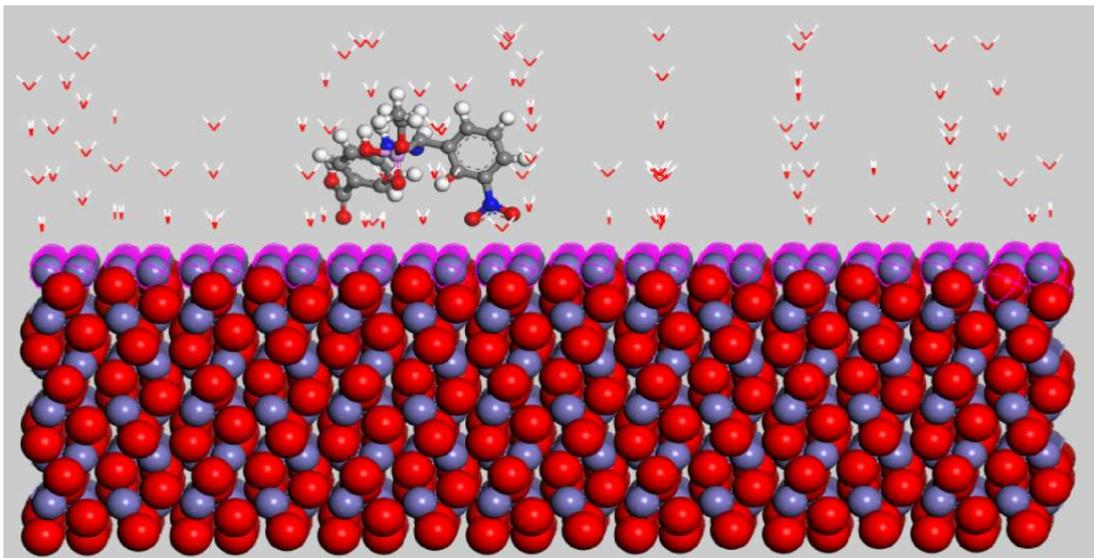
V.2.2.2. Systèmes : Inhibiteur/Fe₂O₃(110) et Inhibiteur/Eau/Fe₂O₃(110)

La sélection de l'étude de la surface Fe₂O₃ est basée sur le fait que le métal de fer peut s'oxyder avant l'introduction de la solution acide. Par conséquent et compte tenu de la présence d'oxyde de fer tels que Fe₂O₃ sur la surface de l'acier au carbone dans une solution acide, on a simulé le comportement d'adsorption de la molécule inhibitrice sur la surface Fe₂O₃(110). La figure V.25 montre les configurations d'équilibre d'adsorption de la molécule étudiée sur la surface de Fe₂O₃(110) en absence du solvant et en présence du solvant. On observe que la molécule elle s'adsorbe sur la surface de l'oxyde de fer d'une manière latérale, ceci indique que notre molécule couvre une surface de Fe₂O₃(110)

inférieur à celle couverte par la même molécule pour le Fe(100) où la molécule elle s'adsorbe d'une manière plane.



(a)



(b)

Figure V.25: Les configurations d'équilibre d'adsorption de la molécule inhibitrice sur la surface Fe₂O₃ (110) : (a) sans solvant et (b) en présence de l'eau.

Le tableau V.14 indique que l'énergie d'interaction entre les molécules d'inhibiteur et la surface de Fe₂O₃(110) est inférieure à celle obtenue entre les molécules d'inhibiteur et la surface de Fe(100), ceci indique que la molécule étudiée s'adsorbe fortement sur la surface de Fe(100) que sur la surface Fe₂O₃(110) et l'adsorption sur la surface de Fe(100) est plus stable que l'adsorption sur la surface Fe₂O₃(110).

Tableau V.14: Les énergies d'interaction et de liaison entre la molécule inhibitrice et la surface du Fe_2O_3 (110).

| Systems | $E_{\text{Interaction}}$ (kJ mol^{-1}) | E_{binding} (kJ mol^{-1}) |
|--|---|---|
| Fe_2O_3 + Inhibiteur | -593.341 | 593.341 |
| Fe_2O_3 + Inhibiteur + Eau | -682.184 | 682.184 |

La figure V.26 montre toutes les énergies calculées par optimisation de l'ensemble des deux systèmes inhibiteur/ Fe_2O_3 (110) et inhibiteur/Eau/ Fe_2O_3 (110).

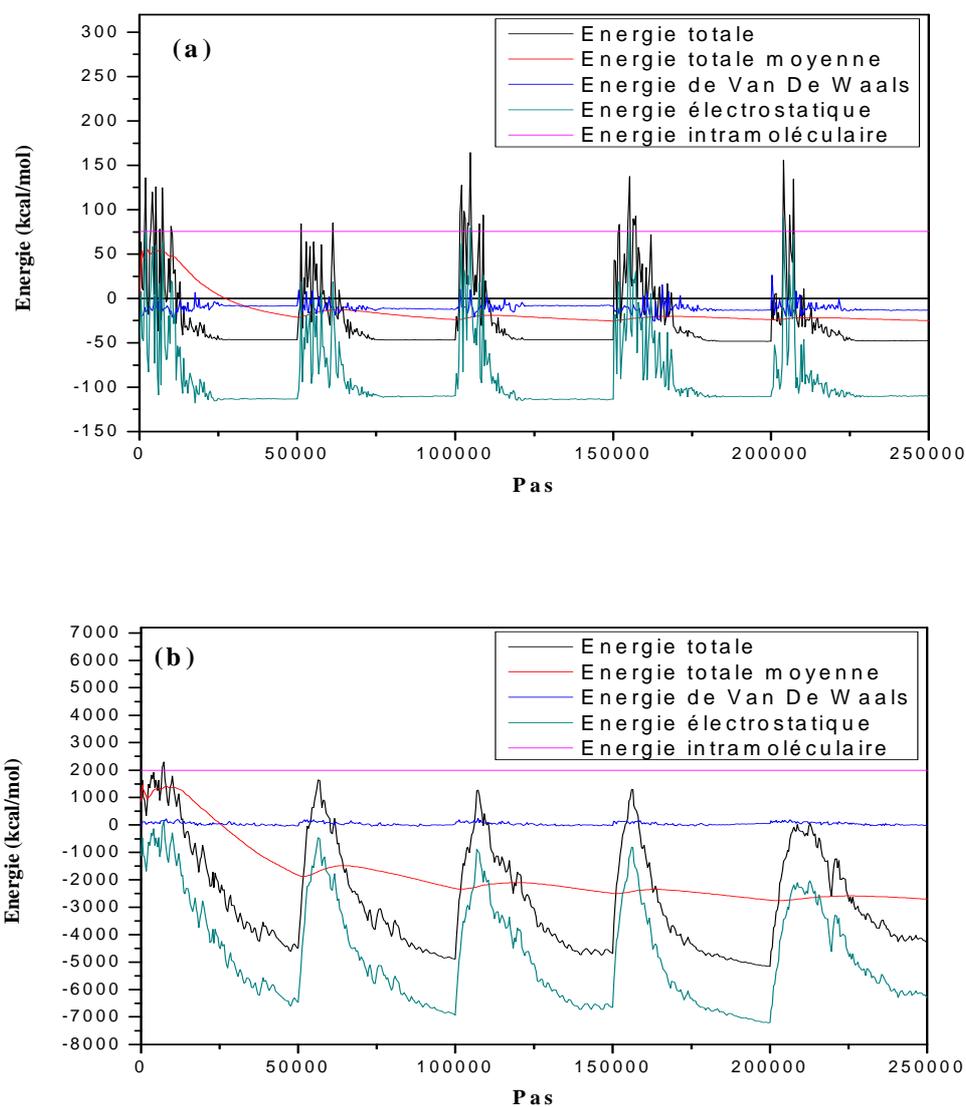
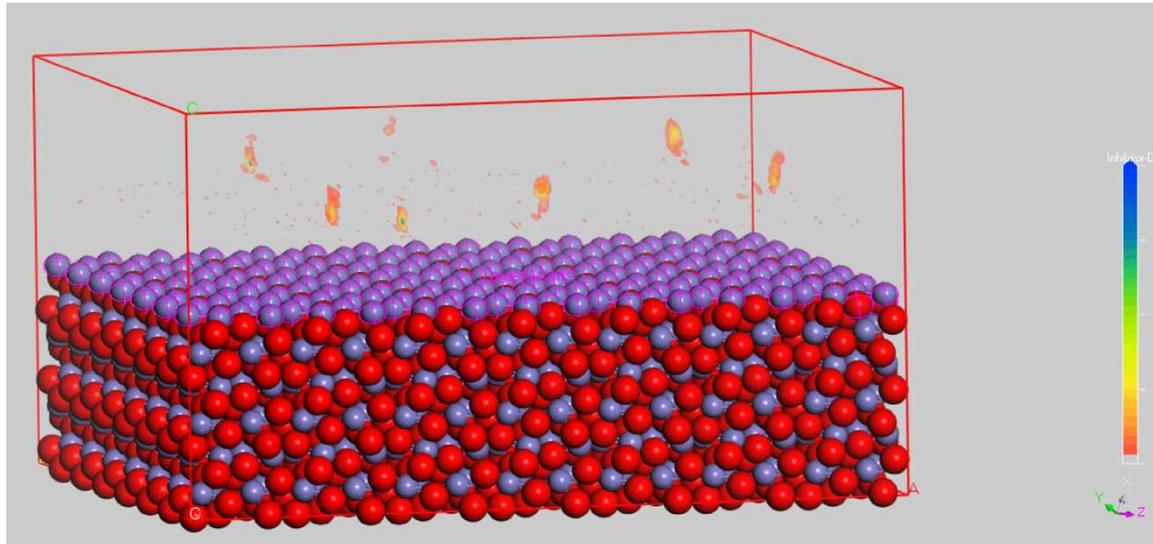


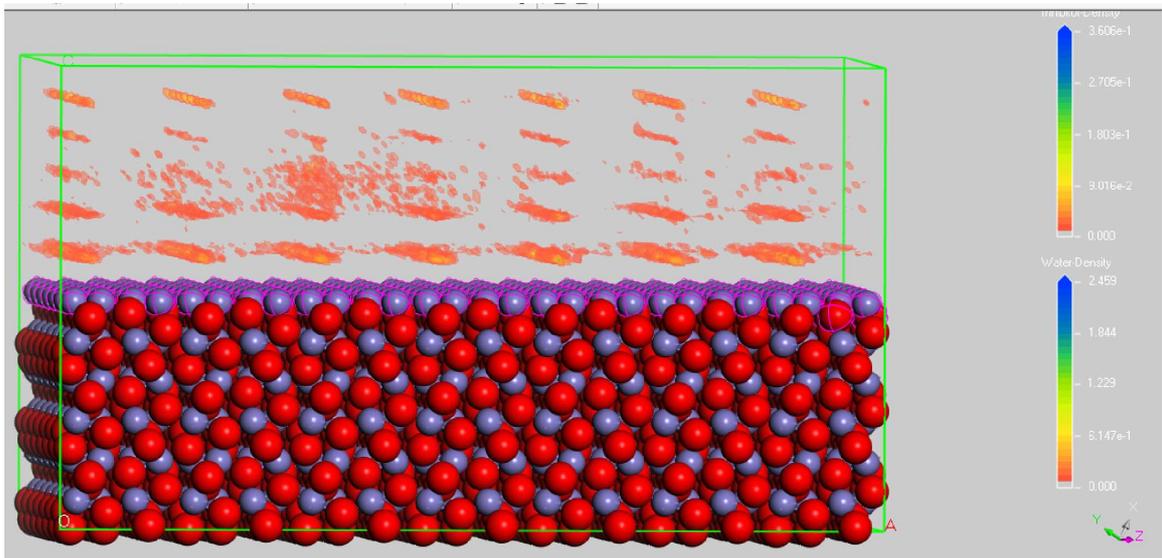
Figure V.26: Distribution de l'énergie totale durant le processus d'optimisation d'énergie.

Systèmes : (a) inhibiteur/ Fe_2O_3 (110) et (b) inhibiteur/eau/ Fe_2O_3 (110).

La figure V.27 illustre les champs de la densité d'adsorption du dérivé α -aminophosphonique étudié sur la surface $\text{Fe}_2\text{O}_3(110)$ en présence et en absence des molécules d'eau. Les valeurs sont toujours normalisées par rapport au nombre d'électrons par cellule ($e/\text{\AA}^3$). Par conséquent, Les molécules inhibitrices sont susceptible d'adsorbées sur la surface de $\text{Fe}_2\text{O}_3(110)$ et forment une couche protectrice.



(a)



(b)

Figure V.27: Champ de densité d'adsorption de l'inhibiteur étudié sur la surface de $\text{Fe}_2\text{O}_3(110)$. (a): en absence de l'eau et (b) en présence de l'eau.

Les Références :

- [1] Huang W, Zhao J. Adsorption of quaternary ammonium gemini surfactants on zinc and the inhibitive effect on zinc corrosion in vitriolic solution. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 2006;278:246-51.
- [2] Riggs Jr OL, Nathan CC. *Corrosion Inhibitors*, second ed. Houston: NACE, TX; 1973.
- [3] Cao C. On electrochemical techniques for interface inhibitor research. *Corros Sci* 1996;38:2073-82.
- [4] Tan KW, Kassim MJ. A correlation study on the phenolic profiles and corrosion inhibition properties of mangrove tannins (*Rhizophora apiculata*) as affected by extraction solvents. *Corros Sci* 2011;53:569-74.
- [5] Labjar N, Lebrini M, Bentiss F, Chihib NE, El Hajjaji S, Jama C. Corrosion inhibition of carbon steel and antibacterial properties of aminotris (methylphosphonic) acid. *Mater Chem Phys* 2010;119:330-6.
- [6] Bentiss F, Lebrini M, Lagrenée M. Thermodynamic characterization of metal dissolution and inhibitor adsorption processes in mild steel/2,5-bis(n-thienyl)-1,3,4-thiadiazoles/hydrochloric acid system. *Corros Sci* 2005;7:2 1 31.
- [7] Prabhu RA, Venkatesha TV, Shanbhag AV, Kulkarni GM, Kalkhambkar RG. Inhibition effects of some Schiff's bases on the corrosion of mild steel in hydrochloric acid solution. *Corros Sci* 2008;50:3356-62.
- [8] Tang Y, Yang X, Yang W, Chen Y, Wan R. Experimental and molecular dynamics studies on corrosion inhibition of mild steel by 2-amino-5-phenyl- 1,3,4-thiadiazole. *Corros Sci* 2010;52:242-9.
- [9] Bentiss F, Lagrenée M, Traisnel M, Hornez JC. The corrosion inhibition of mild steel in acidic media by a new triazole derivative. *Corros Sci* 1999;41:789-803.
- [10] Bockris JOM, Reddy AKN. *Modern Electrochemistry*, vol. 2, Published by Plenum Publishing Corporation, West 17th, Street, New York; 1976, p. 227.
- [11] Xomet OO, Likhanova NV, Anguilar MAD, Arce E, Dorantes H, Lozada PA. Synthesis and corrosion inhibition of α -amino acids alkylamides for mild steel in acidic environment. *Mater Chem Phys* 2008;110:344-51.

- [12] Lebrini M, Lagrenée M, Vezin H, Gengembre L, Bentiss F. Electrochemical and quantum chemical studies of new thiadiazole derivatives adsorption on mild steel in normal hydrochloric acid medium. *Corros. Sci.* 2005;47:485–505.
- [13] Şafak S, Duran B, Yurt A, Türkoğlu G. Schiff bases as corrosion inhibitor for aluminium in HCl solution. *Corros Sci* 2012;54:251–9.
- [14] Savithri BV, Mayanna S. Tetrabutyl ammonium iodide, cetyl pyridinium bromide and cetyl trimethyl ammonium bromide as corrosion inhibitors for mild steel in sulphuric acid. *Indian J Chem Technol* 1996;3:256–8.
- [15] Bahrami MJ, Hosseini SMA, Pilvar P. Experimental and theoretical investigation of organic compounds as inhibitors for mild steel corrosion in sulfuric acid medium. *Corros Sci* 2010;52:2793–803.
- [16] Behpour M, Ghoreishi SM, Mohammadi N, Soltani N, Salavati-Niasari M. Investigation of some Schiff base compounds containing disulfide bond as HCl corrosion inhibitors for mild steel. *Corros Sci* 2010;52:4046–57.
- [17] Gece G. The use of quantum chemical methods in corrosion inhibitor studies. *Corros Sci* 2008;50:2981–92.
- [18] Jamalizadeh E, Hosseini S, Jafari A. Quantum chemical studies on corrosion inhibition of some lactones on mild steel in acid media. *Corros Sci* 2009;51:1428–35.
- [19] Khaled KF, Al-Qahtani MM. The inhibitive effect of some tetrazole derivatives towards Al corrosion in acid solutions: Chemical electrochemical and theoretical studies. *Mater Chem Phys* 2009;113:150–8.
- [20] Herrag L, Hammouti B, Elkadiri S, Aouniti A, Jama C, Vezin H, Bentiss F. Adsorption properties and inhibition of mild steel corrosion in hydrochloric solution by some newly synthesized diamine derivatives: Experimental and theoretical investigations. *Corros Sci* 2010;52:3042–51.
- [21] Khaled KF. Studies of iron corrosion inhibition using chemical, electrochemical and computer simulation techniques. *Electrochim Acta* 2010;55:6523–32.
- [22] Lukovits I, Palfi K, Bako I, Kalman E. LKP model of the inhibition mechanism of thiourea compounds. *Corrosion* 1997;53:915–9.

- [23] Arslan T, Kandemirli F, Ebenso EE, Love I, Alemu H. Quantum chemical studies on the corrosion inhibition of some sulphon amides on mild steel in acidic medium. *Corros Sci* 2009;51:35–47.
- [24] Zhang D, An Z, Pan Q, Gao L, Zhou G. Comparative study of bis-piperidiniummethyl ureaandmono-piperidiniummethyl-ureaas volatile corrosion inhibitors for mild steel. *Corros Sci* 2006;48:1437–48.
- [25] Issa RM, Awad MK, Atlam FM. Quantum chemical studies on the inhibition of corrosion of copper surface by substituted uracils. *Appl Surf Sci* 2008;255:2433–41.
- [26] Lashkari M, Arshadi MR. DFT studies of pyridine corrosion inhibitors in electrical double layer: solvent, substrate, and electric field effects. *Chem Phys* 2004;299:131–7.
- [27] Obi-Egbedi NO, Obot IB, El-Khaiary MI, Umoren SA, Ebenso EE. Computational simulation and statistical analysis on the relationship between corrosion inhibition efficiency and molecular structure of some phenanthroline derivatives on mild steel surface. *Int J Electrochem Sci* 2011;6:5649–75.
- [28] Ebenso EE, Isabirye DA, Eddy NO. Adsorption and quantum chemical studies on the inhibition potentials of some thiosemicarbazides for the corrosion of mild steel in acidic medium. *Int J Mol Sci* 2010;11:2473–98.
- [29] Kovačević N, Kokalj A. Analysis of molecular electronic structure of imidazole and benzimidazole based inhibitors: As implerecipe for qualitative estimation of chemical hardness. *Corros Sci* 2011;53:909–21.
- [30] Lukovits I, Kálmán E, Zucchi F. Corrosion Inhibitors—Correlation between Electronic Structure and Efficiency. *Corrosion*. 2001;57:3–8.
- [31] Wetterer SM, Lavrich DJ, Cummings T, Bernasek SL, Scoles G. Energetics and kinetics of the physisorption of hydrocarbons on Au (111). *J Phys Chem B* 1998;46:9266–75.
- [32] John S, Joy J, Prajila M, Joseph A. Electrochemical, quantum chemical and molecular dynamics studies on the interaction of 4-amino-4H,3,5- di(methoxy)-1,2,4-triazole (ATD), BATD, and DBATD on copper metal in 1N H₂SO₄. *Mater Corros* 2011;62:1031–41.

CONCLUSION
GENERALE

Conclusion Générale

Dans ce travail nous avons mis en évidence trois nouveaux composés organophosphorés dérivés de la molécule de base, l'acide 4-hydrazinylbenzoïque:

Deux acides, acide 4-[2,2-bis(phosphonométhyl)hydrazinyl] benzoïque et acide 4-[tris(phosphonométhylhydrazinyl)] benzoïque par une réaction à trois composants: molécule de base, acide phosphoreux et formaldéhyde en présence de l'acide chlorhydrique concentré, le rendement de synthèse était très élevé, il est de l'ordre de 84% et 87% respectivement.

Un troisième composé mixte acide/ester, l'acide 4-(2-{[ethoxy(hydroxy)phosphonyl](3-nitrophenyl)méthyl}hydrazinyl)benzoïque par une réaction de phosphorylation équimolaire en remplaçant l'acide phosphoreux par diéthylephosphite, le formaldéhyde par 3-nitrobenzaldehyde et l'HCl concentré par une solution de FeCl₃.THF (3 mL, 5.0%), le rendement de synthèse était de l'ordre de 78%.

Les acides, acide 4-[2,2-bis(phosphonométhyl)hydrazinyl] benzoïque et acide 4-[tris(phosphonométhylhydrazinyl)] benzoïque sont insolubles dans les solvants usuels, alors que l'acide mixte 4-(2-{[ethoxy(hydroxy)phosphonyl](3-nitrophenyl)méthyl}hydrazinyl)benzoïque présente une solubilité remarquable dans certains solvants organiques notamment DMSO et DMF.

La structure de l'acide 4-(2-{[ethoxy(hydroxy)phosphonyl](3-nitrophenyl)méthyl}hydrazinyl)benzoïque a été déterminée par les méthodes spectroscopiques UV-vis, IR-TF, ¹H, ¹³C, ³¹P RMN et SM, il a été choisi pour effectuer les applications visées dans ce travail.

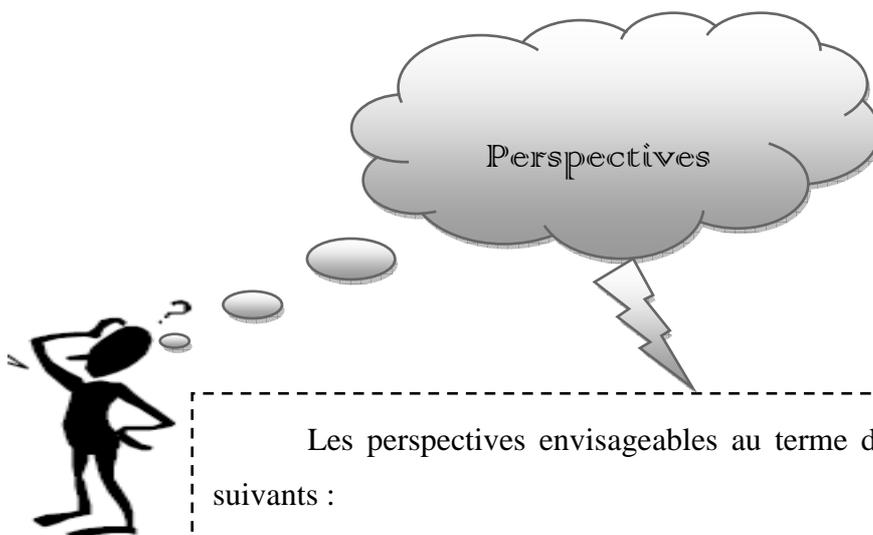
La simulation numérique de la convection naturelle dans un ballon de synthèse en présence et en absence du catalyseur : nanoparticules de Cu et de l'Al₂O₃ à différents angles d'inclinaison du ballon, montre que :

- La présence du catalyseur en solution influence le transfert de chaleur convectif (nombre de Nusselt) au sein du mélange réactionnel, il est proportionnel au nombre de Rayleigh, à la concentration et le type du catalyseur;
- Les meilleurs résultats ont été obtenus en présence des nanoparticules de Cu et à $Ra=10^6$;

- Le nombre de Nusselt augmente avec la diminution de l'angle d'inclinaison, le meilleur transfert de chaleur et une meilleure propagation de température au sein du mélange réactionnel sont observés pour $\gamma=0^\circ$;

L'étude de l'efficacité inhibitrice de la corrosion de l'acier au carbone XC48 en milieu H_2SO_4 0.5M en présence du composé synthétisé, l'acide 4-(2-{[ethoxy(hydroxy)phosphonyl](3-nitrophenyl)methyl}hydrazinyl)benzoïque montre que:

- L'efficacité inhibitrice augmente avec l'augmentation de la concentration de l'inhibiteur, elle atteint 90.05% à 10^{-3}M .
- l'acide 4-(2-{[ethoxy(hydroxy)phosphonyl](3-nitrophenyl)methyl}hydrazinyl)benzoïque se comporte en temps qu'inhibiteur mixte en milieu H_2SO_4 0.5 M ;
- La présence de la molécule inhibitrice en solution agressive, augmente la résistance de transfert de charge (R_{ct}) et réduit la capacité de la double couche (C_{dl});
- L'adsorption des molécules inhibitrices sur la surface de l'acier au carbone bloque les réactions de corrosion et elle obéit à l'isotherme de Langmuir;
- Le processus d'adsorption est spontanéité, l'énergie libre $\Delta G_{ads}^0 = -37,155 \text{ kJ. mol}^{-1}$, indique des fortes interactions entre l'inhibiteur et l'acier d'une part et d'autre part une adsorption à la fois physisorption et chimisorption;
- L'étude AFM confirme que cet inhibiteur agit en formant une couche protectrice sur la surface de l'acier;
- L'efficacité inhibitrice de corrosion augmente avec les valeurs les plus élevées de E_{HOMO} , μ , σ et ΔN et les valeurs les plus basses de ΔE_{GAP} , E_{LUMO} , ω et η ;
- Les régions du potentiel électrostatique moléculaire calculées montrent que les principaux centres d'adsorption sont : P, N et O et les cycles aromatiques présentent dans la structure moléculaire de l'inhibiteur;
- Les résultats de simulations de la dynamique moléculaire indiquent que l'inhibiteur est adsorbé en mode quasi-parallèle par rapport à la surface du métal, ce qui confirme la forte interaction entre l'inhibiteur et les atomes du fer. D'autre part, dans une solution aqueuse l'inhibiteur adsorbé par la surface Fe (100) est orienté presque horizontalement. En plus, les valeurs de l'énergie d'adsorption les plus négatives et de l'énergie de liaison élevées ont conduit à des interactions inhibiteur/surface plus stables;
- On conclut que les calculs de chimie quantique et les simulations de la dynamique moléculaire sont en harmonie parfaite avec l'étude électrochimique expérimentale.



Les perspectives envisageables au terme de cette thèse sont les suivants :

- ✓ Synthèse d'autres nouveaux dérivés esters et acides α -hydrazinophosphoniques ;
- ✓ La simulation numérique de la convection forcée dans un ballon de synthèse en tenant compte l'effet de l'agitateur magnétique ;
- ✓ L'évaluation de l'activité inhibitrice de corrosion du composé étudié dans différents milieux et avec d'autres types d'acier ou de métaux tel que le cuivre et l'aluminium...etc ;
- ✓ L'étude des propriétés biologiques des composés synthétisés, notamment l'évaluation de leurs activités antioxydante et antibactérienne.

المخلص:

ثلاثة مشتقات α -أمينو فوسفونية جديدة تم اصطناعها في هذا العمل وقد تم تمييز وتصنيف المركبات المحصل عليها باستعمال الطرق المطيافية المعتادة (MS و ^{31}P NMR, ^{13}C NMR, ^1H NMR, IR, UV-vis). من أجل تحديد الشروط التجريبية المثالية لإنجاز التفاعلات الخاصة باصطناع مركباتنا قمنا بإنجاز محاكاة رقمية للحمل الحراري الطبيعي داخل دورق مستقيم القاعدة، وقد سمحت هذه الدراسة بتحديد هذه الشروط مثل التوزيع المثالي لدرجة الحرارة داخل الدورق والوضعية المثالية له وكذلك استعمال المحفزات. من ناحية أخرى تم دراسة الفعالية المثبطة للتآكل تجاه الحديد الصلب المكون XC48 لأحد المركبات المصنعة في وسط حمض الكبريت تركيزه 0.5 مولر باستعمال طريقة فقدان الكتلة وطريقة منحنيات الاستقطاب و طريقة المقاومات الكهروكيميائية. النتائج المتحصل عليها بينت أن المركب الذي تمت دراسته هو عبارة عن مثبط مختلط وفعاليته التثبيطية تزداد بزيادة تركيز المثبط. إمتزاز المثبط على سطح الحديد الصلب المكون يتم وفق إيزوثرام لونغمير وقد تم أيضا حساب العوامل الترموديناميكية الخاصة به. تم فحص أسطح الحديد الصلب المكون بعد وضعها في المحاليل المختبرة باستعمال مجهر القوة الذرية (AFM). تم أيضا حساب معاملات كيمياء الكم في الحالة الغازية والمائية باستخدام نظرية الكثافة الوظيفية (DFT). وكذلك التفاعلات بين المثبط و سطح الحديد (100) تمت دراستها باستعمال محاكاة الديناميكية الجزيئية.

كلمات مفتاحية: اصطناع، أمينو فوسفونات، مثبط التآكل، حسابات DFT، محاكاة الديناميكية الجزيئية، الحمل الحراري الطبيعي، جسيمات نانوية.

Résumé :

Une série de trois nouveaux dérivés α -aminophosphoniques ont été synthétisés et caractérisés par les méthodes spectroscopiques UV-vis, IR-TF, RMN ^1H , RMN ^{13}C , RMN ^{31}P et SM. La convection naturelle des nanofluides dans un ballon à fond plat a été numériquement étudiée afin de déterminer les conditions opératoires optimales des réactions de synthèse de nos molécules, notamment la distribution optimale de la température, la position optimale du ballon et l'utilisation des catalyseurs. L'activité inhibitrice de l'un des composés synthétisés vis-à-vis l'acier au carbone en solution H_2SO_4 0.5M a été étudiée en utilisant les essais gravimétriques, les courbes de polarisation et la spectroscopie d'impédance électrochimique. Les résultats indiquent que le composé étudié est un inhibiteur mixte efficace et leur efficacité inhibitrice augmente avec l'augmentation de la concentration de l'inhibiteur. L'adsorption de l'inhibiteur sur la surface de l'acier au carbone obéit l'isotherme de Langmuir et leurs paramètres thermodynamiques ont été déterminés. Les surfaces de l'acier au carbone après exposition dans les solutions testées ont été examinées par microscope à force atomique (AFM). Les paramètres de la chimie quantique ont été calculés en phase gazeuse et en phase aqueuse en utilisant la théorie de la densité fonctionnelle (DFT). Les interactions entre l'inhibiteur et la surface du Fe (100) ont été effectuées par les simulations de la dynamique moléculaire.

Mots clés : α -aminophosphonates ; Synthèse ; Inhibition de corrosion ; Calcul DFT ; Simulation de dynamique moléculaire ; Convection naturelle ; Nanoparticules.

Abstract:

A series of three novel α -aminophosphonic derivatives were synthesized and characterized by spectroscopic methods UV-vis, IR, ^1H NMR, ^{13}C NMR and MS. The natural convection of nanofluids in an inclined flat bottom flask has been studied numerically to determine the optimal operating conditions of the synthesis reactions of our molecules, especially, the optimal distribution of temperature, the optimal position of the flat bottom flask and the use of catalysts. The inhibitive action of one of the synthesized compounds on the carbon steel corrosion in 0.5 M H_2SO_4 solution was studied by polarization curves and electrochemical impedance spectroscopy (EIS) methods. The results indicated that the studied compound is an efficient mixed-type inhibitor and its inhibition efficiency increased with increasing inhibitor concentration. The adsorption of the inhibitor on the carbon steel surface obeys Langmuir isotherm and their thermodynamic parameters are obtained. The surfaces of carbon steel after exposing to test solutions were examined by atomic force microscopy (AFM). The quantum chemical parameters were calculated in gas and aqueous phases using the density functional method (DFT). The interaction between inhibitor and Fe (100) surface are performed by molecular dynamic simulations.

Keywords: α -aminophosphonic; Synthesis; Corrosion inhibition; DFT calculation; Molecular dynamic simulations; natural convection; nanoparticles.