

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE FERHAT ABBAS SETIF-1
FACULTE DE TECHNOLOGIE

THESE

Présentée au Département de génie des procédés

Pour l'obtention du diplôme de

DOCTORAT EN SCIENCES

Filière : Génie des procédés

Option : GÉNIE ÉLECTROCHIMIQUE

Par

M^{me} OUKSEL- LAHMIDI Louiza

THEME

**Synthèse, Propriétés spectrales, Efficacité inhibitrice de corrosion et
Activité biologique d'une série d' α -Hydroxyphosphonates :
Étude Expérimentale et Théorique.**

Soutenue le 28/06/2018 devant le Jury :

NESSARK Belkacem	Professeur	Univ. F. Abbas. Sétif -1	Président
CHAFAA Salah	Professeur	Univ. F. Abbas. Sétif -1	Directeur de thèse
MERBAH-ELKOLI Meriem	Professeur	Univ. F. Abbas. Sétif -1	Examinatrice
CHIBANI Aissa	Professeur	Univ. M. Constantine -1	Examinateur
DJEDOUANI Amel	Professeur	E. N. S. Constantine -3	Examinatrice
TELLI Laid	Professeur	Univ. M. Boudiaf. M'SILA	Examinateur

Dédicaces

Je dédie ce travail :

A la mémoire de ma mère et celle de mon grand-père que Dieu leur accorde son pardon et sa grande miséricorde.

A mon père.

A mon marie et mes filles (Imane, Amina et Noor el Houda).

A mon frère et ma sœur.

A mes nièces et mes neveux.

A ma belle mère.

A mes belles sœurs et beaux frères.

A toute ma famille.

A tous mes amis surtout : Regoui Chelbia, Nessark Faiza et Rechidi Souad.

LOUIZA OUKSEL

Remerciements

Je remercie tout d'abord **Allah** qui nous a donné de la volonté et du courage pour réaliser ce travail, en espérant qu'il sera utile.

Je tiens tout particulièrement à exprimer mes remerciements au professeur **Chafaa Salah** d'être le directeur de cette thèse et de m'avoir accueilli dans le laboratoire d'Électrochimie des Matériaux Moléculaires et Complexes (**LEMMC**) de l'université Ferhat Abbas Sétif-1.

Je remercie particulièrement et chaleureusement monsieur **Bourzami Riadh** pour son aide et je tiens à lui exprimer toute ma reconnaissance pour sa disponibilité et pour ses précieux conseils.

Je remercie également le professeur **Nessark Belkacem** de l'université Ferhat Abbas Sétif-1, qui m'a fait l'honneur de présider le jury de cette thèse. Qu'il soit assuré de ma sincère reconnaissance.

Je tiens aussi à remercier vivement madame **Merbah-Elkoli-Meriem** Professeur de l'université Ferhat Abbas Sétif-1 d'avoir accepté de juger ce travail. Qu'elle trouve ici l'expression de mes vives considérations.

*J'*adresse mes vifs remerciements au professeur **Chibane Aissa** de l'université M. Constantine -1 pour avoir apporté son appréciation à cette thèse comme membre de jury.

Je suis très honorée par la présence de madame **Djedouani Amel** professeur de l'E. N. S. Constantine qui a bien voulu examiner et juger ce travail.

Je suis très honorée par la présence de monsieur **Telli Laid** professeur de l'université Mohamed Boudiaf M'SILA pour sa présence parmi les jurys de ce travail.

Je n'oublierai jamais l'aide précieuse que monsieur **Aouf AbdelHakim** de l'université Ferhat Abbas Sétif-1 m'a offert au sein du laboratoire de microbiologie.

Je tiens à remercier les membres du laboratoire de cristallographie de l'université Mentouri de Constantine pour la réalisation des analyses radiocristallographique.

*J'*adresse un grand merci à tous ceux qui m'ont soutenu à commencer par mon marie et mes filles dont la patience et l'écoute m'ont donné force et courage.

Je salue tous mes collègues que j'ai eu l'honneur de côtoyer au laboratoire : Nadjib, Hakima, Mouna, Rachida, Wahiba, Khalissa, Meriem, Abed-el-Kader et Sans oublier d'évoquer les grand efforts et la patience des ingénieurs de laboratoire Mme Rechidi .Souad et Fouzia.

SOMMAIRE

SOMMAIRE	I
Liste des figures	IV
Liste des tableaux	VIII
Liste des abréviations	X
Problématique.....	XII
Introduction générale.....	1
Chapitre I : Synthèse Bibliographique	4
I.1. Histoire du phosphore	4
I.2. Synthèse des composés carbone-phosphore	6
I.2.1. Introduction.....	6
I.2.2. Nomenclature des composés C-P.....	6
I.2.3. Formation de liaison C-P	7
I.3. Synthèses des α -hydroxyphosphonates	9
I.3.1. Synthèses des esters α -hydroxyphosphonates	9
I.3.2. Synthèses des acides α -hydroxyphosphonates	15
I.4. Applications des phosphonates	17
I.4.1. Application des phosphonates dans la biologie	17
I.4.2. Application des phosphonates dans l'optique.....	20
I.4.3. Application des phosphonates dans la corrosion	21
I.4.4. Application des phosphonates dans la protection de l'environnement.....	24
I.5. Conclusion	25
Référence.....	26
Chapitre II : Analyses et méthodes expérimentales	29
II.1. Analyses spectroscopiques	29
II.1.1. Spectrométrie UV-visible	29
II.1.2. Spectroscopie FT-IR.....	29
II.1.3. Spectroscopie FT-Raman	29
II.1.4. Résonance Magnétique Nucléaire (RMN)	30
II.2. Pouvoir rotatoire	30
II.3. Analyse thermogravimétrique et différentielle (ATG-ATD)	31
II.4. Analyse cristallographique	32
II.5. Analyse chimique et électrochimique.....	33
II.5.1. Matériels et produits	33
II.5.1.1. Préparation des échantillons pour l'analyse gravimétrique	33
II.5.1.2. Préparation de l'électrode de travail pour les analyses électrochimiques	33
II.5.1.3. Solutions électrolytique	33
II.5.2. Analyse chimique	33
II.5.3. Analyse électrochimique	35
II.5.3.1. Courbes de Tafel.....	36
II.5.3.2. Spectroscopie d'impédance électrochimique	36
II.6. Analyses par microscopie électronique à balayage(MEB).....	37
II.7. Analyse par microscopie à force atomique.....	37
II.8. Calculs de chimie quantique.....	37
II.9. Simulation de la dynamique moléculaire	39
II.10. Activité antibactérienne et antifongique.....	39
II.10.1.Introduction	39
II.10.2. Matériel biologique et méthodes	40
II.10.2.1. Méthode de diffusion en milieu gélose.....	41

II.10.2.1.1. Préparation de l'inoculum	41
II.10.2.1.2. Ensemencement	41
II.10.2.1.3. Application des disques	41
II.10.2.1.4. Incubation	41
II.10.2.1.5. Lecture	42
II.10.3. Détermination de la CMI et de la CMB	42
II.10.4. Activité antifongique.....	43
Références.....	44
Chapitre IV: Etude Cristallographique.....	65
IV.1. Introduction.....	65
IV.2. Description de la structure	65
IV.2.1. Maille cristalline	66
IV.2.2. Réseau cristallin et liaison d'hydrogène	66
IV.3. Chiralité de la structure cristalline du DHPMP	69
IV.4. Coordonnées atomiques	69
IV.5. Paramètres géométrique de la molécule.....	70
IV.6. Calculs de la chimie quantiques.....	72
IV.6.1. Orbitales frontières moléculaires de Dimère	72
IV.6.2. Potentiel électrostatique moléculaire de dimère	73
IV.7. Conclusion	74
Référence.....	75
Chapitre V: Applications des α-hydroxyphosphonates.....	76
V.1. Etude Thermogravimétrique.....	76
V.1.1. Introduction	76
V.1.2. Comportement thermique de la molécule DHPMP.....	76
V.1.3. Comportement thermique de la molécule AHPMP.....	76
V.1.4. Comportement thermique de la molécule DH4MPMP	77
V.1.5. Comportement thermique de la molécule AH4MPMP	78
V.1.6. Conclusion.....	79
V.2. Etude de l'efficacité inhibitrice de corrosion	79
V.2.1. Introduction	79
V.2.2. Etude de l'efficacité inhibitrice la molécule DHPMP.....	79
V.2.2.1. Analyse gravimétrique la molécule DHPMP	79
V.2.2.2. Paramètres thermodynamiques.....	81
V.2.2.3. Courbes de Tafel la molécule DHPMP	83
V.2.2.4. Spectroscopie d'impédance électrochimique la molécule DHPMP.....	84
V.2.3. Etude de l'efficacité inhibitrice la molécule AHPMP	88
V.2.3.1. Analyse gravimétrique pour la molécule AHPMP.....	88
V.2.3.2. Paramètres thermodynamiques la molécule AHPMP	89
V.2.3.3. Courbes de Tafel la molécule AHPMP	91
V.2.3.4. Spectroscopie d'impédance électrochimique la molécule AHPMP.....	92
V.2.4. Etude de l'efficacité inhibitrice la molécule DH4MPMP	93
V.2.4.1. Analyse gravimétrique la molécule DH4MPMP.....	93
V.2.4.2. Paramètres thermodynamiques la molécule DH4MPMP	94
V.2.4.3. Courbes de Tafel la molécule DH4MPMP.....	95
V.2.4.4. Spectroscopie d'impédance électrochimique la molécule DH4MPMP	96
V.2.5. Etude de l'efficacité inhibitrice la molécule AH4MPMP	98
V.2.5.1. Analyse gravimétrique la molécule AH4MPMP.....	98
V.2.5.2. Paramètres thermodynamiques la molécule AH4MPMP.....	99
V.2.5.3. Courbes de Tafel la molécule AH4MPMP.....	100

V.2.5.4. Spectroscopie d'impédance électrochimique la molécule AH4MPMP	101
V.3.6. Comparaison des efficacités inhibitrices des composés synthétisés	103
V.3.6.1. Effet de la concentration.....	103
V.3.6.2. Effet de la température	104
V.3.6.3. Effet du temps d'immersion	105
V.3.7. Conclusion.....	106
V.4. Analyses de surface	106
V.4.1. Analyses par microscopie électronique à balayage(MEB).....	108
V.4.2. Analyse par microscopie à force atomique	109
V.4.3. Conclusion.....	109
V.5. Calculs de la chimie quantiques	109
V.5.1. Introduction	109
V.5.2. Structures optimisées des molécules synthétisées.....	110
V.5.3. Orbitales frontières moléculaires (FMOS)	110
V.5.3.1.Orbitales frontières moléculaires de DHPMP	111
V.5.3.2. Orbitales frontières moléculaires d'AHPMP	112
V.5.3.3. Orbitales frontières moléculaires de DH4MPMP.....	114
V.5.3.4. Orbitales frontières moléculaires d'AH4MPMP	116
V.5.4. Potentiel électrostatique moléculaire (MEP).....	118
V.5.4.1. Potentiel électrostatique moléculaire de DHPMP	118
V.5.4.2. Potentiel électrostatique moléculaire d'AHPMP	118
V.5.4.3. Potentiel électrostatique moléculaire de DH4MPMP	120
V.5.4.4. Potentiel électrostatique moléculaire d'AH4MPMP.....	120
V.5.5. Paramètres de la chimie quantique et charges atomiques	121
V.5.5.1. Corrélation entre paramètres de la chimie quantique/efficacité inhibitrice.....	121
V.5.5.2. Charges atomiques NBO	122
V.5.6. Conclusion.....	123
V.6. Simulations de la dynamique moléculaire.....	124
V.6.1. Simulations de la dynamique moléculaire des systèmes [DHPMP/Fe(100)],	
[DHPMP/Fe(100)/H ₂ O], [AHPMP/Fe(100)] et [AHPMP/Fe(100)/H ₂ O].....	124
V.6.2. Simulations de dynamique moléculaire des systèmes [DH4MPMP/Fe(100)],	
[DH4MPMP /Fe(100) /H ₂ O], [AH4MPMP/Fe(100)], [AH4MPMP /Fe(100) /H ₂ O].	125
V.6.3. Conclusion.....	127
V.7. Activité antibactérienne et antifongique.....	128
V.7.1. Activité antibactérienne.....	128
V.7.1.1 Détermination de la zone d'inhibition des esters	128
V.7.1.2. Détermination de la zone d'inhibition des acides	129
V.7.1.3. Détermination de la CMI et de la CMB	131
V.7.2. Activité antifongique	131
V.7.3. Conclusion.....	132
V.8. Etude du Pouvoir Rotatoire des molécules synthétisées.	133
V.8.1. Introduction	133
V.8.2. Pouvoir rotatoire.....	134
V.8.3. Conclusion.....	135
Références	136

Liste des figures

Figure I.1: Allotropes de phosphore.....	5
Figure I.2: Nomenclature des composés du phosphore trisubstitués.	6
Figure I.3: Nomenclature des composés du phosphore tetrasubstitués.....	7
Figure I.4: (a) phosphorylation (b) phosphonylation.	7
Figure I.5: Méthodes de synthèse des phosphonates.....	8
Figure I.6: Synthèse d' α -hydroxyphosphonates catalysé par la pipérazine.....	9
Figure I.7: Synthèse d' α -hydroxyphosphonate catalysé par un biocatalyseur.....	10
Figure I.8: Synthèse d' α -hydroxyphosphonates catalysé par la quinine.	10
Figure I.9: Synthèse d' α -hydroxyphosphonates catalysé par $Ti(Oi-Pr)_4$	10
Figure I.10: Synthèse d' α -hydroxyphosphonates catalysé par des amides des métaux de terre rares avec des ligands pyrrolyl-amido liés au méthylène.....	11
Figure I.11: Synthèse d' α -hydroxyphosphonates catalysé par du phosphate de potassium. ..	11
Figure I.12: Synthèse d' α -hydroxyphosphonates catalysé par hybride α -alumine-potassium mélange de fluorure.....	12
Figure I.13: Synthèse d' α -hydroxyphosphonates catalysé par l'acide oxalique.....	12
Figure I.14: Synthèse d' α -hydroxyphosphonates catalysé par le chlorhydrate de guanidine. 13	
Figure I.15: Synthèse d' α -hydroxyphosphonates catalysé par l'acide camphorsulfonique....	13
Figure I.16: Synthèse d' α -hydroxyphosphonates catalysé par le PEG 400.....	13
Figure I.17: Synthèse d' α -hydroxyphosphonates catalysé par NH_4VO_3	13
Figure I.18: Synthèse d' α -hydroxyphosphonates catalysé par Rh.....	14
Figure I.19: Synthèse d' α -hydroxyphosphonate catalysé par $LiClO_4$ /éther.	14
Figure I.20: synthèse d' α -hydroxyphosphonates catalysée par méta-vanadate d'ammonium. .	14
Figure I.21: Synthèse d' α -hydroxyphosphonates catalysé par Al.	15
Figure I.22: Synthèse d' α -hydroxyphosphonates catalysé par le dioxane.....	15
Figure I.23: Synthèse des acides α -hydroxyphosphonates catalysé par CatBH - $P(OSiMe_3)_2$.16	
Figure I.24: Synthèse des acides α -hydroxyphosphonates catalysé par CatBH - $P(OSiMe_3)_2$ plus la résine amberlist.....	16
Figure I.25: Synthèse des acides α -hydroxyphosphonates catalysé par NaHMDS/THF.	16
Figure I.26: Les acides α -hydroxyphosphoniques.	17
Figure I.27: Synthèse des acides α -hydroxyphosphonates catalysé par CO_3^{2-}	17
Figure I.28: α - hydroxyphosphonate et α -acétyloxyphosphonate utilisé par Pokalwar et al. ..	18
Figure I.29: α - aminophosphonate utilisé par Maddina et al.	18
Figure I.30: Acides phosphoniques utilisé par Snoeck et al.	19
Figure I.31: Structure chimique de l'acide alendronique.	19
Figure I.32: Structure moléculaire de l'acide pamidronique.....	19
Figure I.33: Structure moléculaire de l'acide(a) zolédronique (b) étidronique.....	20
Figure I.34: Composés de phosphore tétraédrique optiquement actifs.	20
Figure I.35: Composés α -hydroxyphosphonates optiquement actifs.	20
Figure I.36: Structure de 2-chloroethylphosphonique.....	23
Figure I.37: Structure (a) APP (b) APPP	23
Figure I.38: Structure de l'AEHPNMHB.....	23
Figure I.39: Structure d'acide (a) (1-hydroxyethane -1,1-diyl) bis (phosphonique).....	24
Figure I.40: Structure de l'acide phenylphosphonique.	24
Figure II.1: Polarimètre de Laurent (a) Règle de lecture (b) Tube en verre.....	31
Figure II.2: Structure de phosphate et de phosphonate.....	40
Figure III.1: Schéma de la réaction de synthèse de DHPMP.....	45

Figure III.2: Spectre UV-Vis la molécule DHPMP dans l'acétate d'éthyle C=0.1 mM à température ambiante.	46
Figure III.3: Spectre FT-IR la molécule DHPMP.	47
Figure III.4: Spectre RMN ¹ H la molécule DHPMP (25°C, 300 MHz, CDCl ₃).	
Figure III.5: Schéma de la réaction d'hydrolyse de DHPMP.	50
Figure III.6: Spectre UV-Vis la molécule AHPMP dans l'acétate d'éthyle C=0.1 mM à température ambiante.	50
Figure III.7: Spectre FT-IR la molécule AHPMP.	51
Figure III.8: Spectre RMN ¹ H la molécule AHPMP.	52
Figure III.9: Spectre RMN ¹³ C la molécule AHPMP.	53
Figure III.10: Spectre RMN ³¹ P la molécule AHPMP.	53
Figure III.11: Schéma de la réaction de synthèse de DH4MPMP.	54
Figure III.12: Spectre UV-Vis la molécule DH4MPMP dans l'acétate d'éthyle C=0.1 mM à température ambiante.	55
Figure III.13: Spectre FT-IR la molécule DH4MPMP.	55
Figure III.14: Spectre RMN ¹ H la molécule DH4MPMP (25°C, 400MHz, DMSO-d ₆).	57
Figure III.15: spectre RMN ¹³ C la molécule DH4MPMP (25°C, 100 MHz, DMSO-d ₆).	57
Figure III.16: Spectre RMN ³¹ P la molécule DH4MPMP (25°C, 167 MHz, DMSO-d ₆).	58
Figure III.17: Schéma de la réaction d'hydrolyse de DH4MPMP.	59
Figure III.18: Spectre UV-Vis la molécule AH4MPMP dans l'acétate d'éthyle C=0.1 mM à température ambiante.	59
Figure III.19: Spectre FT-IR la molécule AH4MPMP.	60
Figure III.20: Spectre RMN ¹ H de l'acide AH4MPMP.	61
Figure III.21: Spectre RMN ¹³ C de l'acide AH4MPMP.	62
Figure III.22: Spectre RMN ³¹ P de l'acide AH4MPMP.	62
Figure IV.1: Unité asymétrique du DHPMP.	66
Figure IV.2: Maille cristalline du DHPMP.	67
Figure IV.3: Maille cristalline et liaisons d'hydrogène.	67
Figure IV.4: Réseau de la matière à 3D.	68
Figure IV.5: Unité chirale du DHPMP.	69
Figure IV.6: Composition des orbitales atomique de dimère.	72
Figure IV.7: (a) La densité électronique totale cartographiée avec le potentiel électrostatique, (b) La carte de contour du potentiel électrostatique de dimère.	74
Figure V.1 : ATG-ATD du DHPMP.	76
Figure V. 2: ATG-ATD d'AHPMP.	77
Figure V. 3: ATG-ATD du DH4MPMP.	78
Figure V. 4: ATG-ATD d'AH4MPMP.	78
Figure V. 5 : Efficacité Inhibitrice et vitesse de corrosion en fonction de la concentration de DHPMP dans une solution 1M d' HCl/DMF/H ₂ O à 298K et 328K.	81
Figure V. 6 : Isotherme de Langmuir de l'acier XC48 dans une solution 1M d'HCl/DMF/H ₂ O avec différentes concentrations de DHPMP à 298K et 328K.	82
Figure V. 7: Courbes de Tafel de l'acier XC48 dans solution 1M d'HCl/DMF/H ₂ O sans et avec différents concentrations de DHPMP à 293 K.	83
Figure V. 8 : Diagramme de Nyquist de l'acier XC48 dans une solution 1M d'HCl/DMF/H ₂ O, sans et avec différents concentrations de DHPMP à 293 K.	85
Figure V. 9: Circuits équivalent compatible avec les données de l'impédance expérimentale.	86
Figure V. 10 : Diagrammes de (a) Bode(b) angle de phase de l'acier XC48 dans une solution 1M d'HCl/DMF/H ₂ O, sans et avec différents concentrations de DHPMP à 293 K.	87

Figure V. 11 : Diagrammes d'impédance de l'acier XC48 dans une solution 1M d'HCl/DMF/H ₂ O, sans et avec 0.4 mM de DHPMP à 293 K(a) diagramme de Nyquist et (b) diagramme de Bode (.....) courbe expérimentale (—) courbe ajustée.....	87
Figure V. 12: Efficacité Inhibitrice et vitesse de corrosion en fonction de la concentration D'AHPMP dans une solution 1M d'HCl/DMF/H ₂ O à 298K et 328K.....	89
Figure V. 13 : Isotherme de Langmuir de l'acier XC48 dans une solution 1M d'HCl/DMF/H ₂ O avec différentes concentrations d'AHPMP à 298K et 328K.....	90
Figure V. 14: Courbes de Tafel de l'acier XC48 dans une solution 1M d'HCl/DMF/H ₂ O sans et avec différentes concentrations d'AHPMP à 293 K.....	91
Figure V. 15: Diagramme de Nyquist de l'acier XC48 dans une solution 1M d'HCl/DMF/H ₂ O sans et avec différentes concentrations d'AHPMP à 293 K.....	92
Figure V. 16 : (a) Diagrammes de Bode (b) Angle de phase de l'acier XC48 dans une solution 1M d'HCl/DMF/H ₂ O, sans et avec différents concentrations d'AHPMP à 293 K.....	92
Figure V. 17: Efficacité inhibitrice et vitesse de corrosion en fonction de la concentration de DH4MPMP dans une solution 1M d'HCl/DMF/H ₂ O à 298K et 328K.....	94
Figure V. 18: Isotherme de Langmuir de l'acier XC48 dans une solution 1M d'HCl/DMF/H ₂ O avec différentes concentrations de DH4MPMP à 298K et 328K.....	94
Figure V. 19 : Courbes de Tafel de l'acier XC48 dans une solution 1M d'HCl/DMF/H ₂ O sans et avec différentes concentrations de DH4MPMP à 293 K.....	96
Figure V. 20: Diagramme de Nyquist de l'acier XC48 dans une solution 1M d'HCl/DMF/H ₂ O, sans et avec 0.4 mM de DH4MPMP à 293 K.....	97
Figure V. 21: Diagrammes de (a) Bode (b) angle de phase de l'acier XC48 dans une solution 1M d'HCl/DMF/H ₂ O, sans et avec différents concentrations de DH4MPMP à 293 K.....	97
Figure V. 22 : Efficacité inhibitrice et vitesse de corrosion en fonction de la concentration ..	99
Figure V. 23 : Isotherme de Langmuir de l'acier XC48 dans une solution 1M d'HCl/DMF/H ₂ O avec différentes concentrations d'AH4MPMP à 298K et 328K.....	99
Figure V. 24 : Courbes de Tafel de l'acier XC48 dans une solution 1M d'HCl/DMF/H ₂ O sans et avec différentes concentrations d'AH4MPMP à 293 K.....	101
Figure V. 25: Diagramme de Nyquist de l'acier XC48 dans une solution 1M d'HCl/DMF/H ₂ O, sans et avec 0.4 mM de AH4MPMP à 293 K.....	102
Figure V. 26 : (a) Diagrammes de Bode (b) Angle de phase de l'acier XC48 dans une solution 1M d'HCl/DMF/H ₂ O, sans et avec différents concentrations d'AH4MPMP à 293 K.....	102
Figure v. 27: Evolution de l'efficacité inhibitrice EI _w % de l'acier XC48 dans une solution 1M d'HCl/DMF/H ₂ O en présence de différentes concentrations des composés DHPMP, DH4MPMP, AHPMP et AH4MPMP à 298K.....	103
Figure V. 28: Evolution de l'efficacité inhibitrice EI _w % de l'acier XC48 dans une solution 1M d'HCl/DMF/H ₂ O en présence de 0,4 mM des composés DHPMP, DH4MPMP, AHPMP et AH4MPMP à 298 K et 328 K.....	104
Figure V. 29: Evolution de l'efficacité inhibitrice EI _w % pour différents temps d'immersion de l'acier XC48 dans une solution 1M d'HCl/DMF/H ₂ O des composés DHPMP, DH4MPMP, AHPMP et AH4MPMP à C = 0,4 mM à 298K.....	105
Figure V. 30 : Morphologies de l'acier XC48 : (a) acier nue (b) après 6 h d'immersion dans 1M d'HCl/DMF/H ₂ O (c) 0,4 mM de DHPMP. (d) 0,4 mM de DH4MPMP (e) 0,4 mM d'AHPMP (f) 0,4 mM d'AH4MPMP.....	107
Figure V. 31 : Images AFM illustrées à gauche en 3D et à droite en 2D de la surface de l'acier XC48 (a) Acier XC48 Poli (b) Acier XC48 dans HCl/DMF/H ₂ O 1M (c) Acier XC48 dans 1M HCl/DMF/H ₂ O et 0,4 mM de DHPMP (d) DH4MPMP (e)AHPMP (f)AH4MPMP.....	108
Figure V. 32 : Structures optimisée de molécules synthétisées	110
Figure V. 33 : Composition des orbitales atomiques de la molécule DHPMP	111
Figure V. 34: Composition des orbitales atomiques de la molécule AHPMP.....	113

Figure V. 35: Composition des orbitales atomiques de la molécule DH4MPMP.....	115
Figure V. 36 : Composition des orbitales atomiques de la molécule AH4MPMP.....	117
Figure V. 37:(a) La densité électronique totale cartographiée avec le potentiel électrostatique, (b) La carte de contour du potentiel électrostatique de DHPMP.	119
Figure V. 38:(a) La densité électronique totale cartographiée avec le potentiel électrostatique, (b) La carte de contour du potentiel électrostatique d'AHPMP.	120
Figure V. 39 :(a) La densité électronique totale cartographiée avec le potentiel électrostatique, (b) La carte de contour du potentiel électrostatique de DH4MPMP.....	120
Figure V. 40 :(a) La densité électronique totale cartographiée avec le potentiel électrostatique, (b) La carte de contour du potentiel électrostatique d'AH4MPMP.	121
Figure V. 41: Les configurations d'équilibre d'adsorption des molécules DHPMP et AHPMP sur la surface Fe (100) sans et avec solvant (a) vue de profil (b) vue de dessus.....	124
Figure V. 42: Les configurations d'équilibre d'adsorption des molécules DH4MPMP et AH4MPMP sur la surface Fe (100) sans et avec solvant.....	125
Figure V. 43: Distribution de l'énergie totale durant le processus d'optimisation de l'adsorption de DHPMP et AHPMP sans et avec les molécules d'H ₂ O sur la surface Fe(100).	126
Figure V. 44: Distribution de l'énergie totale durant le processus d'optimisation d'énergie de l'adsorption de DH4MPMP et AH4MPMP sur la surface Fe(100).	126
Figure V. 45 : Zone d'inhibition de la souche (<i>E. aerogenes</i>)	129
Figure V. 46 : Zone d'inhibition de la souche (<i>E. aerogenes</i>)	130
Figure V. 47: Comparaison des DZI des souches bactériennes	130
Figure v. 48: Comparaison des DZI des souches fongiques	133
Figure V. 49: Forme énantiomère de DHPMP.....	133
Figure V. 50 : Forme énantiomère d'AHPMP.	133
Figure V. 51: Forme énantiomère de DH4MPMP.	134
Figure V. 52 : Forme énantiomère d'AH4MPMP.....	134

Liste des tableaux

Tableau III. 1 : Fréquences de vibration expérimentaux et théoriques (B3LYP/ 3-21G+* et B3LYP / 6-31G (d, p) et leurs assignements la molécule DHPMP	48
Tableau III. 2 : Principales bandes d'absorption IR de la molécule AHPMP.....	51
Tableau III. 3 : Principales bandes d'absorption IR de la molécule DH4MPMP.....	56
Tableau III. 4 : Principales bandes d'absorption IR de la molécule AH4MPMP.....	60
Tableau III. 5: Points de fusion des composés synthétisés.....	63
Tableau III. 6: Solubilité des produits synthétisés dans quelques solvants.....	63
Tableau IV. 1 : Données cristallographiques et paramètres de la structure.....	65
Tableau IV. 2 : Représentation schématique de la liaison d'hydrogène.....	67
Tableau IV. 3 : Géométrie des liaisons d'hydrogène.....	68
Tableau IV.4 :Coordonnées atomiques et déplacement isotopes équivalents (Å ²).....	69
Tableau IV. 5 : Paramètres de déplacement atomique (Å ²).....	70
Tableau IV. 6 : Paramètres géométriques expérimentaux et théoriques calculés (méthode DFT B3LYP / 6-31G (d, p) et DFT B3LYP /3-21G +*) (Å, °) de DHPMP.	70
Tableau IV. 7 : Paramètres géométriques expérimentaux et calculés (méthodes DFT B3LYP / 6-31G (d, p) et B3LYP / 3-21G +*) (Å, °) de DHPMP.	71
Tableau IV. 8 : Energies et paramètres thermodynamiques calculés en utilisant B3LYP / 6-31G (d, p) et B3LYP / 3-21G (+,*) pour le dimère.....	73
Tableau V. 1 : Paramètres de corrosion de DHPMP obtenus par analyse gravimétrique.....	80
Tableau V. 2 : Energies d'activation et chaleur d'adsorption de la dissolution de l'acier XC48 dans une solution 1M d' HCl/DMF/H ₂ O sans et avec le DHPMP.....	82
Tableau V. 3: Paramètres thermodynamique la molécule DHPMP.....	82
Tableau V. 4: Paramètres de corrosion de DHPMP obtenus à partir des courbes de Tafel.	84
Tableau V. 5 : Paramètres de corrosion de la molécule DHPMP diagrammes de Nyquist.	88
Tableau V. 6: Paramètres de corrosion d'AHPMP obtenus par analyse gravimétrique.....	88
Tableau V. 7: Energies d'activation et chaleur d'adsorption de la dissolution de l'acier XC48 dans une solution 1M d'HCl/DMF/H ₂ O sans et avec l'AHPMP.....	90
Tableau V. 8 : Paramètres thermodynamiques de l'adsorption des molécules de AHPMP à la surface de l'acier XC48 en milieu acide.	90
Tableau V. 9 : Paramètres de corrosion obtenus à partir des courbes de Tafel.....	91
Tableau V. 10 : Paramètres de corrosion d'AHPMP diagrammes de Nyquist.	93
Tableau V.11:Paramètres de corrosion la molécule DH4MPMP par analyse gravimétrique... ..	93
Tableau V. 12 : Energies d'activation et chaleur d'adsorption de la dissolution de l'acier XC48 dans une solution 1M d'HCl/DMF/H ₂ O sans et avec DH4MPMP.....	95
Tableau V. 13: Paramètres thermodynamique.	95
Tableau V. 14 : Paramètres de corrosion la molécule DH4MPMP courbes de Tafel.....	96
Tableau V. 15: Paramètres de corrosion obtenus à partir des diagrammes de Nyquist.	98
Tableau V. 16 : Paramètres de corrosion d'AH4MPMP obtenus par analyse gravimétrique..	98
Tableau V. 17 : Energies d'activation et chaleur d'adsorption de la dissolution de l'acier... ..	100
Tableau V. 18 : Paramètres thermodynamique la molécule AH4MPMP	100
Tableau V. 119 : Paramètres de corrosion d'AH4MPMP courbes de Tafel.	101
Tableau V. 20 : Paramètres de corrosion la molécule AH4MPMP diagrammes de Nyquist.	102
Tableau V. 21 : Effet de la concentration sur l'efficacité inhibitrice	103
Tableau V. 22: Effet de la température sur l'efficacité inhibitrice.....	104
Tableau V.23: Effet du temps d'immersion sur la vitesse de corrosion/efficacité inhibitrice.	105
Tableau V. 24: Rugosités des surfaces de l'acier XC48 avec et sans le DHPMP.	109
Tableau V. 25: Energies de la bande électronique, réactivité chimique et paramètres calculés thermodynamiques en utilisant B3LYP / 6-31G (d, p) et B3LYP / 3-21G (+,*) DHPMP. ...	112

Tableau V. 26: Energies de la bande électronique, réactivité chimique et paramètres calculés thermodynamiques en utilisant B3LYP / 6-31G (d, p) et B3LYP / 3-21G (+,*) d'AHPMP.	113
Tableau V. 27 : Energies, réactivité chimique et paramètres calculés thermodynamiques en utilisant B3LYP / 6-31G (d, p) et B3LYP / 3-21G (+,*) de DH4MPMP.	116
Tableau V. 28 : Energies , réactivité chimique et paramètres calculés thermodynamiques en utilisant B3LYP / 6-31G (d, p) et B3LYP / 3-21G (+,*) d'AH4MPMP.	117
Tableau V. 29 : Paramètres quantiques calculées par la méthode de DFT avec la base B3LYP / 6-31G (d, p) pour les différents composés.	121
Tableau V. 30: Charges atomiques NBO calculées par la méthode de DFT avec la base B3LYP / 6-31G (d, p) de DHPMP et son acide AHPMP.	123
Tableau V. 31: Charges atomiques NBO calculées par la méthode de DFT avec la base B3LYP / 6-31G (d, p) de DH4MPMP et de son acide AH4MPMP.	123
Tableau V.32: Résultats de la simulation de la dynamique moléculaire pour les configurations d'adsorption des composés synthétisés sur l'interface Fe(100) et Fe (100)/H ₂ O.	127
Tableau V. 33: Les énergies d'interaction et de liaison entre les différents composés synthétisés et la surface du fer (100) en (Kj / mol).	127
Tableau V. 34: Liste des souches bactériennes utilisées.	128
Tableau V. 35: Diamètres des zones d'inhibition (DZI) de DHPMP et DH4MPMP.	129
Tableau V. 36: Diamètres des zones d'inhibition (DZI) des deux acides.	130
Tableau V. 37: CMI et CMB de DHPMP, DH4MPMP, AHPMP et AH4MPMP.	131
Tableau V. 38: Activité antifongique des composés synthétisés [DZI (mm)].	132
Tableau V. 39 : Pouvoirs rotatoires des composés synthétisés.	135

Liste des abréviations

AHPMP	Acide[hydroxy (phenyl) methyl] phosphonate
AH4MPMP	Acide[hydroxy (4-methoxyphenyl) methyl] phosphonate
AFM	Atomic force microscopy
B3LYP	Becke-3-paramètres-Lee-Yang-Parr
°C	Degré Celsius
CCM	Chromatographie sur couche mince
CDCl ₃	Chloroforme deutéré
C _{dc}	Capacité de la double couche
CHCl ₃	Chloroforme
CH ₂ Cl ₂	Dichlorométhane
CMB	Concentration minimale bactéricide
CMI	Concentration minimale inhibitrice
d	Doublet
DFT	DensityFunctionalTheory
DMF	Diméthylformamide
DHPMP	Diethyl[hydroxy (phenyl) methyl] phosphonate
DH4MPMP	Diéthyl[hydroxy (4-methoxyphenyl) methyl] phosphonate
DMSO	Diméthylsulfoxyde
DO	Densité optique
Et	Ethyle
EtOH	Ethanol
f _{max}	Fréquence maximale
FT-IR	Infra rouge à transformer de Fourier
g	Grammes
h	heure
HCl	Acide chlorhydrique
HOMO	Acronyme de Highest Occupied Molecular Orbital
Hz	Hertz
J	Constante de couplage
K	Kelvin
KOH	Hydroxyde de potassium
LUMO	Acronyme de LowestUnoccupiedMolecular Orbital
m	Multiplet
Me	Méthyle
MEB	Microscope électronique à balayage
MeOD	Méthanol deutéré
MeOH	Methanol
MHz	Mégahertz
min	Minute
ml	Millilitre
M	Masse molaire
mM	Millimole
mol	Mole
Na ₂ SO ₄	Sulfate de sodium
NEt ₃	Triéthylamine
ppm	Partie par million

RMN	Résonnance magnétique nucléaire
R_{tc}	Résistance de transfert de charge
s	Singulet
SDM	Simulation de la dynamique moléculaire
SIE	Spectroscopie d'impédance électrochimique
SXRD	Silicon X-tal Reflective Display
t	Triplet
THF	Tétrahydrofurane
UV-Vis	Ultra-violet visible
δ	Déplacement chimique

PROBLEMATIQUE

Le travail qui m'a été proposé pour l'élaboration de la présente thèse, au laboratoire d'Electrochimie des Matériaux Moléculaires et des complexes (LEMMC), est la *Synthèse de nouveaux dérivés de phosphonates à base de Bis [trichlorophenyl et (chloro-2-(pentyl oxy carbonyl)] oxalates : Application dans la protection de l'environnement.*

Vue l'indisponibilité de la molécule bis (chloro-2-(pentyl oxy carbonyl)] oxalates et les difficultés rencontrées pour l'obtention du bis (trichlorophenyl) oxalates à cause des complications d'importations des produits chimiques. Après acquisition de ce produit, plusieurs tests de solubilité ont été effectués sur cette molécule, nous avons observé aucune solubilité dans différents solvants organiques sauf dans l'acétone, malheureusement ce dernier interagit avec la molécule, pour cette raison ce solvant ne peut être utilisé. La molécule est peu soluble dans le toluène.

Au cours de mon stage au laboratoire Hubert Curien Strasbourg, nous avons réalisé des synthèses sans solvant, les résultats obtenus ont montré un mélange réactionnel difficilement séparable, plusieurs colonnes ont été réalisées pour obtenir un ester (E1), son hydrolyse a donné un acide (A1).

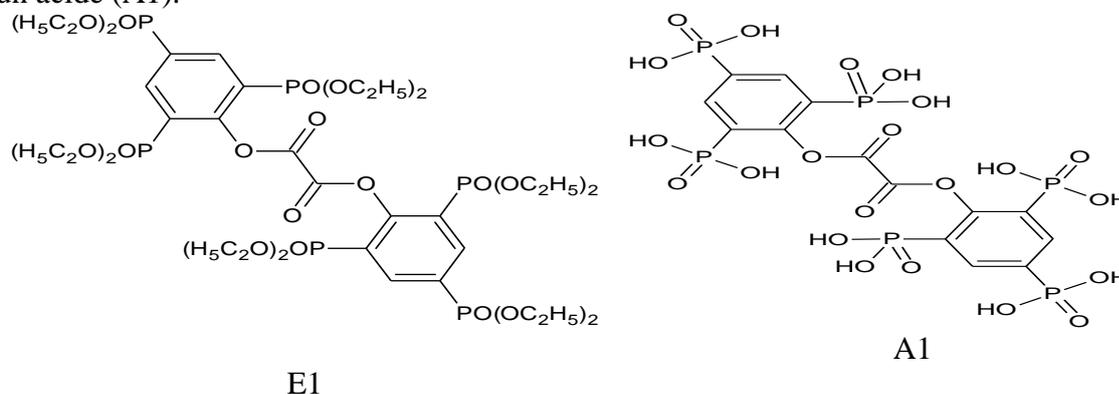


Schéma : Structure chimique de l'ester E1 et l'acide A1.

En 2010 nous avons demandé l'ajustement du thème : *Synthèse de nouveaux dérivés de phosphonates à base de chloro et amino-oxalates : Applications biologiques dans la protection de l'environnement.* Aucun changement n'a été introduit sur le plan de travail prévu au départ seulement l'introduction des amino-oxalates pour élargir le domaine d'application. En fin le budget du laboratoire ne permet pas l'achat de ces produits.

Les derniers travaux ont aboutis à des esters α -hydroxyphosphonates, qui ont subi une hydrolyse pour donner des acides originaux et qui présentent des applications intéressantes notamment dans l'optique, la corrosion et la biologie. Les deux esters ont subi une croissance pour devenir des mono cristaux par la méthode d'évaporation lente de solvant.

L'un des deux esters a fait l'objet d'une publication dans le « *Journal of Molecular Structure* ». C'est pour cette raison que nous avons modifié le titre proposé dernièrement à : *Synthèse, Propriétés spectrales, Efficacité inhibitrice de corrosion et Activité biologique d'une série d' α -Hydroxyphosphonates: Étude Expérimentale et Théorique.*

Introduction

Générale

Introduction générale

Les α -hydroxyphosphonates ainsi que les acides α -hydroxyphosphoniques ont attiré l'attention des organiciens ces dernières années principalement en raison de leurs activités biologiques importantes telles que les antibactériens [1], les antiviraux, les anticancéreux, les inhibiteurs de la rénine, la protéase du VIH et les propriétés des inhibiteurs d'enzymes [2].

Ils sont utilisés en agriculture (comme fertilisants) [3], en industrie (comme agents détartrants, anticorrosifs, ou adoucisseurs d'eau) [4] et peuvent être utilisés comme herbicides ou insecticides [5]. Ils servent également comme de précurseurs utiles dans la synthèse d'autres phosphonates biologiquement importants comme α -amino [6], α -keto [7], α -diketo[8], α -halo[9] ainsi que les α -acétoxy phosphonates [10].

Les α -hydroxyphosphonates et leurs acides correspondants trouvent leurs applications en optique, le premier composé de phosphore a été résolu en isomères optiques dès 1911 par Meisenheimer et Lichtenstadt [11].

La corrosion n'est pas seulement une source de gaspillage de matières premières et d'énergie, elle peut aussi provoquer des accidents aux conséquences graves et contribuer à la pollution de l'environnement.

Afin de ralentir ou de prévenir les phénomènes de corrosion dus au contact permanent d'un matériau avec une solution acide on peut recourir à l'utilisation d'un inhibiteur de corrosion au sein de l'électrolyte qui peut fonctionner en formant un complexe avec les ions métalliques ou bien en s'adsorbant à la surface du matériau [12].

Dans ce contexte, l'objectif de ce travail vise d'une part à la synthèse de deux familles d' α -hydroxyphosphonates, de leurs acides correspondants et leurs applications dans l'inhibition de la corrosion. D'autre part l'étude théorique vient pour compléter notre étude.

Le premier chapitre, est consacré à une étude bibliographique sur les α -hydroxyphosphonates et leurs différentes méthodes de synthèse.

Le second chapitre décrit les analyses et les méthodes expérimentales.

Le troisième chapitre traite la synthèse et la caractérisation de deux familles d' α -hydroxyphosphonates et de leurs acides correspondants, en utilisant la réaction de Pudovik et avec un acide de Lewis comme catalyseur.

Le quatrième chapitre regroupe les données cristallographiques, les paramètres structuraux et les détails d'affinement structural.

Le dernier chapitre comporte les résultats expérimentaux obtenus dans l'étude de l'efficacité inhibitrice des molécules synthétisées et les calculs de chimie quantique et des simulations de la dynamique moléculaire.

Nous terminons notre thèse par une conclusion générale qui résumera l'ensemble des résultats obtenus et proposera quelques perspectives.

Références

- [1] T. Venkatachalam, K. Samaeml, F. M. Uekum, *Bioorg. Med. Chem.*, 13 (2005) 1703.
- [2] R.U. Pokalwar, R.V. Hangarge, P.V. Maske, M.S. Shingare, *Arkivoc*, xi (2006) 196.
- [3] D. A. Richard, *J. Plant. Nutr.*, 23 (2000) 161.
- [4] G. Iliu, P. Sfirloaga, S. Iliescu, *J. Mater. Sci.*, 44 (2009) 6437.
- [5] K. Moonen, I. Laureyn, C.V. Stevens, *Chem. Rev.*, 104 (2004) 6177-6215.
- [6] B. Kaboudin, *Tetrahedron Lett.*, 44 (2003) 1051.
- [7] H. Firouzabadi, N. Iranpoor, S. Sobhani, *Tetrahedron Lett.*, 43 (2002) 477.
- [8] G.A. Olah, A.J. Wu, *Org. Chem.*, 56 (1991) 902.
- [9] F. Eymery, B. Lorga, P. Savignac, *Tetrahedron*, 55 (1999) 2671.
- [10] H. Firouzabadi, N. Iranpoor, S. Sobhani, Z. Amoozgar., *Synthesis*, 11 (2004) 1771.
- [11] J. Meisenheimer, L. Lichtenstadt., *Ber.*, 44 (1911) 356.
- [12] L. Xwrningli, L. Li. Tang, *G. MU, Corro. sci.*, (2006) 388-396.

Chapitre I

Synthèse Bibliographique

Chapitre I

Synthèse Bibliographique

I.1. Histoire du phosphore

Bien que la découverte du phosphore remonte probablement au XII^e siècle, à la cour du roi Henri II, un verrier allemand nommé Hennig Brand le découvre en 1669 alors qu'il cherchait la célèbre pierre philosophale [1-4]. Après avoir abandonné sa profession pour l'alchimie, il est convaincu que cette pierre pourrait être découverte par la distillation de l'urine putréfiée à une très haute température, mais seulement a obtenu une substance blanche, cireuse, rougeoyante actuellement connu par le phosphore [2].

Environ 70 ans plus tard, Andreas Sigismund Marggraf a trouvé le matériau luminescent et combustible dans les graines de plantes et a conclu que les humains obtiennent du phosphore à partir de matériel végétal comestible et par la suite excrété par le corps dans l'urine. Les progrès de la science validaient plus tard cette conclusion et prouvaient que le phosphore est un élément essentiel de la vie et qu'il se trouve dans une multitude d'organes, d'os et tout le processus biologique [2].

Au XVIII^e siècle, l'utilisation du phosphore a augmenté de façon importante. La variété des applications comprenait des allumettes, des poisons et des traitements médicaux pour l'épilepsie, la mélancolie et les crampes [1-3]. Ce n'est que dans les années 1770 que Scheele [1], trouva que c'était essentiel pour les os.

De grands progrès dans la production de phosphore élémentaire et l'élucidation structurale des composés phosphorés ont commencé au XIX^e siècle lorsque des composés tels que les ortho-phosphates, le pyrophosphate, le méta-phosphate, les alkyl-phosphonates et la phosphine sont devenus connus [1].

Le phosphore est maintenant utilisé dans un grand nombre d'applications industrielles tels que les détergents, les feux d'artifice, les insecticides, aussi comme agent de séchage, et dans les poisons de rats [5]. Il est encore plus couramment utilisé dans les intermédiaires pour l'essence, les additifs, les alliages, les tensioactifs, les pesticides et l'industrie pharmaceutique [1,5].

C'est jusqu'aux années 1930 que les trois Allotropes majeurs de l'élément non métallique, du phosphore ont été reconnus : blanc, rouge et noir (Figure I.1) [6]. Le phosphore

blanc, qui se déclenche spontanément dans l'air, est la forme la plus réactif et la plus utilisée dans l'industrie pharmaceutique, et aussi il est le plus toxique [1,5]. Bien qu'il possède une géométrie tétraédrique, il est presque toujours considéré comme le sel inorganique de l'acide phosphorique (Figure I.1). Presque tous les autres composés du phosphore peuvent être fabriqués directement ou indirectement à partir de phosphore blanc. D'abord découvert par Von Schrötter en 1847, la variété rouge est moins réactive en raison de la structure polymérique de la chaîne des composés P_4 , et elle peut être produite en chauffant le phosphore blanc dans une atmosphère inerte. Le phosphore noir, non reconnu jusqu'en 1914 par Bridgman, est thermodynamiquement le plus stable, ressemble au graphite, et est produit en soumettant le phosphore blanc à une grande pression [12, 17]. On le trouve naturellement dans trois configurations géométriques, rhomboédriques, cubiques et ortho-rhomboédriques.

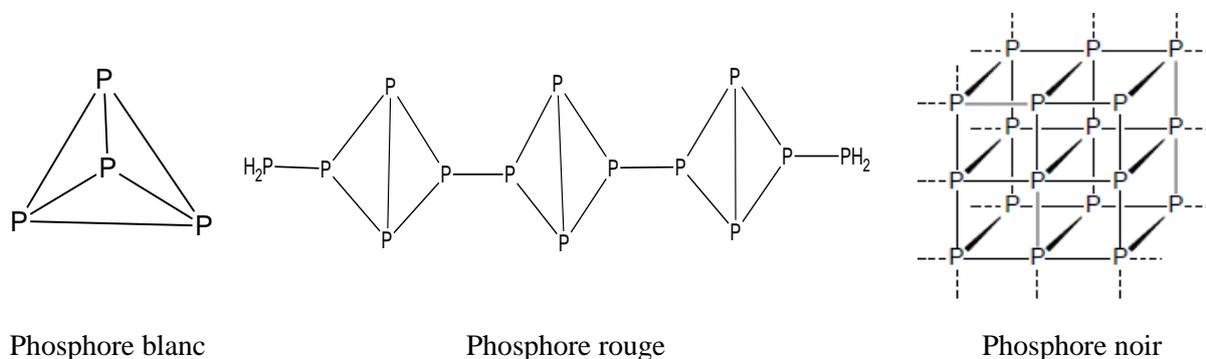


Figure I. 1 : Allotropes de phosphore.

Le phosphore peut former une variété de liaisons covalentes et forme ainsi une diversité de produits, incluant des sels organiques (des sels de phosphates de sodium, d'ammonium et de calcium), des complexes de métaux de transition, et peut donner des composés organophosphorés de grande importance. Qui servent dans des processus biologiques importants [19]. En rompant la règle de l'octet et en élargissant sa répartition électronique pour inclure les orbitales d, elle peut aller dans l'état d'oxydation de +3 à +5, on le trouve en tant que tri- ou des espèces pentavalentes dans la nature [20]. Il possède une affinité élevée pour l'oxygène observée dans la plupart des composés de phosphore naturels [21]. En outre, les composés du phosphore peuvent avoir une nature diphyllique, agissant à la fois nucléophile et électrophile à différents stades dans le même mécanisme de réaction [22]. Bien que communément comparé à l'azote, son orbitale d lui permet d'avoir une plus grande polarisation [23] et une diminution de l'électronégativité qui la rapproche davantage de la chimie de l'arsenic.

I.2. Synthèse des composés carbone-phosphore

I.2.1. Introduction

On trouve le phosphore dans toutes les cellules vivantes mais certains scientifiques doutent que sa forme la plus commune, le phosphate, ait pu contribuer à la création de la vie car elle est insoluble dans l'eau. Les phosphonates, en revanche, sont solubles dans l'eau et plus réactifs. Toutefois, sur terre, les phosphonates n'existent que sous forme de produits biologiques, par exemple dans le métabolisme de certaine créature marine. Les chimistes vont essayer de reproduire ces phosphonates en laboratoire [24].

L'intérêt pour la préparation des composés organophosphorés s'est poursuivi pour se développer au cours des dernières années. Ceci est un résultat direct du développement des applications des composés du phosphore dans de nombreuses procédures de synthèse, ainsi qu'une compréhension du rôle de l'élément dans les systèmes biologiques.

I.2.2. Nomenclature des composés C-P

Très souvent, nous trouvons une nomenclature non systématique utilisée dans la littérature traitant des composés organophosphorés. Il en résulte une confusion inutile, car la nomenclature systématique est facile à utiliser et à comprendre. La nomenclature basée sur l'état d'oxydation du centre de phosphore élimine la confusion et contribue à promouvoir la compréhension de la chimie. La figure I.2 montre des structures pour les composés de phosphore tricoordonnés avec leurs noms.

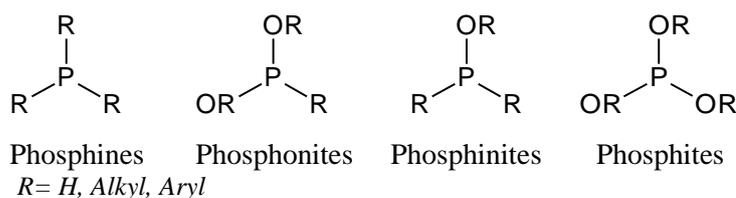


Figure I. 2 : Nomenclature des composés du phosphore tri-substitués.

Les phosphines et leurs dérivés sont parmi les composés organiques du phosphore tri-substitués les plus importants dans la chimie de synthèse des organophosphorés. Le doublet d'électrons libres sur l'atome de phosphore offre à ces molécules une potentialité de réaction importante qui se manifeste par le caractère basique ou nucléophile de ces produits. A titre de comparaison, les phosphines sont plus nucléophiles que les amines correspondantes car l'atome de phosphore est plus électropositif que l'azote. Ces caractéristiques permettent aux

phosphines de former des sels de phosphonium [25]. Les phosphines s'oxydent facilement sous l'action de l'oxygène et peuvent réagir aussi suivant des mécanismes radicalaires et de substitution en tant qu'électrophile quand l'atome de phosphore porte des substituant électronégatifs.

Le phosphore est apte à former aussi des composés pentavalents en s'entourant de dix électrons dans sa couche externe et en utilisant ses orbitales 3 d vacantes. La figure I.3 montre des structures pour les composés de phosphore tétra-coordonnés avec leurs noms.

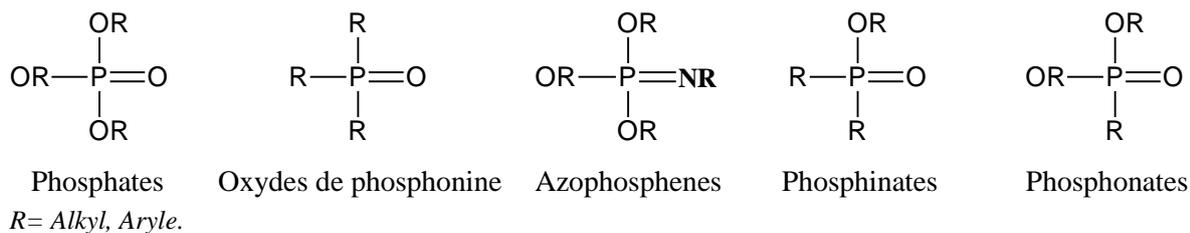


Figure I. 3: Nomenclature des composés du phosphore tetrasubstitués.

Dans un nombre important des composés de cette famille, le phosphore est lié par quatre liaisons : trois simples et une double ; c'est le cas de alkyl-idènephosphoranes $\text{R}_3\text{P}=\text{CH}-\text{R}'$ et des acides phosphoriques, phosphonique et phosphinique, des oxydes de phosphines et leurs dérivés.

Les composés organiques du phosphore pentavalents s'impliquent dans divers réactions, comme : la condensation, l'alkylation, l'hydrolyse etc.... [26].

I.2.3. Formation de liaison C-P

Le transfert d'un groupe phospho $(\text{RO})_2\text{P}=\text{O}$ entre des sites chimiques conduit généralement à la formation de la liaison P-O ou à la formation de la liaison P-C, la première liaison est appelée phosphorylation et la deuxième est nommée phosphonylation dont le produit est un phosphonate (figure I.4).

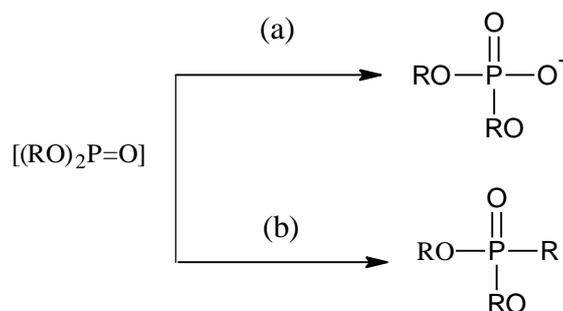
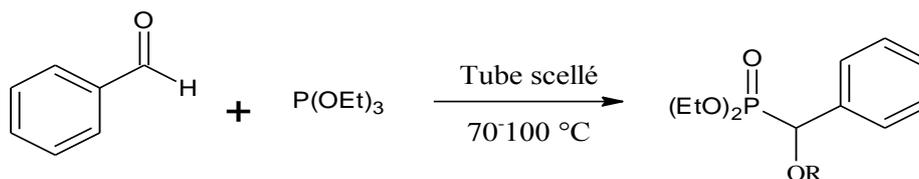


Figure I. 4 : (a) phosphorylation (b) phosphonylation.

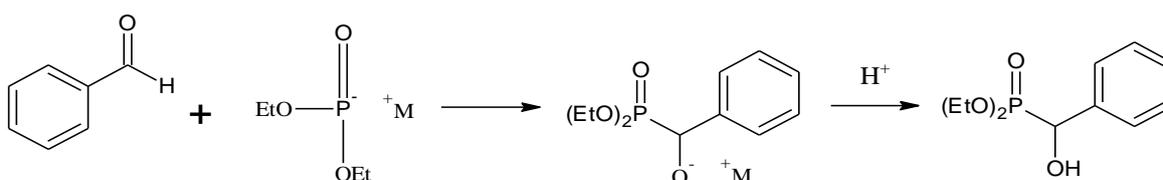
La réaction de Michaelis-Arbuzov est la réaction la plus couramment employée pour la synthèse des phosphonates, mais il existe d'autres réactions comme celle d'Abramov, de Pudovik et de Michaelis-Becker (figures I.5) [27]. Les procédures Abramov et Pudovik fournissent des α -hydroxyphosphonates du tri ou di-alkyl phosphites et un aldéhyde ou une cétone. Alors que la réaction d'Abramov utilise le triester de phosphite, la réaction de Pudovik implique l'attaque d'un phosphore anionique suivie d'une neutralisation. Contrairement aux procédés mentionnés précédemment, la réaction de Michaelis-Becker est une substitution nucléophile de base sur un halogénure d'alkyle par un réactif anionique de phosphore, produisant finalement un phosphonate d'alkyle.



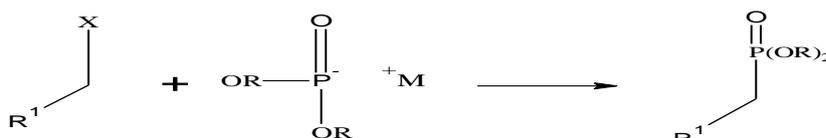
Réaction de Michaelis-Arbuzov



Réaction d'Abramov



Réaction de Pudovik



Réaction de Michaelis-Becker

Figure I. 5 : Méthodes de synthèse des phosphonates.

À l'heure actuelle, les phosphonates comprennent de nombreuses sous-classes telles que, les α -aminophosphonates et les α -hydroxyphosphonates.

Les α -hydroxyphosphonates ainsi que leurs acides correspondant ont attiré l'attention des organiciens au cours des dernières années principalement en raison de leurs activités biologiques importantes, telles que l'activité antibactérienne, antivirale, anticancéreuse, rénine inhibitrice, protéase du VIH et propriétés inhibitrices enzymatiques. Nous développons ici quelques synthèses antérieures décrites dans la littérature sur les α -hydroxyphosphonates.

I.3. Synthèses des α -hydroxyphosphonates

Les α -hydroxyphosphonates sont des phosphonates où l'un des atomes α -carbone lié au phosphore est substitué par le groupement hydroxyle. Ils ont attiré l'attention d'un grand nombre de scientifique en raison de leurs activités biologiques notamment le domaine médical [28].

I.3.1. Synthèses des esters α -hydroxyphosphonates

Kumar et al [29] ont synthétisé une famille des α -hydroxyphosphonates par broyage d'un mélange d'une variété d'aldéhydes et di-éthyle phosphite sans solvant à température ambiante en utilisant la pipérazine comme catalyseur.

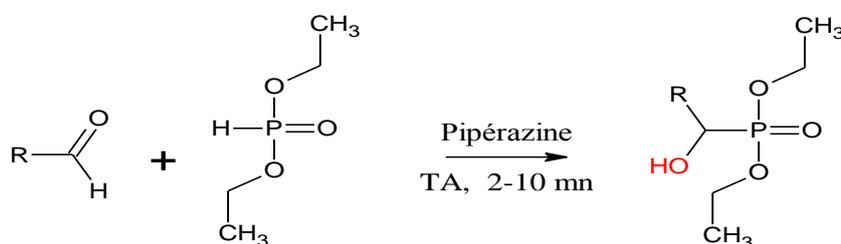


Figure I. 6 : Synthèse d' α -hydroxyphosphonates catalysé par la pipérazine.

Kafarski et al [30] ont utilisé des bactéries et des champignons pour la préparation des α -hydroxyphosphonates, le tri-acyle glycérol lipases constitue le groupe le plus important des biocatalyseurs.

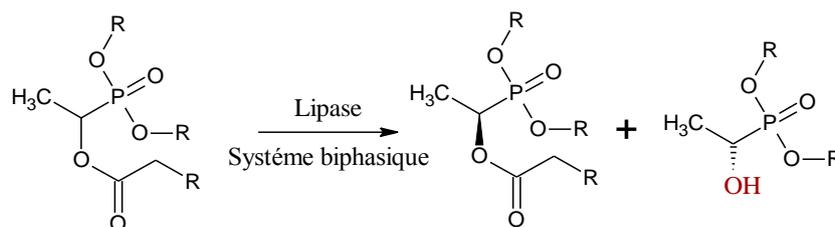


Figure I. 7 : Synthèse d' α -hydroxyphosphonate catalysé par un biocatalyseur.

Wynberg et al [31] quant à eux ont synthétisé des α -hydroxyphosphonates en réagissant l'O-Nitro benzaldéhyde avec les di-alkyl phosphonates en présence de la quinine avec d'excellents rendements.

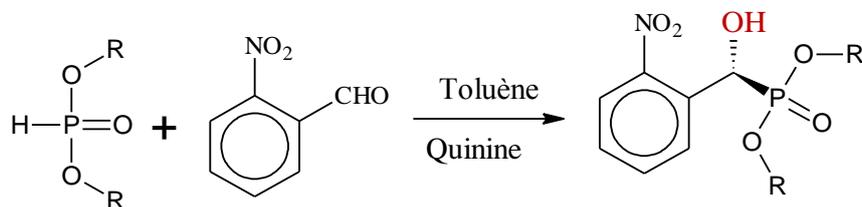


Figure I. 8 : Synthèse d' α -hydroxyphosphonates catalysé par la quinine.

Groaning et al [32] ont utilisé $\text{Ti}(\text{O}i\text{-Pr})_4$ comme catalyseur pour synthétiser l'hydroxyphosphonate allylique et les énantiomères sont facilement séparés par HPLC.

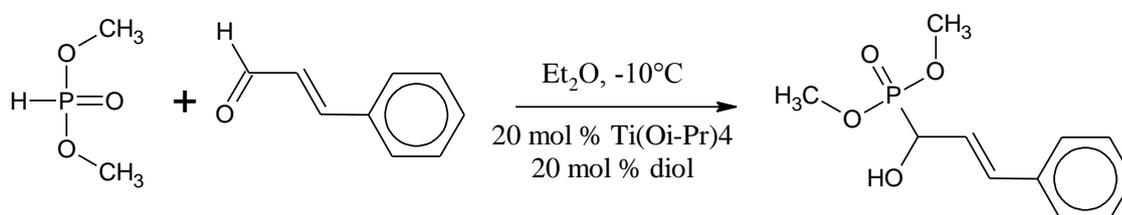


Figure I. 9 : Synthèse d' α -hydroxyphosphonates catalysé par $\text{Ti}(\text{O}i\text{-Pr})_4$.

Zhou et al [33] ont introduit des amides de métaux de terre rares avec des ligands pyrrolyl-amido liés au méthylène en tant que catalyseurs pour les hydrophosphonylations d'aldéhydes et de cétones non activées.

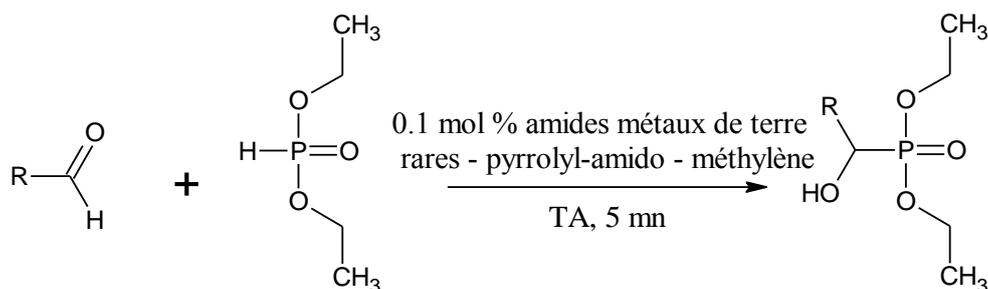


Figure I. 10 : Synthèse d' α -hydroxyphosphonates catalysé par des amides des métaux de terre rares avec des ligands pyrrolyl-amido liés au méthylène.

Mitragotri et al [34] rapportent ici l'utilisation du phosphate de potassium comme catalyseur dans l'hydro phosphonylation des aldéhydes. Il est à noter que, en dehors de sa basicité remarquable, le choix du phosphate de potassium comme catalyseur était principalement concerné par sa capacité de coordination, une réaction modèle a été effectuée sans solvant entre le benzaldéhyde et le di-éthylphosphite (1 eq. chacun) en utilisant du

phosphate de potassium (20 % molaire) en tant que catalyseur. La réaction générale est décrite comme suite :

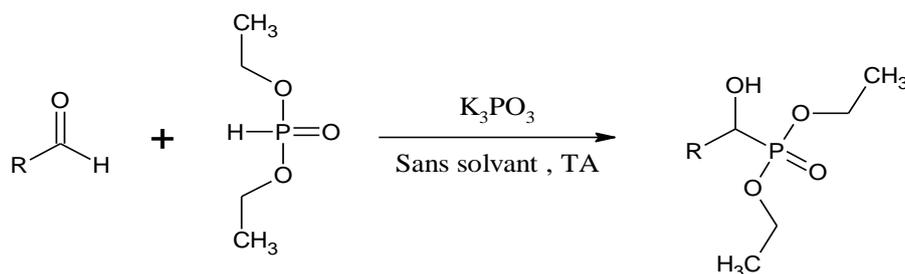


Figure I. 11 : Synthèse d' α -hydroxyphosphonates catalysé par du phosphate de potassium.

Texier-Boullet et al [35] ont montré que les α -hydroxyphosphonates sont facilement obtenus à partir de cétones non activées et di-alkyl phosphites en les adsorbant ensemble sur un hybride α -alumine-potassium dans un mélange de fluorure.

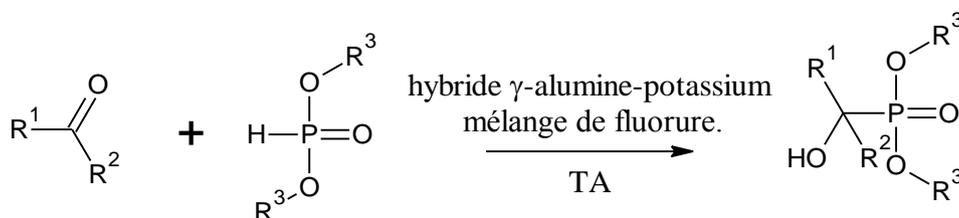


Figure I. 12 : Synthèse d' α -hydroxyphosphonates catalysé par hybride α -alumine-potassium mélange de fluorure.

Vahdat et al [36] ont développé une nouvelle procédure pour la synthèse d' α -hydroxyphosphonates. En présence d'une quantité catalytique d'acide oxalique (10 % en moles), le tri-méthyle phosphite réagit avec des aldéhydes pour donner les résultats correspondants avec un bon rendement.

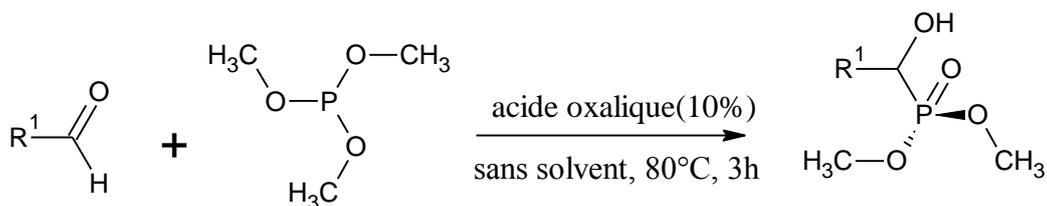


Figure I. 13 : Synthèse d' α -hydroxyphosphonates catalysé par l'acide oxalique

Heydari et al [37] ont développé un nouveau protocole pour la synthèse d' α -hydroxyphosphonates à l'aide de chlorhydrate de guanidine (5 % en moles) comme catalyseur. La méthode est efficace pour une variété d'aldéhydes aliphatiques et aromatiques, elle fournit le produit avec de bons rendements.

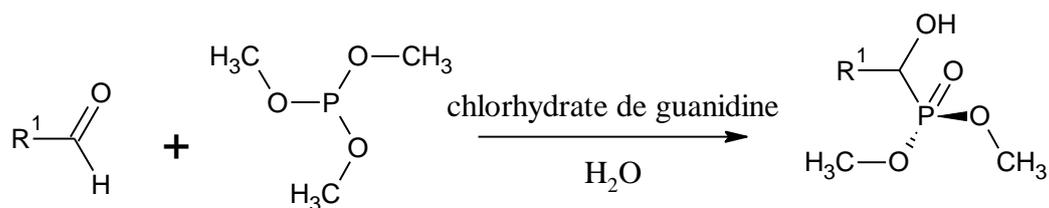


Figure I. 14 : Synthèse d' α -hydroxyphosphonates catalysé par le chlorhydrate de guanidine

Shinde et al [38] ont utilisé un nouveau catalyseur qui est l'acide campho sulfonique, en combinaison avec la technique d'ultra-son pour synthétiser les α -hydroxyphosphonates.

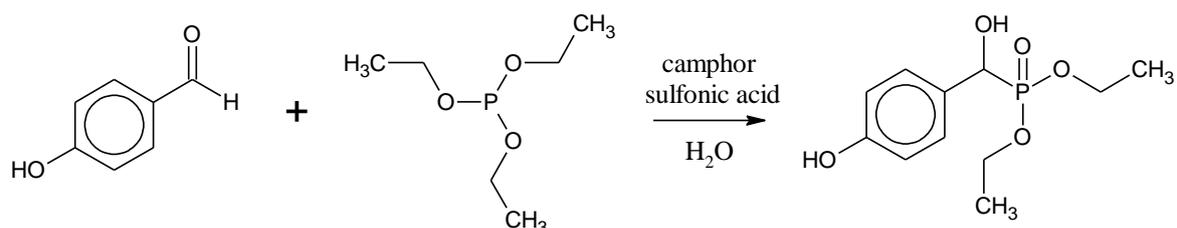


Figure I. 15 : Synthèse d' α -hydroxyphosphonates catalysé par l'acide camphorsulfonique.

Nagarapu et al [39] ont développé une méthode simple, efficace, écologique et rentable de synthèse des α -hydroxyphosphonate par une réaction avec un tri-alkyle phosphites en utilisant du polyéthylène glycol non toxique (PEG-400) avec des rendements excellents.

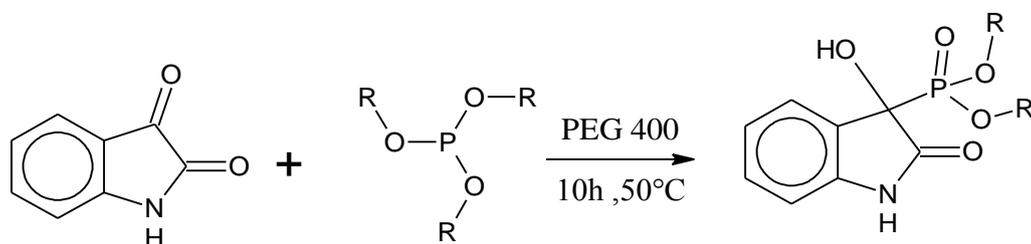


Figure I. 16 : Synthèse d' α -hydroxyphosphonates catalysé par le PEG 400.

Patil et al [40] ont développé une approche distincte pour la synthèse à haut rendement des α -hydroxyphosphonates à l'aide de divers catalyseurs et solvants.

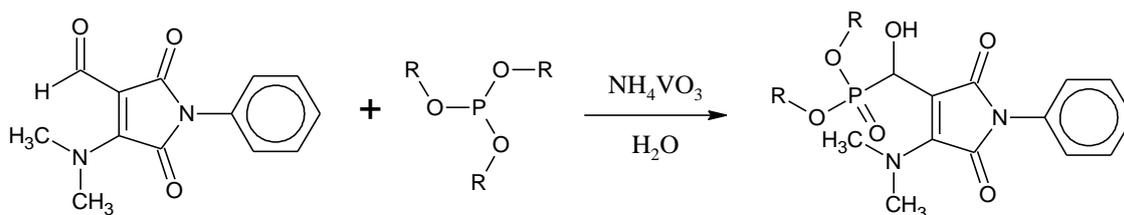


Figure I. 17 : Synthèse d' α -hydroxyphosphonates catalysé par NH_4VO_3 .

Qing Li et al [41] ont développé une hydrogénation asymétrique catalysée par Rh avec des α -cétophosponates difficilement réactives.

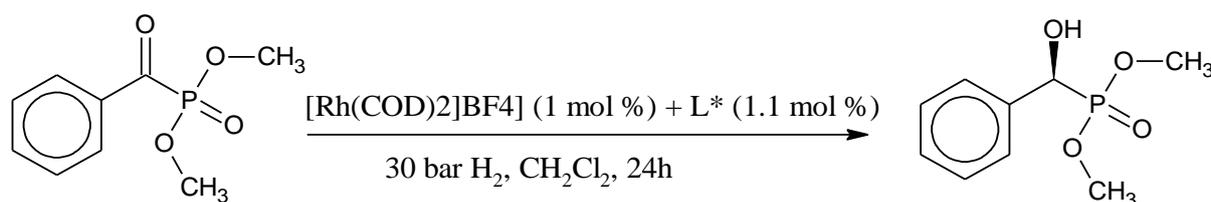


Figure I. 18 : Synthèse d' α -hydroxyphosponates catalysé par Rh.

Azizi et al [42] par addition d'aldéhyde, à un excès de tri-alkyle phosphite et de TMSCl dans un concentré de solution étherée de perchlorate de lithium, ont formé des α -hydroxyphosponate de sodium en quelques minutes à température ambiante avec un traitement facile et sans sous-produits.

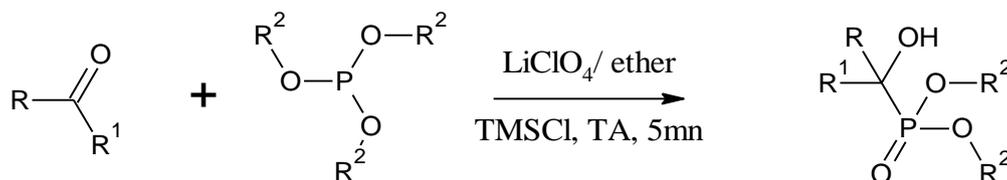


Figure I. 19 : Synthèse d' α -hydroxyphosponate catalysé par LiClO₄/éther.

Sonar et al [43] ont utilisé une méthode simple, efficace et rapide pour la synthèse des α -hydroxyphosponates catalysés par le méta vanadate d'ammonium.

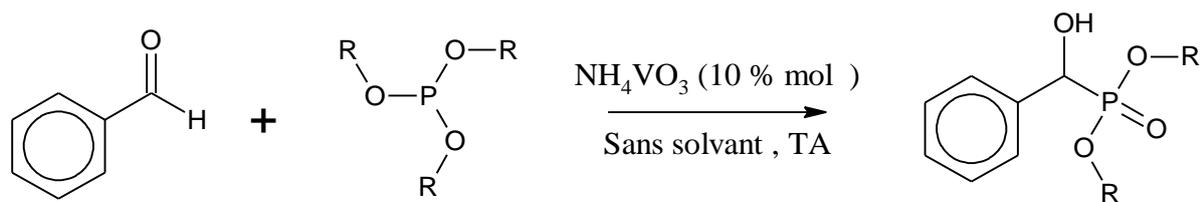


Figure I. 20 : synthèse d' α -hydroxyphosponates catalysée par méta-vanadate d'ammonium.

Abell et al [44] ont synthétisé les α -hydroxyphosponates et les α -aminophosponates avec un grand rendement en utilisant des catalyseurs de faible coût et un temps court de réaction.

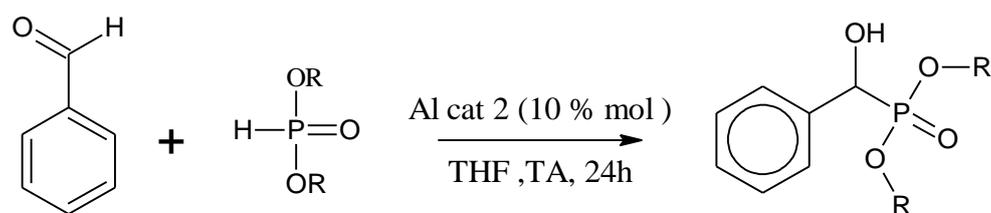


Figure I. 21 : Synthèse d' α -hydroxyphosphonates catalysé par Al.

Consiglio et al [45] ont participé à la préparation d'une grande variété de composés α -hydroxyphosphonate, le tri-alkyle phosphite est ajouté en quantité équimolaire à température ambiante et sous la pression de gaz HCl, et l'aldéhyde dissous dans le dioxane anhydre. La réaction est assez exothermique et le refroidissement est souvent nécessaire. Un temps de quelques minutes de réaction est suffisant pour assurer des rendements presque quantitatifs, les produits de réaction sont facilement isolés sous la forme d'un solide pur blanc. La réaction fonctionne d'une façon excellente avec tous les aldéhydes aliphatiques, aromatiques et hétéro aromatiques.

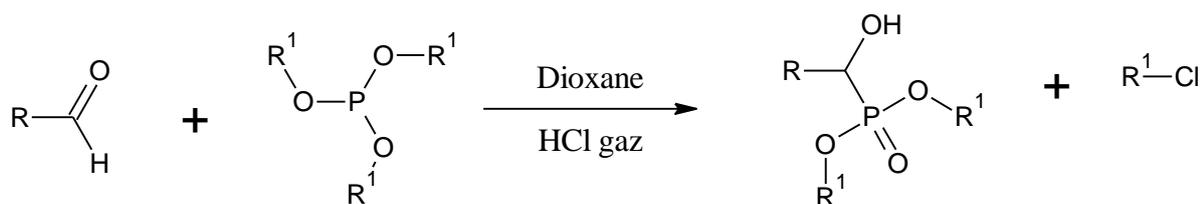


Figure I. 22 : Synthèse d' α -hydroxyphosphonates catalysé par le dioxane.

I.3.2. Synthèses des acides α -hydroxyphosphonates

AOUN [46] a développé une nouvelle méthode de synthèse de dérivés acides hydroxy-bis-phosphoniques ciblant le système osseux, à potentialité anti-inflammatoire en utilisant des acides carboxyliques aromatique / aliphatique.

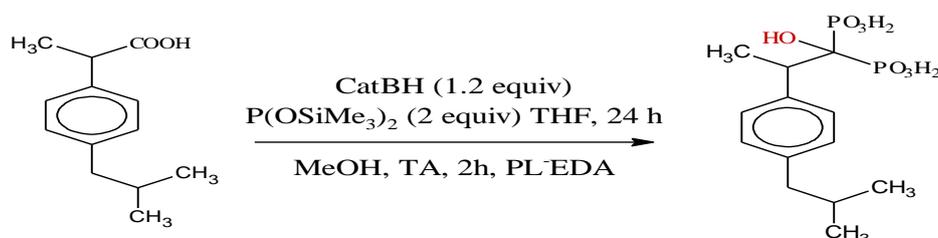


Figure I. 23 : Synthèse des acides α -hydroxyphosphonates catalysé par CatBH - $P(OSiMe_3)_2$.

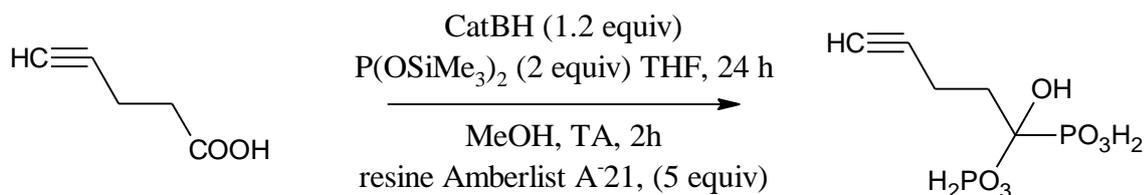


Figure I. 24 : Synthèse des acides α -hydroxyphosphonates catalysé par CatBH - $P(OSiMe_3)_2$ plus la résine Amberlist.

Les acides hydroxyphosphonates chiraux et non racémiques ont été préparés par D. Skropeta et al [47] dans un excès énantiomérique élevé (96 à 98%), par hydroxylation stéréosélective à médiation par l'oxaziridine de di-allyle benzylphosphonates.

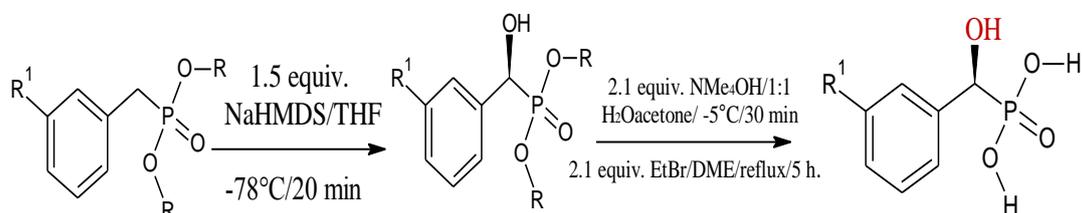


Figure I. 25 : Synthèse des acides α -hydroxyphosphonates catalysé par NaHMDS/THF.

Olszewski et al [48] ont présenté une synthèse diastéréosélective de nouveaux dérivés acides α -hydroxyphosphoniques par addition de la 2-azanorbornene aldéhyde à des dialkylphosphites afin d'obtenir des esters α -hydroxydialkylphosphoniques, suivi par l'hydrolyse des esters obtenus pour produire les acides α -hydroxyphosphoniques désirés.

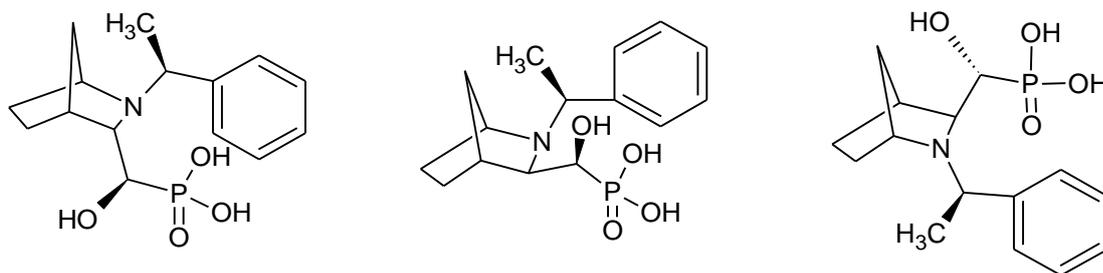


Figure I. 26 : Les acides α -hydroxyphosphoniques.

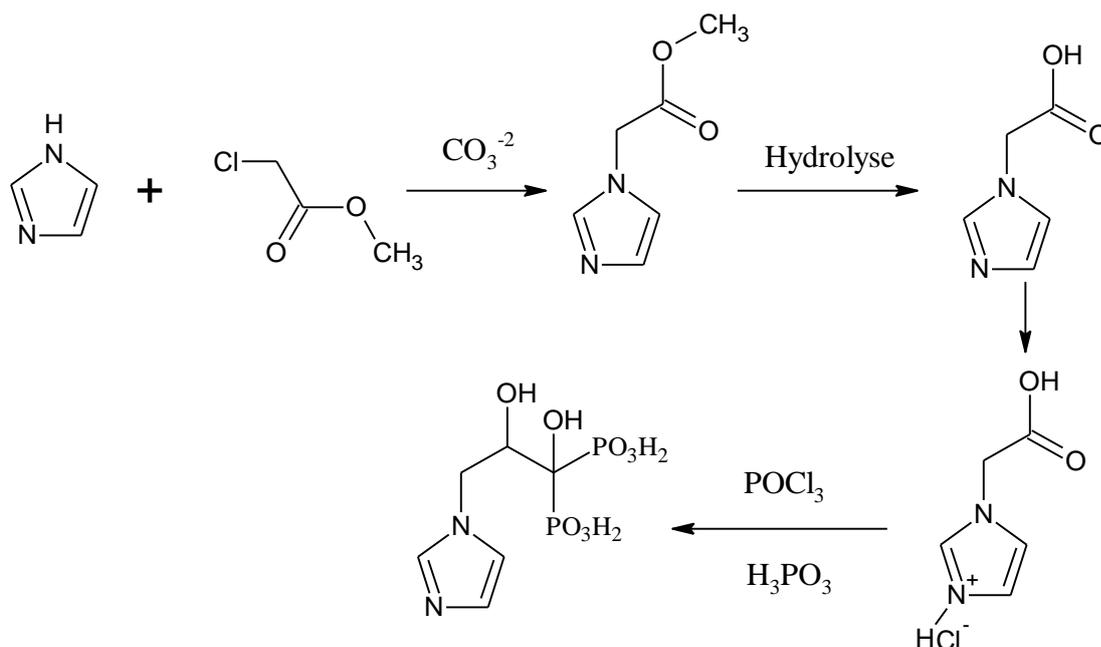


Figure I. 27: Synthèse d'acides α -hydroxyphosphonique catalysé par CO_3^{2-}

I.4. Applications des phosphonates

Les phosphonates ont trouvé un large domaine d'applications dans l'industrie, de l'agriculture, la corrosion, l'environnement et la chimie des médicaments [49-51]. Nous présentons quelques domaines d'applications ainsi que les travaux antérieurs cités dans la littérature.

I.4.1. Application des phosphonates dans la biologie

Les composés de phosphore pentavalent sont largement utilisés comme composés biologiquement actifs. Le sondage dans la littérature révèle que les phosphonates montrent un large domaine d'activités antifongique et insecticide [52, 53].

Les phosphonates ayant les fonctions hydroxyle, amine, aussi les phosphonates α -substitués trouvent une bonne application dans les processus biologiques puisqu'ils sont considérés comme des analogues structuraux de l' α -acides aminés et ils agissent comme des agents neuroactifs inhibiteurs d'enzymes, antagonistes de la protéase du VIH et inhibiteurs de la collagénase [54].

Hellal et *al* [55] 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 et quatre types de bactéries à Gram négatif.

Pokalwar et al [56] ont synthétisé les α -Hydroxyphosphonates dérivés de 2-chloroquinoléine-3-carbaldéhyde par la réaction d'Abramov modifié. Les composés α -hydroxyphosphonate et α -acétyloxyphosphonate ont été criblés pour des Activités antibactériennes, ces derniers ont montré une activité comparative à celle des Streptomycine standard.

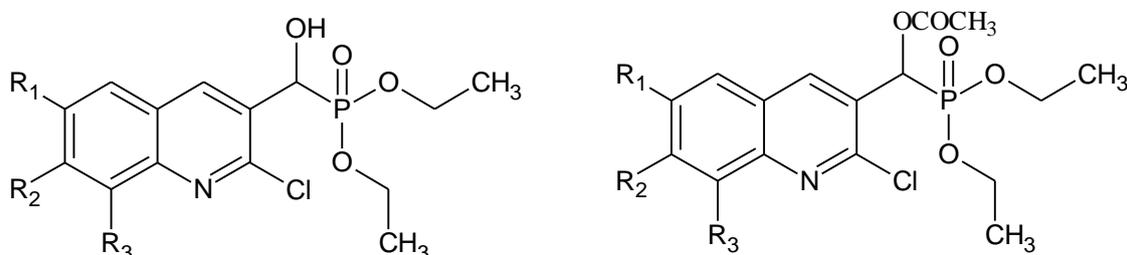


Figure I. 28 : α - hydroxyphosphonate et α -acétyloxyphosphonate utilisé par Pokalwar et al.

Maddina et al ont adopté un protocole simple et efficace pour la synthèse de nouveaux dérivés d' α -aminophosphonates contenant un fragment de pyrazine tel que le diéthylphényle (pyrazin-2-yl-amino) méthylphosphonates suivant la réaction de Kabachnik-Fields. Les composés nouvellement synthétisés ont été choisis pour leur activité antibactérienne in vitro et une activité antifongique.

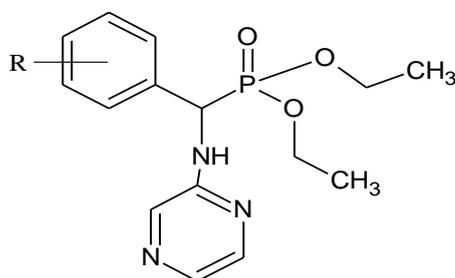


Figure I. 29: α - aminophosphonate utilisé par Maddina et al.

Snack et al [57] ont parlé des acides phosphoniques liés à une pyridine comme des classes importantes de composés ayant un potentiel biologique.

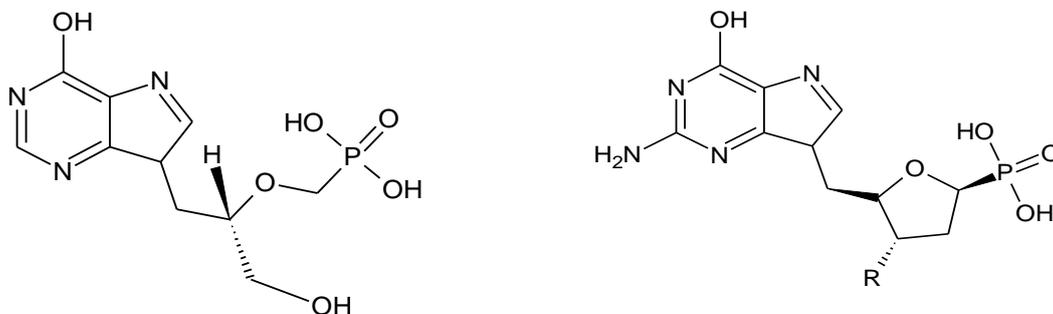


Figure I. 30: Acides phosphoniques utilisé par Snoeck et al.

L'acide alendronique est un acide hydroxyphosphonique, est utilisé dans le traitement contre l'ostéoporose et d'autres maladies osseuses [58, 59].

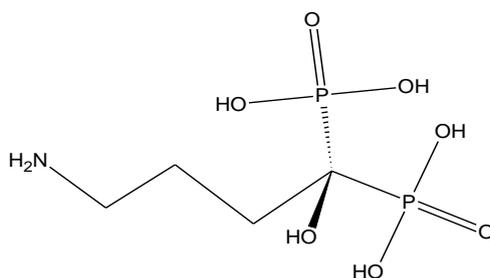


Figure I. 31 : Structure chimique de l'acide alendronique.

L'acide pamidronique est largement utilisé dans la prévention de l'ostéoporose 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 [60].

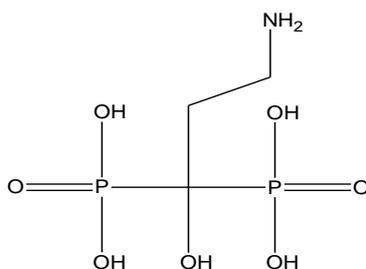


Figure I. 32: Structure moléculaire de l'acide pamidronique.

En plus de l'acide alendronique et l'acide pamidronique, le marché est riche aujourd'hui, en autres médicaments utilisés pour traiter et prévenir l'ostéoporose tels que : l'acide zolédronique et l'acide étidronique [61,62].

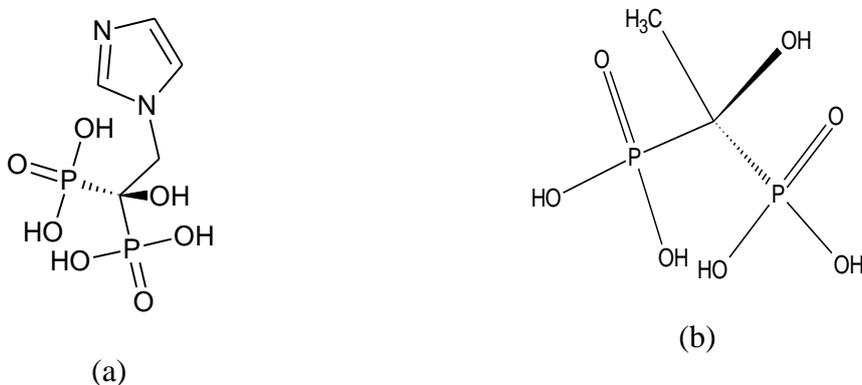


Figure I. 33 : Structure moléculaire de l'acide (a) zolédronique (b) étidronique.

I.4.2. Application des phosphonates dans l'optique

L'importance observée au cours des deux dernières décennies par des composés de phosphore organiques dans tous les domaines de la chimie pure et appliquée a également favorisé l'intérêt pour la stéréochimie des composés de phosphore chiraux. La grande majorité des composés de phosphore chiraux stables ont quatre substituants différents disposés de manière essentiellement hybridés SP^3 . Pour l'illustration, quelques exemples de composés de phosphore tétraédrique et des composés α -hydroxyphosphonates optiquement actifs sont donnés ci-dessous (Figure I.34 et I.35).

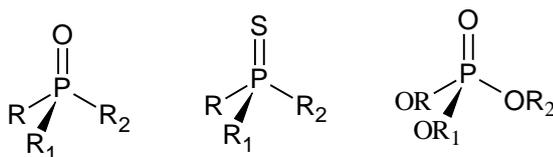


Figure I. 34 : Composés de phosphore tétraédrique optiquement actifs.

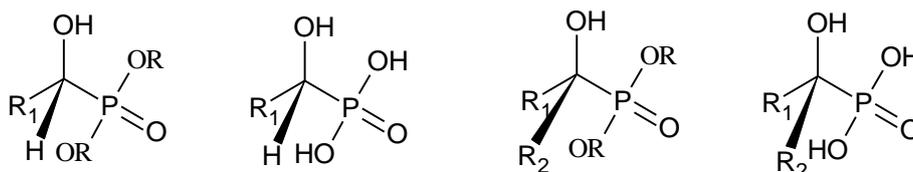


Figure I. 35 : Composés α -hydroxyphosphonates optiquement actifs.

Bien que le premier composé de phosphore ait été résolu en isomères optiques dès 1911 par Meisenheimer et Lichtenstadt [63], la stéréochimie dynamique des centres de phosphore est un nouveau domaine qui a été ouvert il y a environ dix ans.

L'oxyde d'éthylphosphine asymétrique a été le premier composé de phosphore résolu en énantiomères [64]. Les oxydes de phosphine optiquement actifs constituent une classe de composés qui a occupé une position importante dans l'étude des mécanismes de réaction organophosphorés et de la stéréochimie.

En 1965, Peerdeman et al [65] ont rapporté que la configuration absolue (S) devait être attribuée au bromure de (+) benzylméthyl-n-propylphosphonium, comme cela a été trouvé par une analyse par rayons X. Toutefois, la configuration absolue (R) a été attribuée à (-) méthylphényl-n-propylphosphinate [66].

Les thiomides optiquement actifs sont facilement obtenus par l'aminolyse des O-éthylphosphonochloridothionates optiquement actifs. La réaction du thiolester avec du chlorure

de sulfuryle conduit à un chlorure de N, N-diéthyléthylphono-ammoniac optiquement actif [67].

Pope et Peachey [68] ont obtenus diverses triarylphosphines optiquement actives, possédant un pouvoir rotatoire de l'ordre de 3 à 4°.

I.4.3. Application des phosphonates dans la corrosion

La corrosion du métal est suivie de réactions chimiques ou électrochimiques lorsqu'il entre en contact avec des matières présentes dans son environnement [69]. Un métal immergé dans une solution agressive peut se corroder en fonction des hétérogénéités qu'il contient, Il implique le mouvement des ions métalliques dans la solution dans les zones actives (anode), le passage des électrons du métal vers un accepteur d'électrons dans des zones moins actives (cathode), un courant ionique dans la solution et engendre un courant électrique dans le métal [70].

La corrosion est un domaine bien plus vaste qui touche toutes sortes de matériaux (métaux, céramiques, polymères) dans des environnements variables (milieu aqueux, atmosphère, hautes températures). La corrosion des équipements et des matériaux causent de grands dégâts dans tous les secteurs : bâtiment, génie civil, transport, communication, industries chimique et pétrolière [71]. On estime qu'environ 150 millions de tonnes de production sont détruites annuellement [72]. Ces pertes pourraient être plus importantes s'il n'y avait pas de protection contre la corrosion.

La corrosion peut être contrôlée par plusieurs modifications de l'environnement qui retardent ou arrêtent complètement les réactions anodiques ou cathodiques ou les deux [73], ceci est réalisé par l'utilisation d'inhibiteurs.

Les inhibiteurs de corrosion sont des substances qui, lorsqu'elles sont ajoutées en petites concentrations à une solution agressive diminuent la réaction du métal avec le milieu [74, 75]. Un inhibiteur de corrosion doit abaisser la vitesse de corrosion du métal tout en conservant les caractéristiques physico-chimiques de ce dernier. Il doit être non seulement stable en présence des autres constituants du milieu, mais également ne pas influencer sur la stabilité des espèces contenues dans ce milieu. Un inhibiteur est définitivement reconnu comme tel s'il est stable à la température d'utilisation et efficace à faible concentration. Il peut être utilisé en vue d'une protection permanente (surveillance primordiale du dispositif) où plus couramment en vue d'une protection temporaire : durant une période ou la pièce est

sensible à la corrosion (stockage, décapage, nettoyage...) ou encore lorsque la pièce est soumise à des usinages très sévères comme le perçage, le taraudage et le filetage.

Au cours des dernières années, plusieurs composés organiques sont utilisés comme inhibiteurs de corrosion en milieu acide de l'acier, leurs rôles lors du processus de corrosion a été étudié. Ces inhibiteurs entrent dans l'interface à double couche et remplacent les molécules d'eau. Les composés organiques contenant des hétéroatomes comme l'oxygène, l'azote, le soufre, le cycle aromatique et le phosphore constituent une barrière entre la surface du métal et la solution. L'adsorption des molécules organiques sur les surfaces métalliques est influencée par plusieurs propriétés physiques et chimiques de la molécule, de la surface métallique et du milieu électrolytique, ces paramètres déterminent les types d'interaction de la molécule et du métal.

L'utilisation de composés organophosphorés comme inhibiteurs de corrosion du métal et des alliages est largement appliquée en raison de leur faible toxicité, de leur haute stabilité et leur adsorption sur la surface du métal. Les phosphonates bien que d'utilisation constante depuis un certain nombre d'années, ce sont des composés dont la mise au point est toujours d'actualité. Ils présentent beaucoup d'avantages dans le cas des poly phosphates, ils agissent comme séquestrant et comme inhibiteurs de corrosion. De plus, ils sont peu sensibles à l'hydrolyse [76]. L'utilisation de phosphonate pour la protection de l'acier au carbone contre la corrosion dans différents milieux a été signalée par diverses recherches [77-84].

Une attention considérable a été accordée à l'hydroxyphosphonate car il présente des propriétés antibactériennes, antivirales, anticancéreuses et antioxydantes, ainsi que des précurseurs pour une variété de dérivé de phosphonate [85-87]. On trouve peu de recherche sur l'utilisation des α -hydroxyphosphonates comme inhibiteur de corrosion. L'efficacité inhibitrice des phosphonates contre la corrosion de différents métaux et dans différents milieux a été citée dans la littérature. Parmi ces phosphonates nous citons :

Johnraj et al [88] ont utilisé l'acide 2-chloroethylphosphonique (2-CLEPA) comme inhibiteur de corrosion de l'acier au carbone dans l'eau de mer.

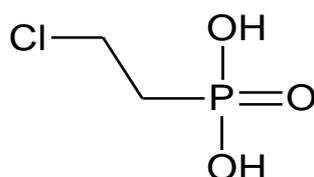


Figure I. 36 : Structure de 2-chloroéthylphosphonique.

Amar et al [82] ont utilisé l'acide piperidin-1-yl-phosphonique (APP) et l'acide (4-phosphono-piperazin- 1-yl) phosphonique (APPP) en association avec les ions de zinc pour protéger les armatures de fer contre la corrosion dans une solution de chlorure de sodium.



Figure I. 37 : Structure (a) APP (b) APPP

Chafai et al [77] ont étudié l'inhibition de la corrosion de l'acier XC48 dans l'acide sulfurique 0.5M par L'acide 4-(2-([ethoxy(hydroxy)phosphonyl](3-nitrophenyl) methyl} hydrazinyl) benzoïque AEHPNMHB.

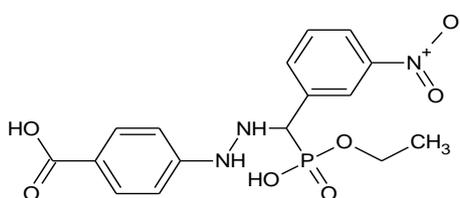


Figure I. 38 : Structure de l'AEHPNMHB.

Appa et al [89] ont utilisé la formulation contenant un phosphonate, zinc et l'acide ascorbique pour protéger l'acier au carbone contre la corrosion dans une solution de chlorure de sodium.



Figure I. 39 : Structure d'acide (a) (1-hydroxyethane -1,1-diyl) bis (phosphonique) (b) nitrilotrimethanediyl) tris (phosphonic).

Etteyeb et al [79] ont étudié la protection et le renforcement de l'acier contre la corrosion par l'acide phenylphosphonique.

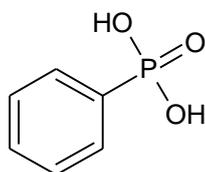


Figure I. 40 : Structure de l'acide phenylphosphonique.

I.4.4. Application des phosphonates dans la protection de l'environnement

Les acides phosphoniques sont largement utilisés dans le domaine de traitement des eaux et comme agents de chélation efficaces vis-à-vis des ions métalliques. Dans ce contexte plusieurs études dans la littérature ont été effectuées afin de déterminer leurs impacts dans ces domaines.

Marie Lo Re et Jasbir S. Gill [90] Ont utilisé le polyamino polyether méthylène phosphonate (PAPEMP) et l'acide hydroxyethylidene-1,1-diphosphonique (HEDP) pour le traitement des eaux en comparant la cinétique d'inhibition et de précipitation des carbonates de calcium.

Amjad et *al* [91] 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.

Chafaa et *al* [92] ont étudié le pouvoir chélatant de certains ligands dérivés de phosphonates à base du phénol substitué vis-à-vis de 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.

Aliouane et *al* [93] ont étudié le pouvoir chélatant de trois dérivés d'acides phosphoniques vis-à-vis des ions Fe(III) et Cu(II) en milieu aqueux par titrage potentiométrique.

JOANNA et *al* [94] ont étudié le 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.

I.5. Conclusion

Ce chapitre nous décrit les études antérieures dans la littérature des phosphonates et plus particulièrement les α -hydroxyphosphonates et leurs acides correspondants, leurs méthodes de synthèse et leurs applications dans différents domaines. Notre travail est axé sur la synthèse des α -hydroxyphosphonates et leurs acides correspondant, nous avons testé leurs efficacité inhibitrice de corrosion, et leurs activité biologique, voir les chapitres suivants.

Références

- [1] D. E. C. Corbridge, New York, Elsevier: New York, 4th Ed., (1990).
- [2] A. D. F. Toy, American Chemical Society: Washington, D.C, (1976).
- [3] K. Ashley, D. Cordell, D. Mavinic, Chemosphere, 84 (2011) 737-746.
- [4] J. Emsley, D. Hall, Ed Harper & Row, organic (1973).
- [5] F.H. Westheimer, The Role of Phosphorus in Chemistry and Biochemistry.
- [6] O. Ridge, National Laboratory. Summary review of Health Effects Associated with.
- [7] A. D. F. Toy, American Chemical Society: Washington, D.C, (1996).
- [8] D. E. C. Corbridge, 5th Ed. New York, Elsevier, (1994).
- [9] J. Emsley, D. Hall, New York (1976).
- [10] D. A. Evans, J. S. Johnson, E. J. Olhava, J. Am. Chem. Soc. 122 (2000) 1635-1649.
- [11] K. Izod, Coord. Chem. Rev., 227 (2002) 153-173.
- [12] Reporter.leeds.ac.UK/504/S2 Departement de chimie (2005).
- [13] J. D. Robert, M. C. Caséro, Paris: Inter-édition, (1977) 810.
- [14] Upont et al. s.l. : Edition Masson et Cie, Tome XIV, (1939) 505.
- [15] R. Engel, J. L. Cohen., Press: CRC. 2nd ed (1982).
- [16] R. U. Pokalwar, R. V. Hangarge, M. S. Shingare, Arkivok, 11 (2006) 196-204.
- [17] K. S. Kumar, C. B. Reddy, M. V. N. Reddy, C. R. Rani, C. S. Reddy., Org. Commun., 52 (2012) 50-57.
- [18] P. Kafarski, B. Lejczak., J. Mol. Catal. B-Enzym 29 (2004) 99-104.
- [19] H. Wynberg, Ab. A. Smaardijk, 24 (1983) 5899-5900.
- [20] M. D. Groaning, B. J. Rowe and C. D. Spilling., Tetrahedron Lett., 39 (1998) 5485-5488.
- [21] S. Zhou, Z. Wu, J. Rong, S. Wang, G. Yang, X. Zhu, L. Zhang., Chem. Eur. J., 18 (2012) 2653 - 2659.
- [22] S. D. Mitragotri, M. A. Kulkarni, U. V. Desai, P. P. Wadgaonkar, C. R. Chimie, 16 (2013) 148-152.
- [23] F. Texier-Boullet, M. Lequitte, Tetrahedron Lett., 27 (1986) 3515-3516.
- [24] S. M. Vahdat, R. Baharfar, M. Tajbakhsh, A. Heydari, S. M. Baghbanian, S. Khaksar, Tetrah. Lett., 49 (2008) 6501-6504.
- [25] A. Heydari, A. Arefi, S. Khaksar, M. Tajbakhsh., Catalysis Communications, 7 (2006) 982-984.
- [26] P. V. Shinde, A. H. Kategaonkar, B. B. Shingate, M. S. Shingare, Tetrahedron Lett., 52 (2011) 2889-2892.
- [27] L. Nagarapu, R. Mallepalli, U. N. Kumar, P. Venkateswarlu, R. Bantu, L. Yeramanchi., Tetrahedron Lett., 53 (2012) 1699-1700.
- [28] N. S. Patil, G. B. Deshmukh, S. V. Patil, A. D. BholayNitin, D. Gaikwad, Eur. J. Med. Chem., 83 (2014) 490-497.
- [29] Q. Li, C-J. Hou, Y-J. Liu, R-F. Yang, X-P. Hu, Tetrahedron- Asymmetr., 26 (2015) 617-622.

- [30] S. N. Azizi, R. Mohammad, *Phosphorus. Sulfur.*, 178 (2003) 1255-1259.
- [31] S. S. Sonar, A. H. Kategaonkar, M. N. Ware, C. H. Gill, B. B. Shingate and M. S. Shingare., *Arkivoc*, 24 (2009) 138-148.
- [32] J. P. Abell and H. Yamamoto, *J. AM. CHEM. SOC.*, 130 (2008) 10521-10523.
- [33] G. Consiglio, S. Failla, P. Finocchiaro, *Phosphorus. Sulfur.*, 117 (1996) 37-54.
- [34] AOUN, S. 12 Novembre 2012, Thèse de doctorat.
- [35] D. Skropeta, R. R. Schmidt, *Tetrahedron: Asymmetry* , 14 (2003) 265–273.
- [36] T. K. Olszewski, E. Wojaczyńska, R. Wiczorek, k. Bąkowicz, J. *Tetrahedron : Asymetry*, 26 (2015) 601-7
- [37] G. L. Drake, T. A. Calamari, s.l. : R. L. Ed., CRC Press, Boca Raton, Fl, 8 (1993).
- [38] K. A. Schug, W. Lindner, *Chem. Rev.*, 105 (2005) 64-114.
- [39] J. Hiratake, J. Oda., *Biosci. Biotechnol. Biochem.*, 61 (1997) 211-218.
- [40] Z. V. Molodykh, I. A. Aleksandrova, R. U. Belyalov, T. K. Gazizor, V. S Reznik, *Khim-Farm. Zh.*, 24 (1991) 36.
- [41] G. L. Drake, T. A. Calamari, s.l. : R. L. Ed., CRC Press, Boca Raton, Fl, 7 (1983).
- [42] M. M. Berggren, L. A. Burns, R. T. Abraham, G. Powis., *Cancer Res.*, 53 (1993) 1862-6.
- [43] A. Hellal, S. Chafaa, N. Chafai, *International Journal of Scientific & Engineering Research*, 6 (2015) 1622-7.
- [44] R. U. Pokalwar, R. V. Hangarge, P. V. Maske, MS.I. Shingare, *Arkivoc* , 11 (2006) 196 -204.
- [45] R. Snoeck, A. Holy, P. C. Dewolf, J. Van Den Oord, E. De Clercq, G. Andrei, *Antimicrob. Agents chemother* , 46 (2002) 3356.
- [46] J. Iwamoto, T. Takeda, Y. Sato, *Curr Med Res Opin.* , 22 (2006) 919- 28.
- [47] J.P. Bilezikian, *Am. J. Med.*, 122 (2009) 14-21.
- [48] R. Zarychanski, E. Elphee, P. Walton, J. Johnston, *Am. J. Hematol* , 81 (2006) 73-5.
- [49] O. Hiroyuki, *Journal of Rural Medicine*, 2 (2005) 24- 9.
- [50] F. Bauss, R. C. Schimmer, *Therapeutics and clinical risk management*, 2 (2006) 3-18.
- [51] J. Meisenheimer, L. Lichtenstadt, *Ber.*, 44 356.
- [52] J. Meisenheimer, J. Casper, N. Horing, W. Lauter, L. Lichtenstadt., W. Samuel, *Ann.*, 449 (1926) 213.
- [53] A. F. Peerdeman, J. P. C. Holst, L. Holner, H. Winkler., *Tetrahedron Letters*, (1965) 811.
- [54] O. Korpium, K. Mislow., *J. amer. Chem. Soc.*, 89 (1967) 4784.
- [55] J. Michalski, M. Mikolajczyk, J. Omelanczuk., *Tetrahedron Letters*, (1964) 3565.
- [56] W.J. Pope, S.J. Peachey., , *J.Chem. Soc.*, 75 (1899) 1066.
- [57] *International, Metals Handbook. . Vol.13 Corrosion. Ohio: ASM. 9th Ed. 1987. pp. 134–138. Vol. 03.02.*
- [58] *Corrosion, M. Pourbaix, Lectures on Electrochemical. éd. Plenum Press. New York–London : s.n., 1973.*

- [59] Colloque franco-vietnamien « Corrosion et Protection des matériaux métalliques », Hanoi, (1992).
- [60] D. Landot, Corrosion et Chimie de Surface des Métaux, presses polytechniques et universitaires Romandes. Lausanne : s.n., (1993) 12.
- [61] Bardal, Einar. Corrosion and protection. [éd.] Engineering Materials and Processes., (2003).
- [62] Matériaux Métalliques - Phénomènes de Corrosion, 5ième partie " protection et lutte contre la corrosion.
- [63] Scully., J. C. Corrosion protection. Les solutions aqueuses. Ed. Masson. (1995).
- [64] (C.C.), NATHAN. –*Corrosion Inhibitors*. . s.l. : NACE, (1973).
- [65] N. Chafai, S. Chafaa, K. Benbougerra, D. Daoud, A. Hellal, M. Mehri, J. Taiwan Inst. Chem. Eng., 70 (2016) 331-344.
- [66] M. R. Laamari, J. Benzakour, F. Berrekhis, A. Derja, D. Villemin. les technologies de laboratoire, 5(2010) 18-25.
- [67] N. Etteyeb, L. Dhouibi, H. Takenouti, E. Triki., 65 (2016) 94-100
- [68] M. Prabakaran, K. Vadivu, S. Ramesh, V. Periasamy. Egiptian Journal of petroleum. Egiptian Journal of petroleum.
- [69] P.Johnraj, A.John Amalraj, P.Pandian, A. Kasthuri, V. Dharmalingam. The international Journal of Engineering and Science.
- [70] H. Amar, J. Benzakour, A. Derja, D. Villemin, B. Moreau. J. Electroanal. Chem., 558 (2003) 131–139.
- [71] B. V. Appa Rao, S. Srinivasa., Research Journal of Recent Science., 1 (2012) 93-98.
- [72] H. Amar, J. Benzakour, A. Derja, D. Villemin, B. Moreau, T. Braisaz, A. Tounsi. Corrosion Science., 50 (2008) 124–130.
- [73] Shibuya, S. Yakugaku Zasshi. Pub Med Journals. 124 (2004) 725-749.
- [74] Q. Li, C. J. Hou, Y. J. Liu, R. F. Yang, X. P. Hu. Tetrahedron : asymmetry., 26 (2015) 617-622.
- [75] N. Z. Kiss, A. Kaszás, L. Drahos, Z. Mucsi, G. Keglevich. Tetrahedron Lett., 53 (2012) 207-209.
- [76] P. Johnraj, A. J. Amalraj, P. Pandian, A. Kasthuri, V.Dharmalingam., The international journal of engineering and science, 5 (2016) 19-25.
- [77] R.B.V.Appa, R.S.Srinivasa., Research Journal of recent Sciences, 1 (2012) 93-98.
- [78] M. L. Re, J. S. Gill, Corr.,96 (1996) 24-9.
- [79] Z. Amjad, R.T. Landgraf, J. L. Penn, Int. J. Corros. Scale Inhib., 3 (2014) 35-47.
- [80] M. J. Schwing-Weill, S. Chafaa, J. Meullemeestre, F. S. Vierling , Journal of Chemical Research, Synopses, 6 (1995) 258-259.
- [81] N. Aliouane, S. Chafaa, T. Douadi, J.J. Helesbeux, M. A. Khan, G. Bouet, O. Duval, Heteroatom Chemistry, 21(2010) 51-62.
- [82] G. Joanna, P. Kafarski, H. Kozłowski, M. Piotr, V. M. Nurchi, T. N. Pivetta, Inorganica Chimica. Acta., 362 (2009) 707-13.

Chapitre II
Analyses et Méthodes
expérimentales

Chapitre II

Analyses et méthodes expérimentales

II.1. Analyses spectroscopiques

II.1.1. Spectrométrie UV-visible

La spectrophotométrie UV-vis est une technique de caractérisation optique non destructive, elle permet de travailler sur de faibles quantités de substances. Elle s'applique à un très grand nombre de dosages. Elle renseigne sur les propriétés optiques de l'échantillon à analyser, comme la transmission et l'absorption de la lumière, l'estimation du gap optique.

Après solubilisation des composés dans l'acétate d'éthyle, on enregistre les spectres UV-vis avec un mode de transmission à température ambiante, en utilisant des cellules en quartz de 1 cm de largeur, dans la plage de 200 à 800 nm, à l'aide d'un spectrophotomètre JASCO V680.

II.1.2. Spectroscopie FT-IR

La spectroscopie infrarouge est une technique efficace pour le suivi de l'avancement des réactions chimiques, aussi est une méthode adéquate d'investigation structurale des matériaux solides. En effet l'étude des spectres indique la présence ou non des bandes caractéristiques de groupements donnés dans des molécules. Les spectres des composés synthétisés ont été enregistrés en phase solide en utilisant le spectrophotomètre FT-IR 4200 JASCO, dans la gamme de 4000-600 cm^{-1} , à température ambiante.

II.1.3. Spectroscopie FT-Raman

La spectroscopie Raman est une technique d'analyse non destructive, elle est particulièrement propre à la caractérisation des liaisons apolaires ou faiblement polaires. Elle apporte des données complémentaires à la spectrométrie d'absorption infrarouge. Les bandes des liaisons (C-C) dans les cycles sont plus fortes dans le spectre Raman que dans le spectre IR. Inversement, les fortes bandes IR caractéristiques des groupements polaires, comme C=O et O-H, n'apparaissent que faiblement dans le spectre Raman.

Les spectres Raman ont été enregistrés avec un μ -Raman Bruker Senterra, équipé d'une source laser de 100 mW fonctionnant à $\lambda = 785$ nm, et un réglage d'ouverture d'environ $20 \times 1000 \mu\text{m}$, le spectre a été réalisé sur une plage de 3500 à 50 cm^{-1} .

II.1.4. Résonance Magnétique Nucléaire (RMN)

La RMN en milieu liquide est une technique spectroscopique couramment utilisée pour l'analyse des structures de nombreuses molécules chimiques. Elle sert principalement à la détermination structurale des composés organiques, de suivre l'évolution des réactions chimiques. Un spectre RMN est un graphe représentant les intensités des pics d'absorption en fonction de leurs fréquences. Plusieurs noyaux comme ^1H , ^3H , ^{13}C , ^{15}N , ^{19}F et ^{31}P ont tous un nombre de spin égal à $\frac{1}{2}$ et une distribution de charge sphérique uniforme qui permet d'obtenir des spectres riches en informations sur la structure de la molécule étudiée.

Les spectres RMN ^1H , ^{13}C et ^{31}P des produits synthétisés ont été enregistrés à la température ambiante, sur une solution (solvant : DMSO- d_6), sur un spectromètre Bruker AV III 300 MHz.

II.2. Pouvoir rotatoire

L'interaction de la lumière polarisée monochromatique avec les électrons de valence des atomes d'une substance dépend de la répartition spatiale des atomes et de la longueur d'onde [1]. L'activité optique provient de la présence de carbone asymétrique (C^*). Cette propriété se traduit au niveau macroscopique par la rotation du plan de polarisation de la lumière incidente. Si on appelle α l'angle de rotation du plan de polarisation, le pouvoir rotatoire spécifique $[\alpha]_{20^\circ\text{C}}^D$ est défini par la loi de Biot pour un corps actif dissout dans un solvant inactif :

$$\alpha = [\alpha]_{20^\circ\text{C}}^D \cdot L \cdot C \quad (1)$$

Avec :

α : Angle de rotation mesuré en degrés.

C: Concentration en $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$.

L: longueur du tube en verre en dm.

D: indique que la mesure est faite avec la raie jaune du sodium et 20°C indique que la mesure est faite à 20°C .

Nous avons utilisé un polarimètre Laurent pour évaluer le pouvoir rotatoire des composés synthétisés figure II.1.

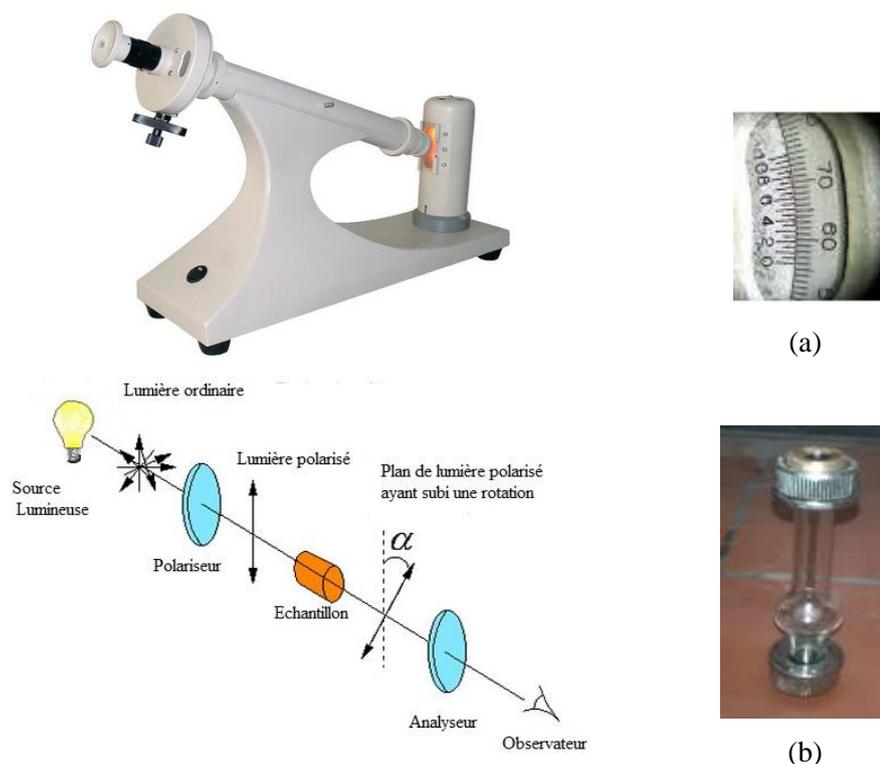


Figure II. 1: Polarimètre de Laurent (a) Règle de lecture (b) Tube en verre.

II.3. Analyse thermogravimétrique et différentielle (ATG-DTG)

L'analyse thermogravimétrique (ATG) est une technique d'analyse simple, rapide et reproductible qui repose sur l'association de la pesée en continu de la substance analysée avec une variation contrôlée de la température en fonction du temps sous une atmosphère inerte. Elle permet une quantification de la perte d'éléments constituant le composé analysé et de surveiller sa stabilité thermique. Nous avons réalisé des analyses thermogravimétriques sur les composés que nous avons synthétisés. L'analyse ATG a été réalisée à l'aide de l'instrument Perkin Elmer TGA 4000. Les résultats ont été recueillis dans la gamme de chauffage 5-600 °C, avec une vitesse de 5°C / min, sous une atmosphère d'azote.

II.4. Analyse cristallographique

La diffraction des rayons X par un solide cristallisé, sous forme de monocristal est une méthode d'analyse de choix qui permet d'accéder aux données structurales. La qualité en cristal est le facteur le plus important en déterminant la précision finale pour une recherche structurale donnée. Les cristaux de haute qualité donnent des résultats structuraux hautement précis.

Afin d'obtenir la haute précision, les cristaux devraient avoir quelques propriétés; comme ils doivent être célibataires qui n'ont aucun plus petit cristal ou poudre attachée à elle,

ils doivent être de la taille appropriée qui est entre 0,1 à 0,6 mm sur un bord et une forme avec les visages bien définis et brillants, ils sont de couleur uniforme et ne contiennent aucune fissure ou ligne de rupture. Egalement, ils doivent être commandés et se sont diffractés aux angles de la dispersion raisonnablement élevée.

L'analyse par diffraction des rayons X a été effectuée au laboratoire de cristallographie de l'université Mentouri de Constantine. Les diffractogrammes sont un ensemble de taches détectées par une camera CCD, solidaire du diffractomètre. Dépouillés à l'aide des logiciels Win GX et Crystals pour déterminer la nature des atomes, leurs positions dans la maille conventionnelle, la longueur et les angles de liaisons entre les atomes. Quant à la représentation des atomes de la maille, elle est effectuée à l'aide du logiciel Mercury.

Nous avons utilisé un diffractomètre de marque « Crystals ». Cet appareil est doté d'une anticathode en molybdène et d'un monochromateur de graphite pour émettre une radiation ($K\alpha$) de longueur d'onde $\lambda = 0.7108 \text{ \AA}$. Le tube à rayons X fonctionne sous une tension accélératrice égale à 50 kV et un courant égal à 40 mA. La durée de l'enregistrement varie selon la cristallinité de l'échantillon, entre 40 mn et 100 mn.

L'échantillon est sélectionné à l'aide d'un microscope optique, ensuite il est fixé directement sur la tige du goniomètre au centre du diffractomètre. On choisit un cristal de dimension modérée (0.1 à 1 mm). Un flux d'azote est envoyé sur le cristal pour la réfrigération. Un cristal de grande taille donne les effets de réflexions sur ses faces et un petit cristal engendre beaucoup de bruit. Dans le cas où l'échantillon est susceptible à l'oxydation, il est introduit dans un tube en verre. Le faisceau diffracté des rayons X est détecté, comme indiqué sur la figure, à l'aide d'une caméra piloté par un ordinateur pour repérer l'intensité et la position de chaque tache de diffraction. L'ordinateur permet la commande du diffractomètre et la saisie des data. La figure II.1 fournit un exemple de taches de diffraction enregistrées sur l'écran de la caméra CCD. L'analyse des diffractogrammes avec les logiciels, permet de déduire la distribution de la charge électrique.

II.5. Analyse chimique et électrochimique

II.5.1. Matériels et produits

Pour tous les essais de corrosion nous avons choisi l'acier XC48 avec la composition chimique : Fe (98,098 %), C (0,418 %), F (0,777 %), Mn (0,730 %), Si (0,245 %), Ni (0,079 %), S (0,019 %), P (0,016 %) et Mo (0,012 %).

II.5.1.1. Préparation des échantillons pour l'analyse gravimétrique

Les échantillons utilisés pour les essais gravimétriques ont une forme cylindrique de dimension 2 cm de diamètre et de 0,6 cm d'épaisseur avec une surface latérale $S = 10,05 \text{ cm}^2$. Trois étapes de nettoyage ont été appliquées, la première étape consiste à abraser l'échantillon avec le papier Emery 800, 1200, 1500 et 2400 puis sur le papier feutre qui rend la surface de l'acier polis, la deuxième étape consiste au rinçage des échantillons avec de l'eau distillée et la dernière étape le rinçage avec de l'acétone puis séchés à l'aide d'un flux d'air.

II.5.1.2. Préparation de l'électrode de travail pour les analyses électrochimiques

Pour les analyses électrochimiques nous avons monté au laboratoire une électrode de travail à partir d'un cylindre d'acier XC48, de surface $0,18 \text{ cm}^2$, qui est soudée à un fil de cuivre à l'aide de l'étain puis revêtue d'époxy.

II.5.1.3. Solutions électrolytique

Vue l'insolubilité des deux esters DHPMP et DH4MPMP dans l'eau, nous avons solubilisé tous les composés étudiés dans 1ml de DMF puis nous avons complété par l'HCl et l'eau distillée pour avoir une solution 1M d'HCl/DMF/H₂O.

La solution d'acide chlorhydrique a été préparée par dilution d' HCl (Sigma Aldrich 36 %) avec de l'eau distillée en lui ajoutant 1ml de DMF pour servir de blanc au testes de corrosion.

II.5.2. Analyse chimique

L'analyse gravimétrique est une méthode chimique pour déterminer la vitesse de corrosion et l'efficacité d'inhibition. Les échantillons nettoyés ont été immergés en triplicata dans une solution de HCl 1M avec différente concentration des composés synthétisés 0 à 0.4 mM à deux températures 298 et 328 K. La perte de poids moyenne ΔW après $t = 6 \text{ h}$ a été calculée en utilisant l'équation (2) [2, 3]:

$$\langle \Delta W \rangle = \frac{\sum_1^3 (W_{avant} - W_{apres})}{3} \quad (2)$$

Les taux de corrosion C_{RW} , la couverture de surface θ et l'efficacité d'inhibition correspondante EI_w (%) obtenues à partir de tests gravimétriques ont été calculés en utilisant les équations (3, 4, 5) respectivement :

$$C_{RW} = \langle \Delta W \rangle / St \quad (3)$$

$$\theta = (C_{RW}^0 - C_{RW})/C_{RW}^0 \quad (4)$$

$$EI_W(\%) = [(C_{RW}^0 - C_{RW})/C_{RW}^0] \times 100 \quad (5)$$

$\langle \Delta W \rangle$: La perte de poids moyenne en mg.

S : La surface latérale des échantillons.

t : Le temps d'immersion.

W_{avant} : La masse du spécimen avant l'immersion dans le milieu corrosif en mg.

W_{après} : La masse du spécimen après 6 h d'immersion dans le milieu corrosif en mg.

C_{RW}⁰ : La vitesse de corrosion en absence d'inhibiteur en mg/h.cm².

C_{RW} : La vitesse de corrosion en présence d'inhibiteur en mg/h.cm².

θ : Le taux de recouvrement.

EI_w (%) : L'efficacité inhibitrice en %.

L'Ea de corrosion a été évaluée à partir de l'équation d'Arrhenius (6) comme suit [4]:

$$C_{RW} = A \exp\left(-E_a/RT\right) \quad (6)$$

Où:

C_{RW} : La vitesse de corrosion.

T : La température.

A : La constante d'Arrhenius.

R : La constante des gaz parfaits.

L'application du logarithme de chaque côté de l'équation (6) donne l'équation (7):

$$\ln C_{RW} = \ln A - E_a/RT \quad (7)$$

Les vitesses de corrosion **C_{RW1}** et **C_{RW2}** aux températures **T₁ = 298 K** et **T₂ = 328 K** respectivement peuvent être relié par l'équation (8) pour donner l'équation (8):

$$\log \frac{C_{RW2}}{C_{RW1}} = \frac{E_a}{2.303R} \left[\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right] \quad (8)$$

La chaleur d'adsorption Q_{ads} de DHPMP sur la surface de l'acier XC48 est calculée suivant l'équation (9) :

$$Q_{ads} = 2.303R \left[\log \left(\frac{\theta_2}{1-\theta_2} \right) - \log \left(\frac{\theta_1}{1-\theta_1} \right) \right] \times \left(\frac{T_1 \times T_2}{T_2 - T_1} \right) \quad (9)$$

θ_1 et θ_2 sont les taux de recouvrements de l'inhibiteur à températures T_1 et T_2 respectivement.

L'isotherme de Langmuir avec un coefficient de corrélation moyen égal à (0,9995) pour la température et peut être représenté comme suit [5]:

$$\frac{C_{inh}}{\theta} = \frac{1}{K_{ads}} + C_{inh} \quad (10)$$

Où θ est le degré de couverture de surface, C_{inh} la concentration d'inhibiteur et K_{ads} est la constante d'équilibre du processus d'adsorption d'inhibiteur K_{ads} est liée à l'énergie libre d'adsorption (ΔG_{ads}^0) par l'équation suivante :

$$\Delta G_{ads}^0 = -RT \ln(55.5 K_{ads}) \quad (11)$$

R: est la constant des gaz parfaits.

T: est la température. **55.5 mol/l** est la concentration de l'eau.

II.5.3. Analyse électrochimique

Les mesures électrochimiques ont été effectuées dans une cellule de verre à trois électrodes, une Electrode de Calomel Saturée (ECS) utilisée comme référence dont le potentiel est de 241 mV/ENH, la contre électrode (CE) est une plaque de platine avec une surface d'environ 1,8 cm² et une électrode de travail (ET) de surface 0,18 cm². Les mesures électrochimiques ont été effectuées à l'aide d'un Voltalab 40 PGZ 301. Les données ont été analysées avec le logiciel Volta Master IV.

II.5.3.1. Courbes de Tafel

Cette méthode permet de déterminer d'une façon précise les paramètres électrochimiques d'un métal au contact d'un électrolyte à savoir : la vitesse instantanée de corrosion (i_{corr}), le potentiel de corrosion (E_{corr}), les pentes de Tafel et les courants limites de diffusion.

La valeur de potentiel de circuit ouvert (OCP) se stabilisé durant 30 mn pour chaque mesure électrochimique. Les courbes de polarisation ont commencé depuis la direction cathodique jusqu'à la direction anodique ($OCP \pm 250$ mV) avec une vitesse de balayage de 0,5 mV / s. Les potentiels de corrosion E_{corr} et les densités de courant i_{corr} ont été calculées à partir de l'extrapolation de la droite de Tafel au potentiel de corrosion.

L'efficacité d'inhibition IE_P appelée aussi degré d'inhibition, caractérise le ralentissement de la corrosion à la présence d'inhibiteur a été calculée en utilisant l'équation suivante (12) [6]:

$$IE_P(\%) = [(i_{corr}^0 - i_{corr})/i_{corr}^0] \times 100 \quad (12)$$

i_{corr}^0 et i_{corr} sont les densités de courant de corrosion en absence et en présence de l'inhibiteur respectivement.

Ces méthodes stationnaires restent toutefois insuffisantes pour caractériser des mécanismes complexes comme le cas des processus de réaction d'inhibition. L'utilisation des techniques transitoires vient pour compléter ces méthodes.

II.5.3.2. Spectroscopie d'impédance électrochimique

Parmi les différentes méthodes transitoires la méthode de la spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) est une technique non destructive et la plus utilisée en corrosion. On l'applique entre autres à l'étude de mécanismes réactionnels, à la caractérisation des couches superficielles et à la mesure de la vitesse de corrosion. Elle permet de différencier les divers phénomènes susceptibles de se produire dans la cellule électrochimique en fonction de la fréquence. Les phénomènes rapides se produisent à hautes fréquences (transfert de charge), tandis que les phénomènes lents ont lieu à basses fréquences [7].

Les expériences de la spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) ont été réalisées avec OCP au domaine fréquentiel de 100 kHz à 30 mHz, avec une perturbation de l'amplitude de la modulation de 10 mV pour conserver une réponse linéaire de l'électrode à l'aide d'un courant alternatif (AC). L'efficacité d'inhibition correspondante (IE_{SIE}) est calculée à partir des valeurs de résistance de transfert de charge employant l'équation (13) :

$$IE_{EIS}(\%) = [(R_{ct} - R_{ct}^0)/R_{ct}] \times 100 \quad (13)$$

R_{ct}^0 et R_{ct} sont les résistances en absence et en présence de l'inhibiteur respectivement.

II.6. Analyses par microscopie électronique à balayage(MEB)

Le microscope électronique à balayage (MEB) est devenu l'un des instruments les plus largement utilisés pour le matériel de caractérisation. La préparation des échantillons est relativement facile, puisque la plupart des MEB exige que l'échantillon doive être conducteur. Le MEB donne des informations sur la texture, la topographie et les caractéristiques de surface, en utilisant des électrons plutôt que la lumière pour former une image intègre jusqu'à des dizaines de micromètres de taille, pouvant être vue en raison de la profondeur du champ des instruments du MEB.

II.7. Analyse par microscopie à force atomique

La microscopie à force atomique (AFM) fait partie de la famille des microscopies à champ proche (ou microscopies à sonde locale). Les images en trois dimensions sont obtenues par balayage d'une surface à l'aide d'une sonde. Cette dernière est une pointe conductrice placée à quelques angströms de la surface. L'image s'obtient par détection du courant d'électrons qui s'établit entre la pointe et la surface par effet tunnel. L'inconvénient majeur du microscope à effet tunnel, est qu'il n'est pas adapté à l'étude des matériaux non conducteurs tels que les polymères et les systèmes biologiques. Dans notre étude l'instrument utiliser, pour voir la morphologie de la surface de l'acier, est AFM Asylum Research MFP-3D Classic.

II.8. Calculs de chimie quantique

Après l'évolution des ordinateurs, la chimie théorique a connu de plus en plus de succès puisqu'elle permet d'obtenir des résultats et explications qu'on ne peut obtenir par un travail purement expérimental. Ainsi, les théoriciens chimiste appliquent aujourd'hui les méthodes de chimie théorique pour savoir comment réaliser de meilleures piles à combustibles, comment trouver de meilleurs catalyseurs, de meilleurs médicaments, de meilleures séparations chimiques ou encore comment réaliser de meilleurs composants de nanoélectronique. Un des meilleurs exemples que l'on peut citer dans ce contexte est le développement de la théorie de la fonctionnelle de la densité par Kohn et Sham [8] qui a apporté une révolution dans la communauté des chimistes dans les années 1990.

La DFT s'inspire de la méthode de Thomas et Fermi appliquée pour le calcul de l'énergie des électrons dans un atome. Elle repose sur deux théorèmes fondamentaux de Hohenberg et Khon [9].

Nous avons utilisé un logiciel GAUSSIAN-09 en utilisant la méthode de la DFT au niveau B3LYP avec deux bases 6-31G (d, p) et 3-21G (+,*) [10, 11], pour déterminer les propriétés de nos cristaux (DHPMP et DH4MPMP) et les deux acides. Nous avons calculé la structure de bande électronique, les fréquences de vibrations atomiques, les longueurs et les angles de liaison et leurs électro-négativités.

La réactivité et la stabilité chimique des molécules sont influencée par les propriétés chimiques telles que : le potentiel d'ionisation (I) lié directement à l'énergie de l'HOMO, l'affinité électronique (A), elle est liée directement à l'énergie de la LUMO. L'affinité électronique qui est peut être combinée avec le potentiel d'ionisation pour donner le potentiel chimique (μ), dureté globale (σ), mollesse globale (η), l'électro-négativité (χ) et l'indice globale d'électrophilicité (ω), ce dernier peut être calculé en utilisant le potentiel chimique et l'électro-négativité. Le moment dipolaires et les paramètres thermodynamiques. Ces paramètres sont calculés directement par les énergies des orbitales HOMO et LUMO, selon les relations suivantes :

$$I = -E_{\text{HOMO}} \quad (14) \quad \omega = \chi^2/2\eta \quad (18)$$

$$A = -E_{\text{LUMO}} \quad (15) \quad \sigma = 1/\eta \quad (19)$$

$$\chi = -[1/2(E_{\text{LUMO}} + E_{\text{HOMO}})] \quad (16) \quad \mu = -\frac{1}{[2(I+A)]} \quad (20)$$

$$\eta = 1/2(E_{\text{LUMO}} - E_{\text{HOMO}}) \quad (17)$$

II.9. Simulation de la dynamique moléculaire

Nous avons utilisé le logiciel Materials Studio 7.0 pour effectuer les simulations de la dynamique moléculaire (SDM) [12]. Dans cette étude, nous sélectionnons la surface de Fe (100) pour les simulations des modes d'adsorption des composés étudiés sur l'interface Fe.

La boîte de simulation utilisée pour réaliser la simulation de la dynamique moléculaire de dimensions (17,20 × 22,93 × 22,93 Å) avec conditions aux limites. La tranche de fer, la quantité de molécules d'eau comprenant le composé étudié sont associés à la boîte de simulation. Avant de commencer la simulation la surface de Fe (100) et la géométrie moléculaire des composés étudiés dans les états gazeux et aqueux ont été optimisés pour des énergies minimales. Les simulations de la dynamique moléculaire ont été effectuées à 298 K,

ensemble NVT, avec un pas de temps de 0,1 fs et une période de simulation de 50 ps en utilisant le champ de force COMPASS.

Pour calculer l'énergie d'interaction ($E_{interaction}$) entre les molécules d'inhibiteurs et l'interface Fe (100) nous avons utilisé l'équation suivante :

$$E_{interaction} = E_{total} - (E_{Fe} + E_{inh}) \quad (21)$$

$$E_{interaction} = E_{total} - (E_{Fe+H_2O} + E_{inh}) \quad (22)$$

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

E_{Fe} : Est l'énergie de la surface de Fe.

E_{Fe+H_2O} : Est l'énergie de la surface de Fe en présence des molécules d'eau,

E_{inh} : Est l'énergie de la molécule inhibitrice seule.

L'énergie de liaison ($E_{Liaison}$) est la valeur négative de l'énergie d'interaction $E_{interaction}$:

$$E_{Liaison} = -E_{interaction} \quad (23)$$

II.10. Activité antibactérienne et antifongique

II.10.1.Introduction

L'organisme humain, toujours exposé à une multitude de microbes (bactéries, virus, champignons.....), il est doté d'un système complexe de défense qui lui permet d'héberger ces microbes sans leur permettre d'envahir ses tissus. Cependant, dans certaines conditions, ces microbes peuvent entraîner une maladie infectieuse grave [13]. Les maladies infectieuses causées par les bactéries et les champignons affectent des millions de personnes dans le monde entier, et causent de lourdes pertes à l'économie. Un grand nombre de médicaments ont été découverts jusqu'ici pour lutter contre ces infections. Dans certains cas, aucun de ces médicaments ne pourrait détruire complètement ces micro-organismes parce que, ces derniers ont développé une résistance à ces médicaments. La découverte de nouveaux antibiotiques est nécessaire. Les phosphonates, d'une façon générale sont des analogues des phosphates naturels, ils ont des propriétés chimiques et biologiques différentes, ce qui leur confère des applications biologiques et médicales [14,15]. Dans ces composés, la liaison P-O est remplacée par une liaison P-C, cette substitution permet d'accéder à des composés plus stables et empêche leur hydrolyse par les phosphatases.

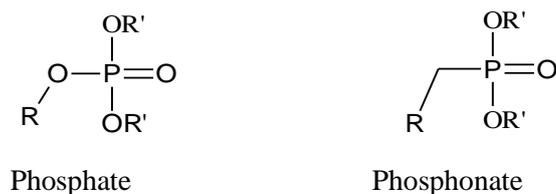


Figure II. 2: Structure de phosphate et phosphonate

La réactivité chimique du groupement phosphoryle P=O peut affecter l'activité biologique des composés contenant ce motif, avec une amélioration de l'index thérapeutique des structures analogues. Les α -hydroxyphosphonates, ainsi que leurs acides correspondant sont décrits comme des classes importantes de composés ayant un potentiel biologique, ils ont montrés une activité antivirale [16].

II.10.2. Matériel biologique et méthodes

L'évaluation de l'activité antibactérienne et antifongique, in vitro, de quatre molécules synthétisées est réalisée en collaboration avec le laboratoire de microbiologie de l'université Ferhat Abbas, Sétif-1.

L'évaluation de l'effet antibactérien des α -hydroxyphosphonates est testée par la méthode de la diffusion sur gélose, c'est le protocole international le plus employé, le plus adéquat. La méthode des disques est une méthode de diffusion des produits, à tester à partir d'un disque de papier buvard qui permet de mesurer qualitativement la sensibilité des souches aux effets antimicrobiens. Cette méthode nous fournit des résultats préliminaires sur la sensibilité des souches et les activités antibactériennes du produit, grâce aux diamètres des zones d'inhibition qui apparaissent autour des disques mesurés en millimètres, les résultats ont été comparés avec l'antibiotique standard, le 2,2-dichloro-N-acétamide (DCNAA), utilisé comme contrôle positif et le solvant DMSO utilisé comme contrôle négatif. Pour cette étude, nous avons préparé différentes dilutions des α -hydroxyphosphonates en $\mu\text{g/ml}$. La sensibilité aux composés testés a été étudiée par la méthode de diffusion en milieu solide (méthode des disques).

II.10.2.1. Méthode de diffusion en milieu gélose

La gélose Muller-Hinton [17], coulée en boîte de Pétri sur une épaisseur de 4 mm, ensuite séchée avant l'emploi.

II.10.2.1.1. Préparation de l'inoculum

A partir d'une culture pure des souches de 18 à 24 heures, on prépare une suspension bactérienne dans l'eau physiologique stérile (0.9 %), son opacité doit être équivalente à 0.5 MF (0.5×10^6 cellules / ml) ou bien doit être équivalente à une D.O de 0.08 à 0.1 lue à 625 nm.

II.10.2.1.2. Ensemencement

L'ensemencement se fait par la méthode de Kirby-Baur, par écouvillonnage.

- Plonger un écouvillon stérile dans une suspension bactérienne et laisser s'imbiber.
- Le sortir du tube en l'essorant doucement sur la paroi, afin de décharger le surplus.
- Ensemencer sur milieu Muller-Hinton, dont l'épaisseur de la gélose est de 4 mm, en frottant l'écouvillon sur sa surface et en tournant la boîte 3 fois 60° afin d'assurer une bonne distribution de l'inoculum, sans oublier de faire pivoter l'écouvillon sur lui-même.
- A la fin de l'ensemencement, nous passons l'écouvillon sur la périphérie de la gélose.
- Laisser sécher les boîtes pendant 15 à 20 mn.

II.10.2.1.3. Application des disques

Les disques de papier buvard vierges, stériles, préalablement trempés dans une concentration des composés d'essai, sont appliqués sur la gélose [18,19] à l'aide d'une pince bactériologique stérile dans le milieu Muller-Hinton ensemencé. Une fois appliquée, le disque ne doit pas être déplacé.

II.10.2.1.4. Incubation

Les boîtes ont été inversées et incubées pendant 24 h à 37°C . La sensibilité a été évaluée sur la base du diamètre de la zone d'inhibition (DZI) contre les souches bactériennes à Gram-positif et à Gram-négatif.

II.10.2.1.5. Lecture

Pour chaque souche, et pour chaque composé :

- Mesurer avec précision, en millimètre, le diamètre de la zone d'inhibition.
- Les résultats de l'antibiogramme indiquent alors si la bactérie est sensible ou résistante aux composés étudiés.

II.10.3. Détermination de la CMI et de la CMB

Concentration minimale inhibitrice (CMI) est la plus petite concentration d'antibiotique nécessaire pour inhiber totalement la croissance d'une souche bactérienne, mais, ne la tue pas après 18 heures de culture à 37 °C. Cette valeur caractérise l'effet bactériostatique d'un antibiotique.

Pour réaliser cette expérience, on met dans chaque tube une même quantité connue de bactérie, on ajoute des quantités d'antibiotique à différentes concentrations, après incubation de 18 heures, on observe les états de changement, si un tube est trouble, c'est que la bactérie s'est multipliée, le premier tube qui présente une solution claire nous donne la concentration minimale inhibitrice (CMI). Une concentration plus élevée d'antibiotiques va tuer les organismes, c'est ce qu'on appelle la concentration minimale bactéricide (CMB).

La concentration minimale inhibitrice (CMI) et la concentration minimale bactéricide (CMB), pour nos échantillons (DHPMP, DH4MPMP, AHPMP et AH4MPMP) ont été déterminées par la technique de dilution [20,21] sur les bactéries pathogènes cité au tableau V.35, à des concentrations de 5 µg/ml jusqu'à 480 µg/ml .Un tube à essai témoin contenant seulement le milieu de bouillon nutritif a été utilisé pour confirmer la stérilité du milieu. Une suspension bactérienne de 10 µl contenant 0.5×10^6 cellules / ml a été inoculée dans tous les tubes. Pour observer la croissance bactérienne, tous les tubes à essai ont été incubés à 37 ° C pendant 24 heures, pour déterminer la CMI et 96 heures pour la détermination de la CMB, le tube à essai qui ne présente aucune croissance du micro-organisme, sa concentration est prise comme valeur de la CMI du composé. Pour déterminer la CMB, en utilise les tubes ayant servi pour la détermination de la CMI séjourner pendant 96 heures et on observe l'évolution des bactéries, le premier tube qui présente une solution claire, sa concentration est considérée la CMB.

II.10.4. Activité antifongique

Pour estimer les propriétés antifongiques, chaque échantillon est testé à des concentrations de 100 et 200 µg/ml. Le DMSO utilisé comme solvant et comme témoin négatif, contre les deux champignons (*Candida albicans* (ATCC90028) et *Aspergillus fumigatus* (ATCC 204305). Le protocole expérimental était presque identique à celui du test antibactérien seulement les boîtes ont été incubées à 37 °C pendant 48 h.

Références

- [1] B. Jirgensons, Springer-Verlag, Berlin, Helderberg, (1969), New-York.
- [2] E. E. Abd El Aal, S. Abd El Wanees, A. Farouk, S. M. Abd El Haleem, *Corros. Sci.*, 68 (2013) 14-24.
- [3] D. K. Yadav, M. A. Quraishi, B. Maiti, *Corros. Sci.*, 55 (2012) 254-266.
- [4] M. Behpour, S. M. Ghoreishi, N. Soltani, M. Salavati-Niasari, *Corros. Sci.*, 51 (2009) 1073-1082.
- [5] D. Randolt, *Traité des Matériaux Corrosion et Chimie de Surface des Métaux.* 11 (1993) 12.
- [6] U. R. EVANS, Edition ARNOLD, LONDON : s.n., (1981).
- [7] A. Silva, E. D'Elia, *Corros. Sci.*, 52 (2010) 788-793.
- [8] W. Sham, L. Kohn, *Phys. Rev.*, 140 (1965) 1133-1138.
- [9] Bagayoko, D. MSAS-2014, 2014 Malian symposium of Applied sciences.
- [10] J. AD., Becke, *J. Chem. Phys.*, 98 (1993) 5648-52.
- [11] C. Lee, W. Yang, R.G. Parr, , *Phys Rev B*, 37 (1988) 785-9.
- [12] Materials Studio 7.0. San Diego, CA: Accelrys Inc.; 2013.
- [13] K. Rhayour, Université Sidi Mohamed Ben Abdellah Faculté des Sciences Dhar Mehraz -Fès- (2002).
- [14] M. Attolini, G. Iacazo, G. Peiffer, Y. Charmasson, M. Maffei, *Tetrahedron: Asymmetry*, 15 (2004) 827.
- [15] G. M. Blackburn, D. A. England, F. Kolkmann, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 134 (1981) 930-932.
- [16] R. Snoeck, A. Holey, P. C. Dewolf, J. Van Den Oord, E. De Clercq, G. Andrei, *Antimicrob. Agents Chemother* , 46 (2002) 3356-3361.
- [17] R. Rummel, M. van Gelderen, R. Koop, E. Schrama, F. Sansò, M. Brovelli, F. Migliaccio, F. Sacerdote, New Series, Netherlands Geodetic. Commission, Delft (1993).
- [18] K.R. Cruickshank, *Medical Microbiology, A Guide to Diagnosis and Control of Infection*, 2nd Ed. E.S. Livingston Ltd., Edinburgh and London (1968).
- [19] A. W. Beuer, M. M. Kirby , J. C. Sherries and A. Truck, *Am J ClinPathol* , 45, (1969) 493.
- [20] J.R. Starke Chapter 32: Infective Endocarditis. In: Feigin RD, Cherry JD (eds). *Textbook of Pediatric Infectious Diseases*, 4th edition, Philadelphia: W.B. Saunders, (1998) 315-338.
- [21] K.I. waki, S. Koya-Miyata, K. Kohno, S. Ushio. *Nat. Med.*, 53, 72-79.

Chapitre III

Synthèse et caractérisation des

α - hydroxyphosphonates

Chapitre III

Synthèse et caractérisation des α -hydroxyphosphonates

III.1. Introduction

La synthèse des composés potentiellement actifs dans différents domaines s'est développée considérablement ces dernières années.

Les phosphonates fonctionnalisés avec des groupements hydroxy ont attiré une attention considérable ces dernières années pour leurs rôles, dans des processus biologique comme agents antibactériens [1], inhibiteurs d'enzymes [2], agents anti-tumoraux [3], anticorrosif [4-11] et dans la protection de l'environnement [12-15]. Pour la synthèse de nos produit nous avons utilisé le benzaldéhyde et le 4-méthoxybenzaldehyde comme réactifs de base pour introduire le motif $\text{PO}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$.

III.2. Synthèse de diéthyl [hydroxy (phényl) méthyl] phosphonate (DHPMP)

Le diéthyl [hydroxy (phényl) méthyl] phosphonate (DHPMP) a été synthétisé par la réaction chimique du benzaldéhyde à température ambiante (1 mmol, 0,106 g, pureté 99 %, Sigma Aldrich), du tri-éthyle phosphite (1 mmol, 0,166 g, pureté 99 %), en présence d'un acide de Lewis comme catalyseur, $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (1 mmol, 0,238 g, pureté 98 %), sous atmosphère d'azote. La couleur bleue est apparue après 1h de réaction. La progression de la réaction a été suivie par la chromatographie sur couche mince à gel de silice avec l'acétate d'éthyle / n-hexane (1: 4) comme éluant ; Une seule tache a été observé après 16 h de réaction. Pour la purification, du chloroforme à 10 mL a été ajouté au mélange réactionnel, puis filtré pour séparer le catalyseur, évaporé sous vide pour éliminer le chloroforme. Pour s'assurer que tout le catalyseur a été éliminé, le produit obtenu a été séparé dans une ampoule à décanter en ajoutant de l'eau distillée (2 x 100 mL) et du dichlorométhane (2 x 50 mL). La phase organique a été séchée avec du Na_2SO_4 , le composé recherché est obtenu sous forme de solide blanc avec un rendement de 70 %, le produit obtenu est solubilisé à chaud dans le n-hexane, après deux semaines, on a obtenu des cristaux. Le schéma de la réaction est représenté sur la figure III.1.

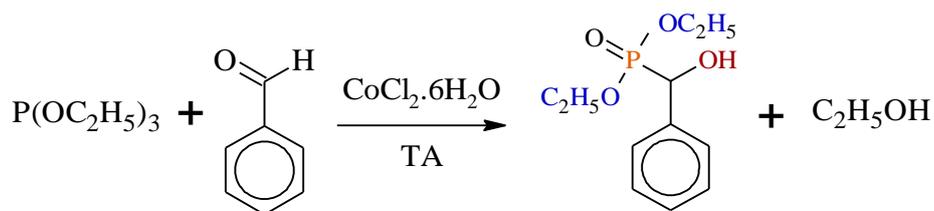


Figure III. 1: Schéma de la réaction de synthèse de DHPMP.

III.2.1. Spectrométrie UV-visible de DHPMP

Le spectre d'absorption UV-vis de la molécule DHPMP dans l'acétate d'éthyle est illustré sur la figure III.2 ($\epsilon_{258} = 17626 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$) qui est attribué aux systèmes aromatiques ou à l'excitation électronique dans cette région [16]. En général, la bande d'absorption du benzène apparaît à environ 210 nm par rapport à l'énergie requise pour la transition π - π^* [17]. Avec une longueur d'onde de coupure égale à 292 nm, l'absorption est négligeable dans la gamme visible (entre 280 nm et 800 nm), ce qui est suffisant pour le doublement de la fréquence laser et d'autres applications optoélectroniques connexes dans le domaine ultra-violet [18].

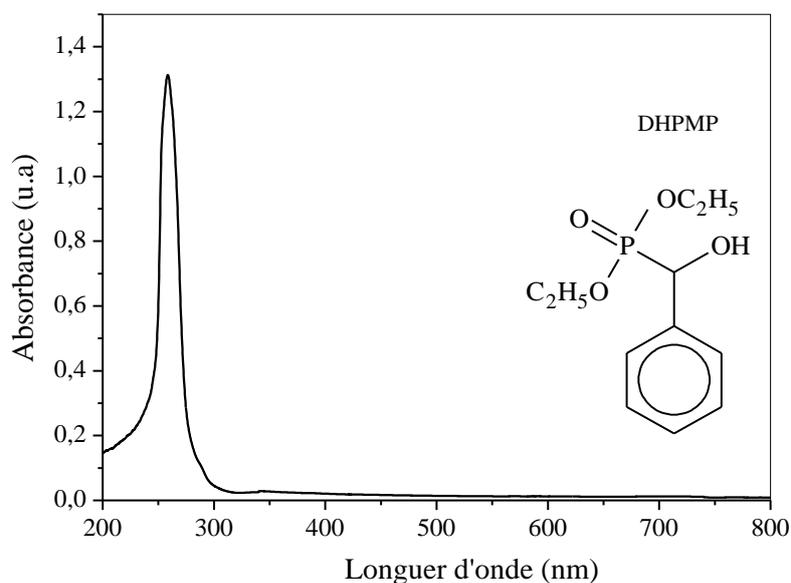


Figure III.2: Spectre UV-vis de la molécule DHPMP dans l'acétate d'éthyle $C = 0.1 \text{ mM}$ à température ambiante.

III.2.2. Caractérisation par spectroscopie FT-IR de DHPMP

Le spectre FT-IR du cristal DHPMP est illustré par la figure III.3. Les fréquences de vibration caractéristiques des groupes fonctionnels présents dans le cristal ont été attribuées et collectées dans le tableau III.1. La large bande autour de 3626 cm^{-1} due à des vibrations

d'élongation symétriques d'O-H, l'élongation C-H aromatique est observée à 3008 cm^{-1} tandis que le type d'élongation aliphatique de C-H est observé à 2925 cm^{-1} . La bande pointue observée à 1646 cm^{-1} est attribuée au type de vibrations du cycle aromatique, tandis que le mode de déformation dans le plan asymétrique C-H de CH_3 et CH_2 se produit à 1493 cm^{-1} et 1392 cm^{-1} . La bande IR moyenne à 1362 cm^{-1} est affectée à O-H en mode de vibration de flexion plane. La bande correspondant au mode d'élongation $\text{P} = \text{O}$ apparaît à 1231 cm^{-1} . La bande forte à 698 cm^{-1} est due au mode de vibrations symétriques du cycle aromatique, caractéristiques du cycle aromatique monosubstitué.

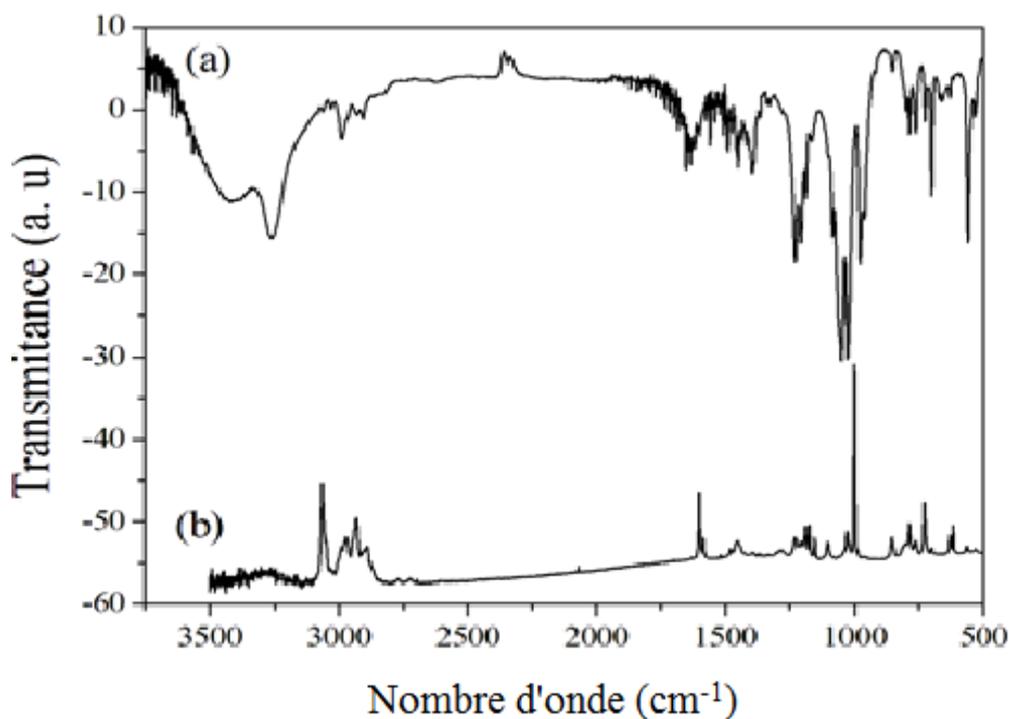


Figure III.3: Spectre (a) FT-IR et (b) Raman de la molécule DHPMP.

Tableau III.1: Fréquences de vibration expérimentaux et théoriques (B3LYP/ 3-21G (+,*)) et B3LYP / 6-31G (d, p) et leurs assignements.

Expérimental		B3LYP / 3-21G (+,*))			B3LYP / 6-31G (d, p)			Attribution
IR	Raman	Fréquences (cm ⁻¹)	IR (A _i)	Raman (I _i)	Fréquences (cm ⁻¹)	IR (A _i)	Raman (I _i)	
3626	-	3508.72	5.02	69,97	3565.83	000.00	004.87	Vibration d'élongation asymétrique de O-H
3228	-	3216	6.77	2.99	3092.82	004.26	064.40	Vibration d'élongation symétrique de O-H alcool
3008	3070	3213.32	2,072	100	2998.60	000.17	032.50	vibration d'élongation des C-H aromatique
2925	2935	3153.32	3,46	4,65	2932.27	000.03	100.00	vibration d'élongation asymétrique des C-H aliphatique
2875	2893	3068.5	4,08	0,47	2916.88	000.01	018.63	vibration d'élongation symétrique des C-H aliphatique
1646	1605	1537.8	2,56	0,47	1594.96	002.62	027.19	Vibration d'élongation de C=C Benzénique
1455	1454	1455.31	3,04	0,84	1436.33	003.76	026.44	Vibration de déformation de C-H aliphatique
1231	1216	1245.64	29,98	2,37	1256.54	005.61	010.17	Vibration d'élongation de P=O
-	1177	1191.14	13,41	3,81	1150.79	100.00	025.92	Vibration d'élongation de P-O-Et
-	1110	1177.92	0,91	1,46	1133.49	054.59	002.20	Vibration de déformation de C-H Benzénique
-	1102	1058.9	0,45	0,59	1120.03	060.75	001.02	Vibration de déformation de C-C Benzénique
1047	-	1030.72	21,07	28,69	1111.37	055.02	000.68	Vibration d'élongation symétrique de C-C
-	1027	1028.83	100	6,82	1015.23	047.27	007.00	Vibration d'élongation symétrique de P-O
-	1002	883.3	0,24	0,31	0972.93	001.56	009.03	Relaxation des liaisons C=C du benzène
-	725	768.32	1,66	3,25	0747.96	008.49	000.62	Vibration d'élongation de P-C
698	-	652	0,27	3,04	0678.74	000.58	000.98	Benzène monosubstitué
604	617	428.5	0,02	0.00	0600.87	053.53	000.97	Cycle du benzène quadrant hors du plan
-	-	283.79	4,90561	1,27	0383.59	000.37	000.18	Vibration d'élongation asymétrique d'O-H l'alcool
-	-	92.54	0,76	0,13	0095.17	001.15	000.71	Réseau de vibration

Remarque : Les intensités relatives de l'IR et Raman sont normalisées à 100 par l'absorption maximale du pic.

III.2.3. Caractérisation de DHPMP par spectroscopie RMN ^1H

Le spectre RMN ^1H de la molécule DHPMP en présence de CDCl_3 , 300 MHz est représenté par la Figure III.4. Le multiplet (6H, m, $J=7.1$ Hz) vers 1.27 ppm correspond aux CH_3 , Le quadruplet vers 4.06 ppm correspond au CH_2 . Le proton de OH n'a pas une position fixe par exemple dans ce spectre son signal correspond à un singulet (1H, s) vers 4.87 ppm. Le doublet du proton (1H, d, $J= 10.8$ Hz) vers 5.03 ppm correspond au proton de P-C-H et les cinq protons aromatiques ont donné un multiplet (5H, m) entre (7.47 - 7.31 ppm).

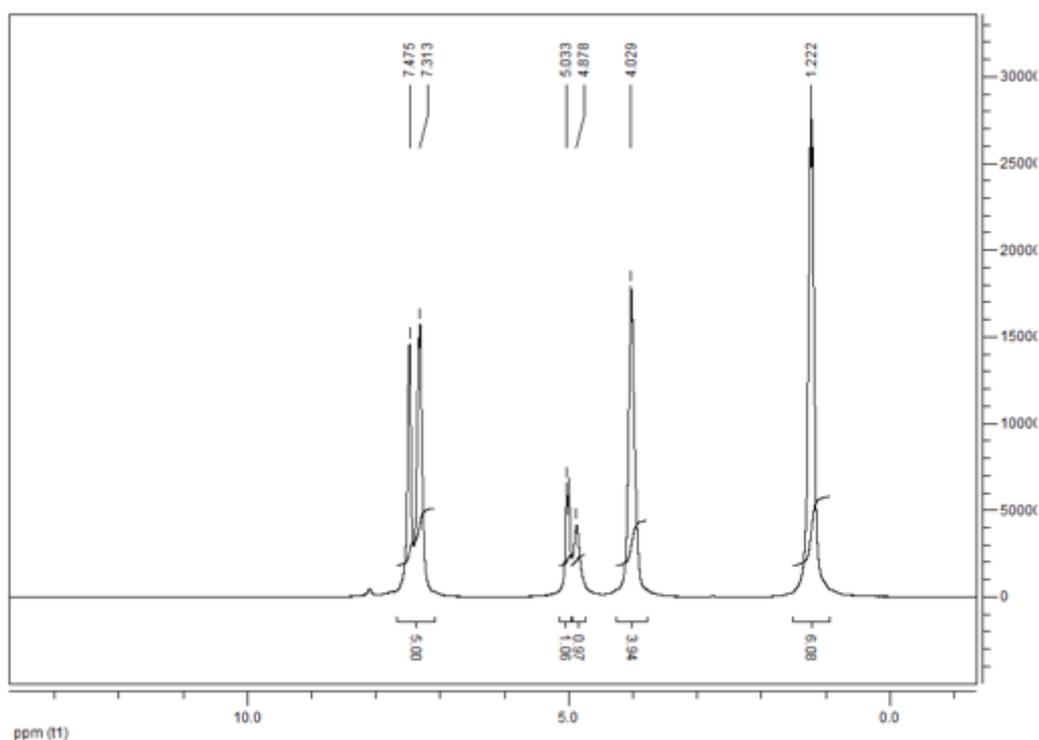


Figure III.4: Spectre RMN ^1H de la molécule DHPMP (25°C, 300 MHz, CDCl_3).

III.3. Synthèse de l'acide [hydroxy (phényl) méthyl] phosphonique (AHPMP)

L'ester DHPMP obtenu est dissout dans 25 ml d'une solution contenant 12 ml d'acide chlorhydrique 37 %, le mélange est chauffé dans un montage à reflux à 100 °C pendant 24 h. Le solvant est évaporé, Le composé attendu (AHPMP) est obtenu comme un solide de couleur rose de rendement de 80 %. Le schéma de la réaction d'hydrolyse est représenté sur la figure III.15. L'analyse par IR montre une bande à 1237 cm^{-1} caractérisant la fonction P=O et une bande à 947 cm^{-1} correspondant à la fonction P-OH.

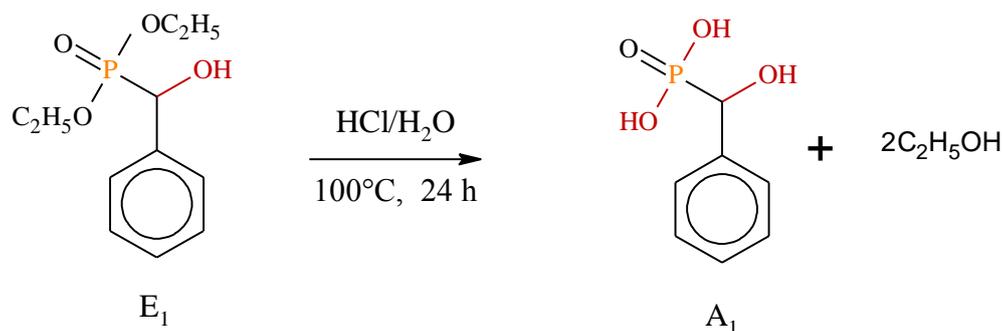


Figure III.5: Schéma de la réaction d'hydrolyse de DHPMP.

III.3.1. Spectrométrie UV-visible d'AHPMP

Le spectre d'absorption UV-Visible d'AHPMP est illustré sur la figure III.16 Il comprend une forte bande d'absorption située dans l'ultraviolet autour de 270 nm ($\epsilon_{258} = 17626 \text{ l.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$) qui est due aux systèmes aromatiques ou à l'excitation électronique dans cette région. Nous remarquons un déplacement bathochrome ce qui est due à l'augmentation de la longueur d'onde d'AHPMP par rapport à celle de DHPMP (remplacement du groupement éthyle par un hydrogène)

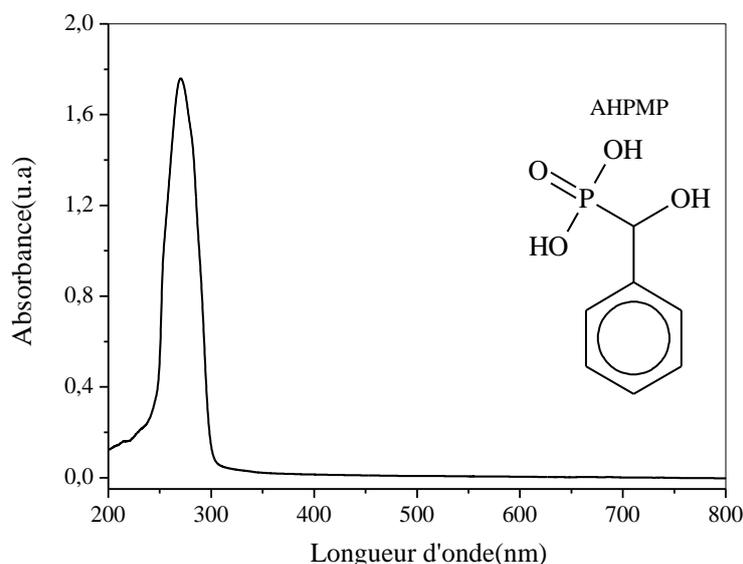


Figure III.6: Spectre UV-vis de la molécule AHPMP dans l'acétate d'éthyle $C=0.1 \text{ mM}$ à température ambiante.

III.3.2. Caractérisation par spectroscopie FT-IR d'AHPMP

Le spectre IR (figure III.17) de l'acide phosphonique AHPMP obtenu après l'hydrolyse du phosphonate DHPMP présente une bande d'absorption moyenne et large à 3197 cm^{-1} due à la vibration d'élongation du groupement hydroxyle et l'apparition de deux bandes 2850 et 2688 cm^{-1} attribuées au $\nu(\text{P-OH})$.

Les bandes d'absorption caractéristiques des fonctions présentes dans le composé AHPMP et leurs attributions sont regroupées dans le tableau III.4.

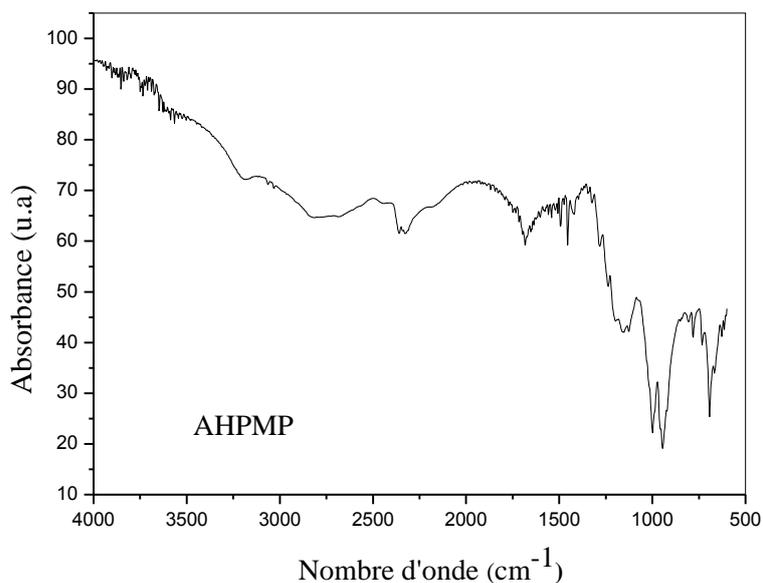


Figure III.7: Spectre FT-IR de la molécule AHPMP.

Tableau III. 2 : Positions et attributions des principales bandes d'absorption IR en cm^{-1} de la molécule AHPMP.

FT-IR	Attributions
3197	ν (OH)
3066	ν (C-H) aromatique
2838et 2678	ν (P-OH)
1683	δ (OH)
1647	ν (P(O)OH)
1489	ν (C-C) du cycle benzène
1458	δ (C-H) Aliphatique
1239	P=O
1150	ν (C-OH)
1008	ν (P-O)
949	ν (P-OH)
688	Benzène monosubstitué

ν : Vibration d'élongation, δ : vibration de déformation

III.3.3. Caractérisation d'AHPMP par spectroscopie RMN

L'analyse par RMN ^1H , ^{13}C et ^{31}P a confirmé la formation de notre composé AHPMP.

III.3.3.1. RMN ^1H d'AHPMP

Le spectre RMN du proton de la molécule AHPMP dans le DMSO-d_6 , 400 MHz est représenté dans la figure III.8. Le proton d'OH dans ce spectre son signal correspond à un singulet (1H, s) situé à 5,21 ppm. Le doublet du proton (1H, d, $J = 10,8$ Hz) à 4,83 ppm

correspond au proton de P-C-H et les cinq protons aromatiques ont donné un multiplet (5H, m) entre (7.5 - 7.29 ppm). Nous remarquons sur le spectre la disparition des pics caractéristiques des protons P(O) CH₂CH₃ et P(O) CH₂CH₃, et apparition d'un singulet à 4,56 caractéristiques du proton de l'acide phosphonique P-OH. Le singulet à 2,5 ppm est due aux protons du résidu de DMSO-d₆ deutéré.

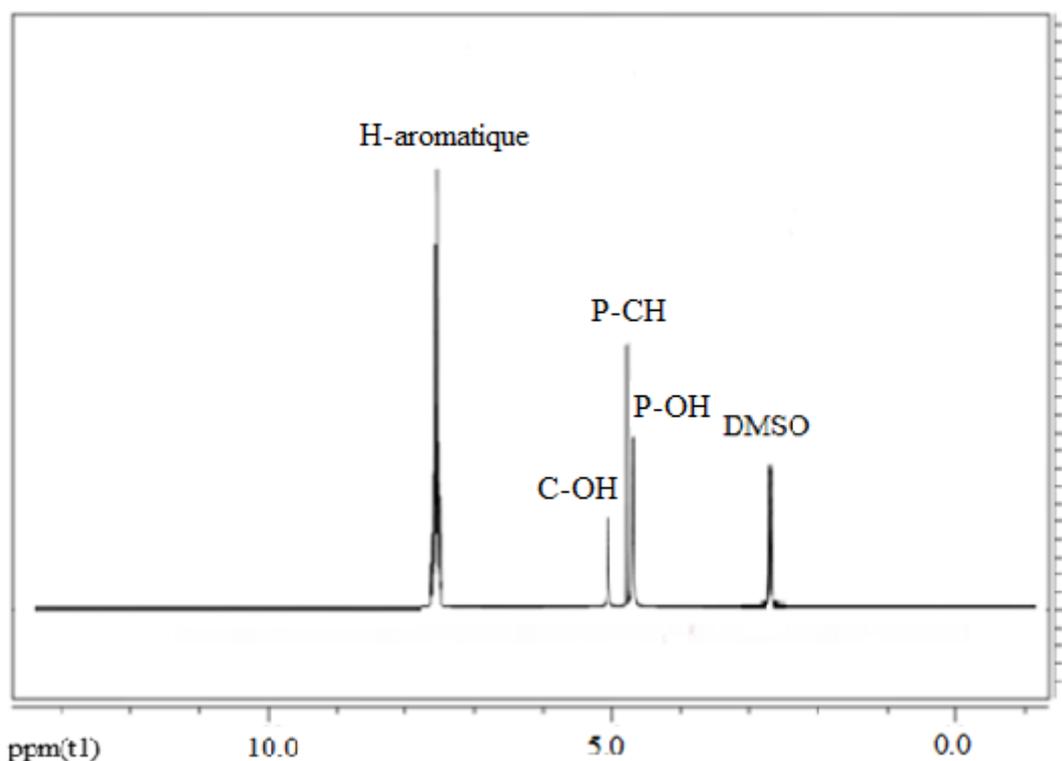


Figure III.8: Spectre RMN¹H de la molécule AHPMP (25°C, 400MHz, DMSO-d₆).

III.3.3.2. RMN ¹³C d'AHPMP

Le spectre RMN ¹³C de la molécule AHPMP est représenté par la Figure III.9. Le pic de résonance observé à 85,15 ppm est attribué au carbone de P-C-H. Le spectre montre la disparition des pics de P(O) CH₂CH₃ et P(O) CH₂CH₃, ceci confirme que l'hydrolyse a eu lieu. Les pics correspondant aux carbones aromatiques sont observés entre 127-137 ppm. Le pic observé autour de 40 ppm est dû au carbone du solvant DMSO-d₆.

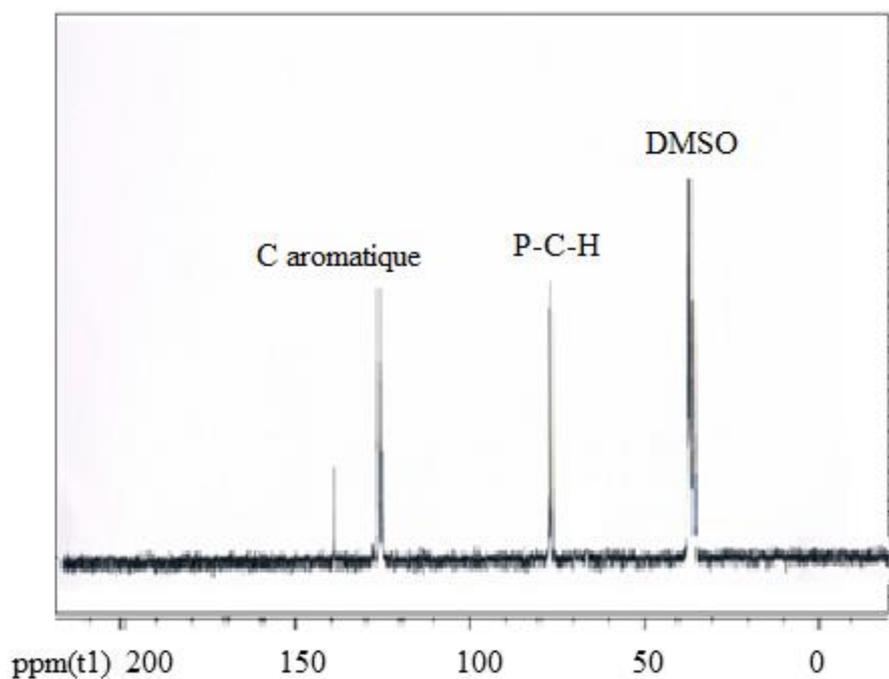


Figure III.9: Spectre RMN ^{13}C de la molécule AHPMP (25°C, 100 MHz, DMSO-d₆).

III.3.3.3. RMN ^{31}P d'AHPMP

La figure III.10 montre le spectre RMN ^{31}P de la molécule AHPMP qui présente un seul pic de résonance à 24,9 ppm ($\text{P}=\text{O}$), confirmant la présence d'un seul type de groupement phosphonate.

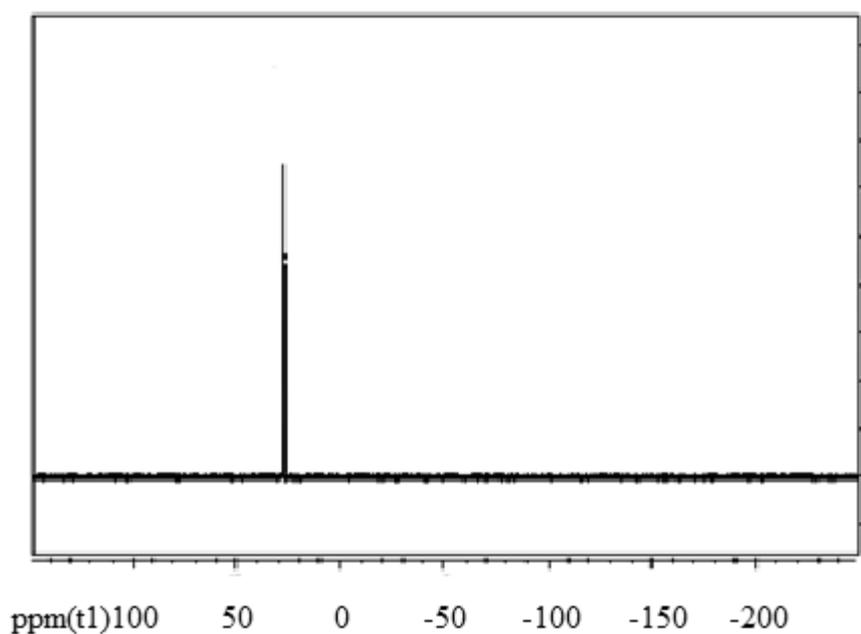


Figure III.10: Spectre RMN ^{31}P de la molécule AHPMP (25°C, 167 MHz, DMSO-d₆).

III.4. Synthèse de diéthyl [hydroxy (4-méthoxyphényl) méthyl] phosphonate (DH4MPMP)

Le diéthyl [hydroxy (4-méthoxyphényl) méthyl] phosphonate (DH4MPMP) a été obtenu par la même méthode de synthèse que le DHPMP seulement nous avons remplacé le benzaldéhyde par le 4-Méthoxybenzaldehyde. Le composé désiré est obtenu comme un solide blanc à un rendement de 75 % Il a subit ensuite une croissance pour devenir un monocristal par la méthode d'évaporation du solvant. Le schéma de la réaction est représenté sur la figure III.5.

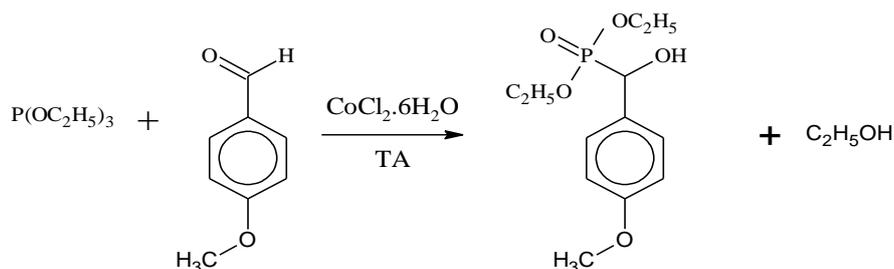


Figure III.11: Schéma de la réaction de synthèse de DH4MPMP.

III.4.1. Spectrométrie UV-visible de DH4MPMP

Le spectre d'absorption UV-Visible du DH4MPMP est illustré sur la figure III.6. Il comprend une forte bande d'absorption située dans l'ultraviolet autour de 274 nm ($\epsilon_{274} = 6783 \text{ l.mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) qui est due aux systèmes aromatiques ou à l'excitation électronique dans cette région.

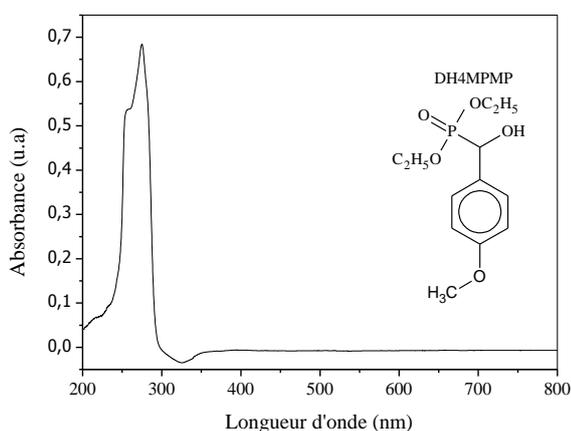


Figure III.12: Spectre UV-vis de la molécule DH4MPMP dans l'acétate d'éthyle $C = 0.1 \text{ mM}$ à température ambiante.

III.4.2. Caractérisation par spectroscopie FT-IR de DH4MPMP

Le spectre IR de la molécule synthétisé DH4MPMP est illustré par la figure III.7, les bandes d'absorption caractéristiques et leurs attributions sont rassemblées dans le tableau III.2. Le spectre IR montre une bande moyenne large située à 3251 cm^{-1} caractéristique du

groupement hydroxyle, les bandes de faible intensité observées dans la région $3015\text{-}2850\text{ cm}^{-1}$ sont attribuées aux vibrations d'élongation de ν (C-H) aromatique et dans les groupements CH, CH₂ et CH₃. La bande située à 1675 cm^{-1} correspond à la déformation de δ (OH) et les deux autres bandes apparaissent à 1602 et 1507 cm^{-1} sont assignées à ν (C=C) aromatique ν (C-C) respectivement. Les bandes de vibrations ν (P=O), ν (P-O-Et) et ν (C-P) sont localisées à 1248 cm^{-1} , 1021 cm^{-1} et 961 cm^{-1} respectivement caractéristiques du groupement phosphonate.

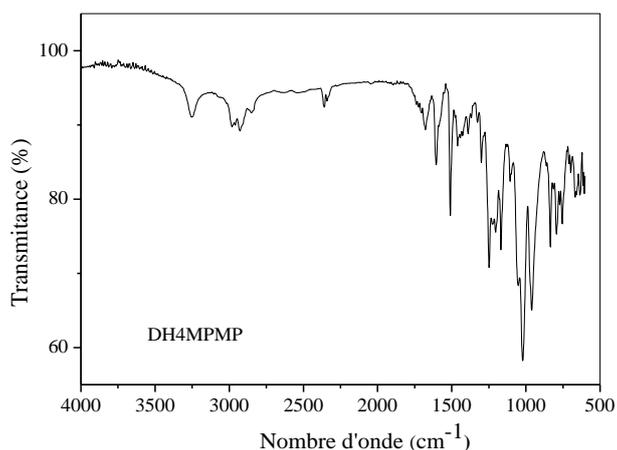


Figure III.13: Spectre FT-IR de la molécule DH4MPMP.

Tableau III. 3 : Principales bandes d'absorption IR de la molécule DH4MPMP.

FT-IR	Attributions
3251	ν (OH)
3010	ν (C-H) aromatique
2987	ν (C-H) asymétrique dans CH ₃
2963	ν (C-H) asymétrique dans CH ₂
2918	ν (C-H) symétrique dans CH ₃
2843	ν (C-H) symétrique dans CH ₂
1661	δ (OH)
1602	ν (C=C) du cycle benzène
1507	ν (C-C) du cycle benzène
1458	δ (C-H)
1303	δ (C-H)
1242	P=O
1166	ν Ar-O-C
1105	ν (C-OH)
1056	ν (P-O-Et) asymétrique
1021	ν (P-O-Et) symétrique
961	ν (P-C)
835 et 799	Cycle benzène disubstitué

ν : Vibration d'élongation, δ : vibration de déformation

III.4.3. Caractérisation de DH4MPMP par spectroscopie RMN

L'analyse par RMN ¹H, ¹³C et ³¹P a confirmé la formation de notre composé DH4MPMP.

III.4.3. 1. RMN ^1H du DH4MPMP

Le spectre RMN du proton de la molécule DH4MPMP dans le DMSO-d_6 , 400 MHz est représenté par la figure III.8.

Nous constatons sur le spectre un triplé (6H, m, $J=7.0$ Hz) apparaissant vers 1.151 ppm est caractéristique des 6H des deux groupements CH_3 de $\text{P(O)CH}_2\text{CH}_3$ et un singlet (3H,s) à 3.749 ppm représente les 3 protons du groupement CH_3 de $(\text{O}-\text{CH}_3)$. Le quadruplet (4H, m) vers 3.941 correspondant aux quatre protons des deux groupements CH_2 de $\text{P(O)CH}_2\text{CH}_3$. Le doublet (1H, d, $J=9.9$ Hz) à 4.846 ppm et le singlet (1H, s, $J=8,6$ Hz) à 6.067 ppm sont attribués aux protons des groupements $\text{P}-\text{CH}$ et OH respectivement. Les multiplets (2H, m) 6.8 ppm et (2H, m) 7.4 ppm caractérise les 4 protons aromatiques ArH . Le singlet à 2,5 ppm est dû aux protons du résidu de DMSO-d_6 deutéré.

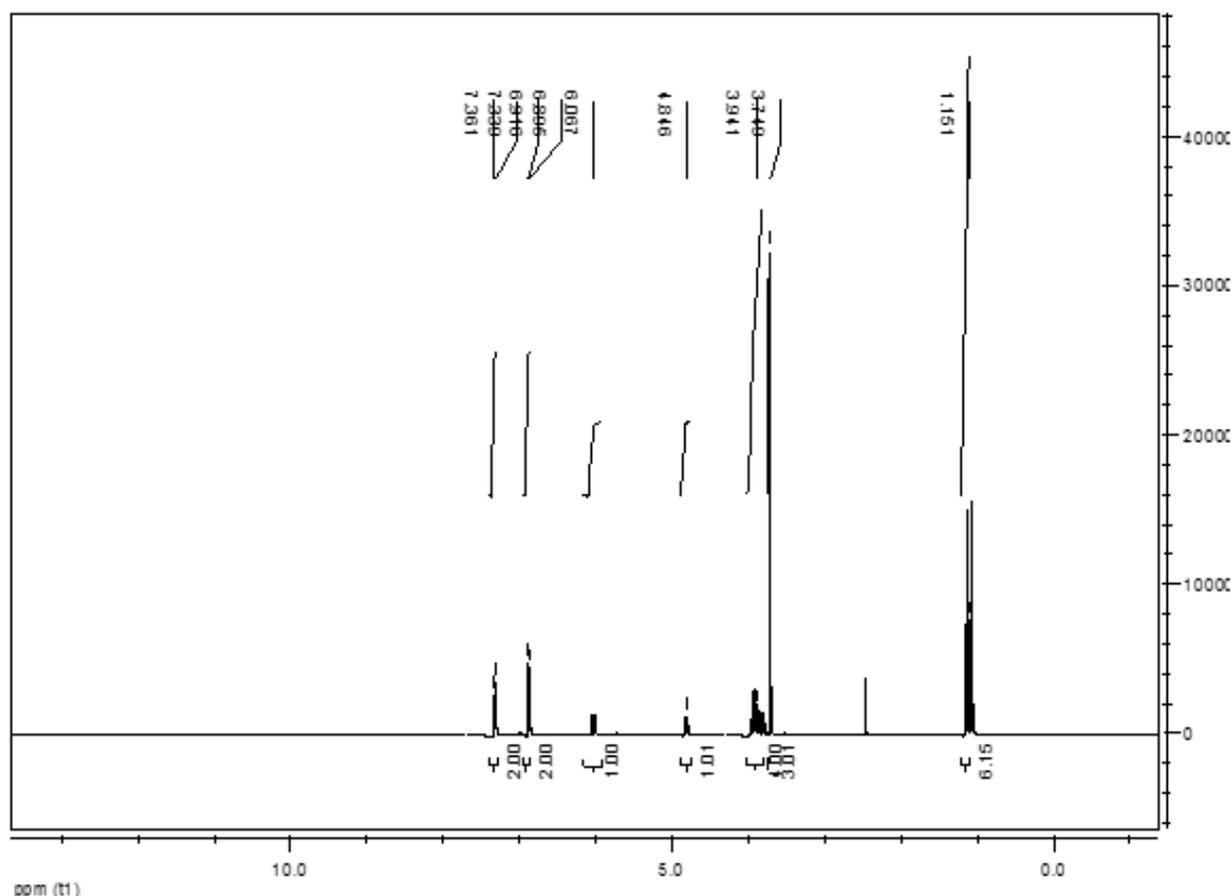


Figure III. 14 : Spectre RMN ^1H de la molécule DH4MPMP (25°C, 400 MHz, DMSO-d_6).

III.4.3.2. RMN ^{13}C du DH4MPMP

Le spectre RMN ^{13}C de la molécule DH4MPMP représenté par la Figure III.15. Les pics de résonance observés à 16,75; 62,23; 55,51 et 68,47 ppm sont attribués respectivement aux

carbones de $P(O)CH_2\text{CH}_3$, $P(O)\text{CH}_2\text{CH}_3$, $O\text{-CH}_3$ et $P\text{-CH}$. les pics correspondant aux carbones aromatiques sont observés entre 113 et 160 ppm. Le pic observé autour de 40 ppm est dû au carbone du solvant DMSO-d6.

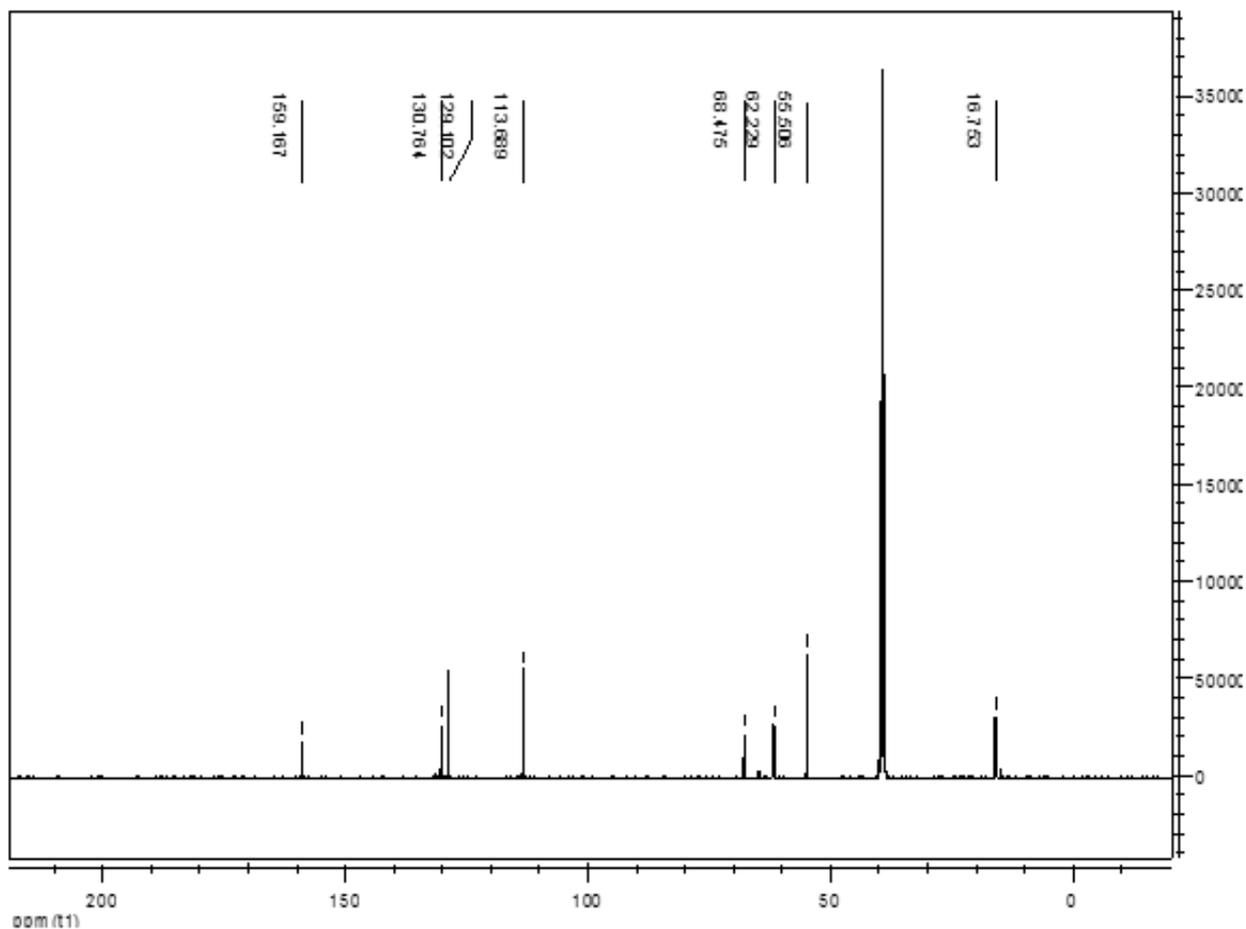


Figure III. 15 : spectre RMN ^{13}C de la molécule DH4MPMP (25°C, 100 MHz, DMSO-d6).

III.4.3.3. RMN ^{31}P du DH4MPMP

La figure III.16 montre le spectre RMN ^{31}P de la molécule DH4MPMP qui présente un seul pic de résonance à 22.03 ppm confirmant la présence d'un seul type de groupement phosphonate.

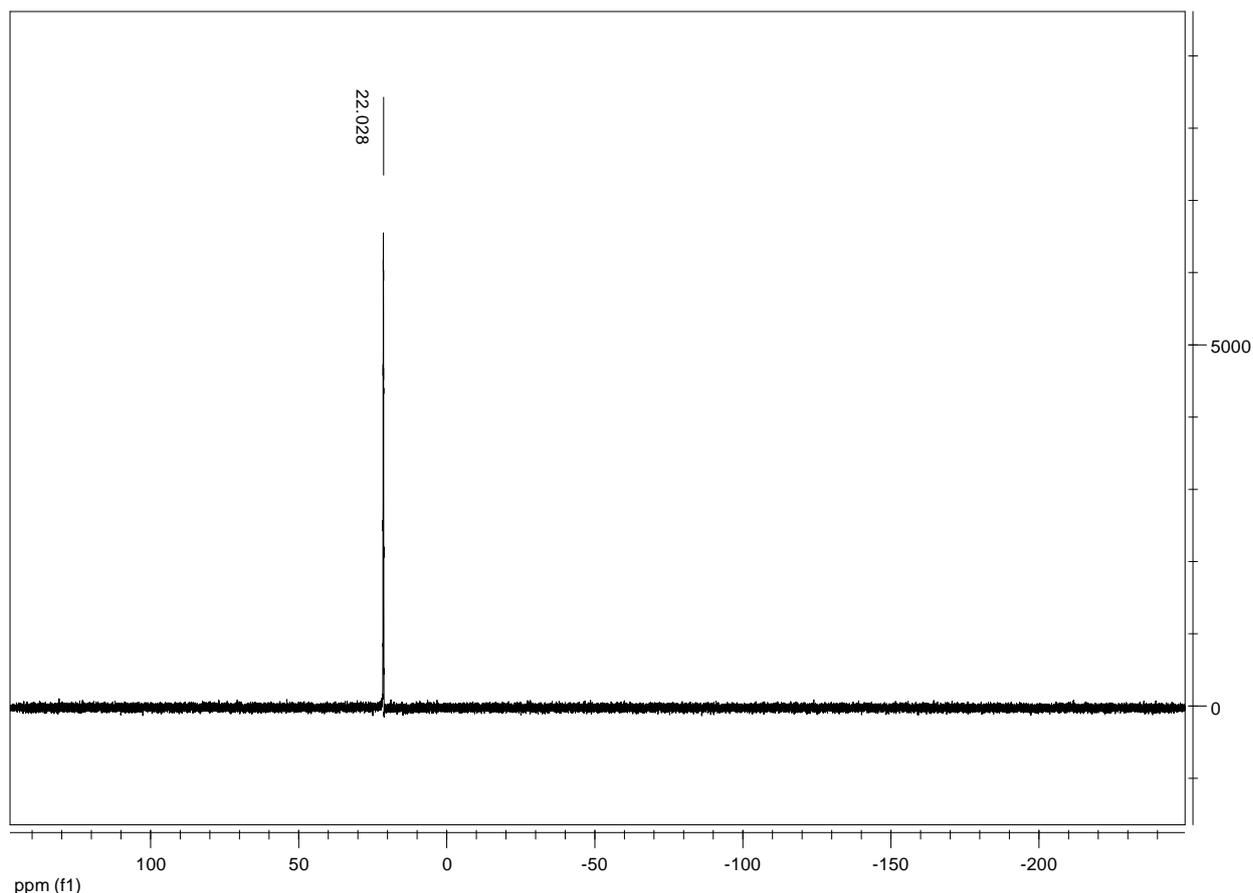


Figure III. 16 : Spectre RMN ^{31}P de la molécule DH4MPMP (25°C, 167 MHz, DMSO-d6)

III.5. Synthèse de l'acide [hydroxy (4-methoxyphényl) méthyl] phosphonique (AH4MPMP)

L'ester DH4MPMP obtenu est dissout dans 25 ml d'une solution contenant 12 ml d'acide chlorhydrique 37 %, le mélange est chauffé dans un montage à reflux à 100 °C pendant 24 h. Le solvant est évaporé, Le composé désiré (AH4MPMP) est obtenu comme un solide de couleur rouge brique à un rendement de 85 %. Le schéma de la réaction d'hydrolyse est représenté sur la figure III.11. L'analyse par IR montre une bande à 1237 cm^{-1} caractérisant la fonction P=O, et une bande à 1160 cm^{-1} correspondant à Ar-O-C et une disparition de la bande P-O-Et et l'apparition de la bande à 947 cm^{-1} correspondants à la fonction P-OH.

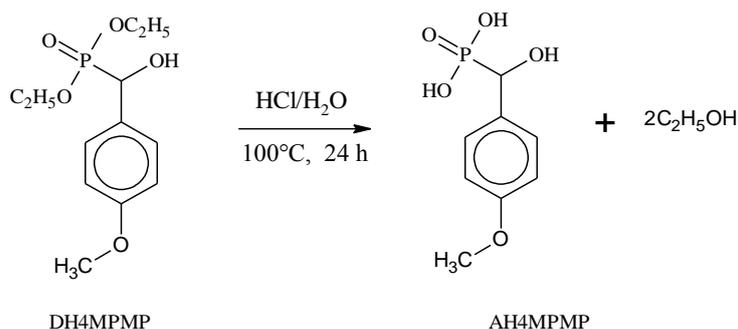


Figure III. 17 : Schéma de la réaction d'hydrolyse de DH4MPMP.

III.5.1. Spectrométrie UV-visible d'AH4MPMP

Le spectre d'absorption UV-Visible du AH4MPMP est illustré sur la figure III.12 Il comprend une forte bande d'absorption située dans l'ultraviolet autour de 258 nm ($\epsilon_{258} = 17626 \text{ l.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$) qui est due aux systèmes aromatiques ou à l'excitation électronique dans cette région.

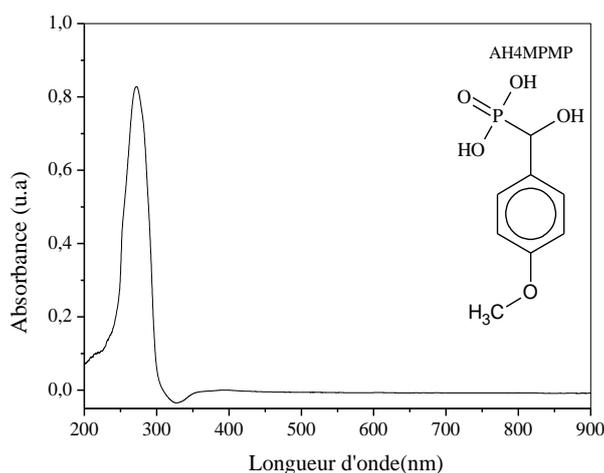


Figure III. 18: Spectre UV-vis de la molécule AH4MPMP dans l'acétate d'éthyle $C=0.1 \text{ mM}$ à température ambiante.

III.5.2. Caractérisation par spectroscopie FT-IR d'AH4MPMP

Le spectre IR de la molécule AH4MPMP est représenté par la figure III.19, a été réalisé et comparé à celui de la molécule DH4MPMP après l'hydrolyse de ce dernier en vue de mettre en évidence la contribution des groupements fonctionnels. Leurs bandes d'absorption caractéristiques et leurs attributions sont rassemblés dans le tableau III.3.

Le spectre IR de la molécule AH4MPMP montre la disparition des bandes d'absorption dans la région $3015\text{-}2850 \text{ cm}^{-1}$ caractéristiques des groupements CH_2 et CH_3 et l'apparition de deux bandes à 2820 et 2675 cm^{-1} correspondent aux modes de vibration de $\nu(\text{P-OH})$ du

groupement acide phosphonique ce qui confirme la formation de la molécule acide phosphonique.

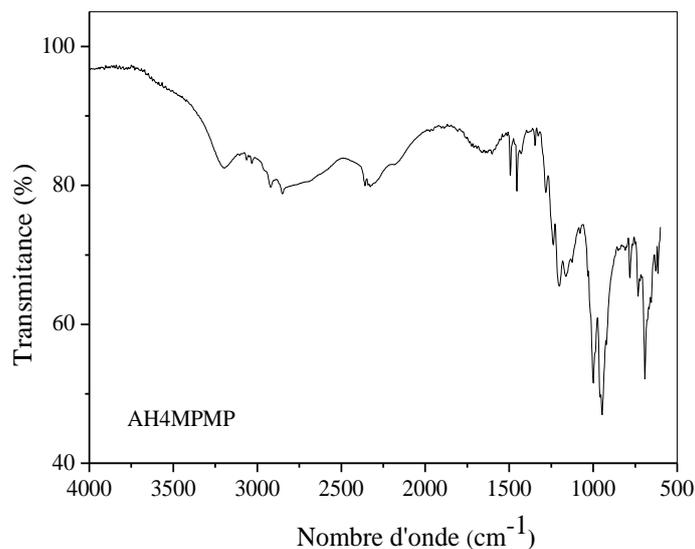


Figure III.19: Spectre FT-IR de la molécule AH4MPMP.

Tableau III. 4 : Positions et attributions des principales bandes d'absorption IR en cm^{-1} de la molécule AH4MPMP.

FT-IR	Attributions
3250	ν (OH)
3013	ν (C-H) aromatique
2820 et 2675	ν (P-OH)
1683	δ (OH)
1624	ν (C=C) du cycle benzène
1490	ν (C-C) du cycle benzène
1458	δ (C-H) du CH et OCH ₃
1303	δ (C-H)
1233	P=O
1163	Ar-O-C
1116	ν (C-OH)
1021	ν (P-O) symétrique
941	ν (P-C)
835 et 799	Cycle du benzène disubstitué

ν : Vibration d'élongation, δ : vibration de déformation.

III.5.3. Caractérisation de AH4MPMP par spectroscopie RMN

L'analyse par RMN ^1H , ^{13}C et ^{31}P a confirmé la formation de notre composé AH4MPMP.

III.5.3. 1. RMN ^1H d'AH4MPMP

Le spectre RMN du proton de la molécule AH4MPMP est représenté par la figure III.20. Le doublet (1H, d, $J=9,9$ Hz) à 4,89 ppm est attribué au proton du groupement P-CH. Les multiplets (2H, m) 6,8 ppm et (2H, m) 7,3 ppm caractérisent les 4 protons aromatiques ArH. Le singulet vers 4,12 est caractéristique du proton OCH₃. Le singulet (1H, s, $J=8,3$ Hz) à 5,27 ppm est attribué au proton C-OH. On remarque dans le spectre la disparition des groupements P(O)CH₂CH₃ et P(O)CH₂CH₃ et apparition d'un singulet vers 4,78 ppm caractéristique des deux protons d'acide phosphonique P-OH. Le singulet à 2,5 ppm est dû aux protons du résidu de DMSO-d₆ deutéré.

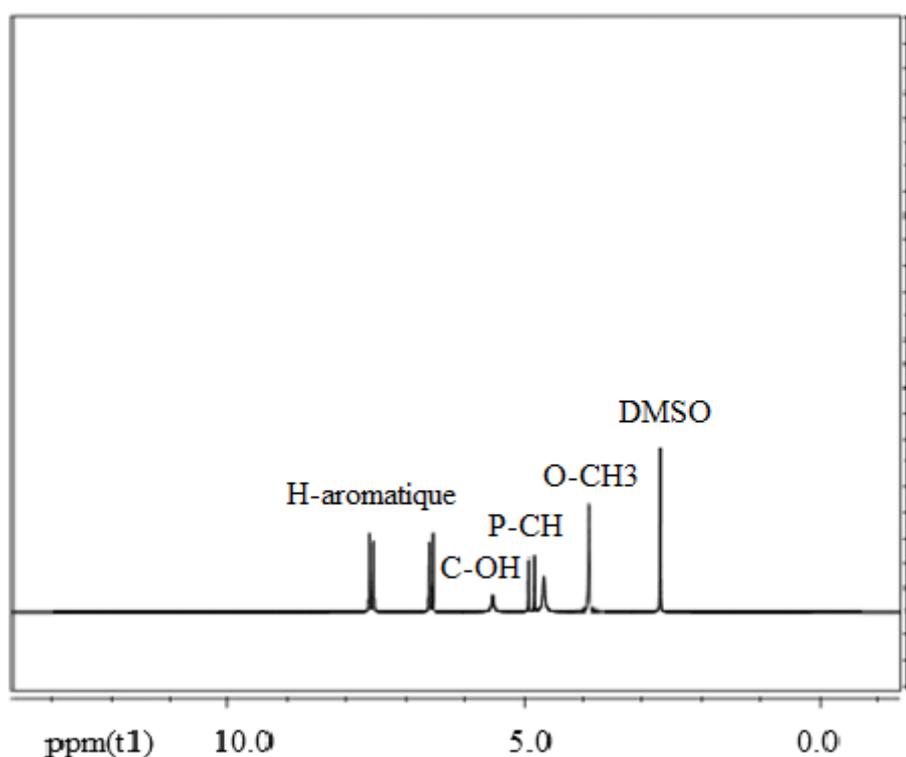


Figure III. 20 : Spectre RMN¹H de la molécule AH4MPMP (25°C, 400 MHz, DMSO-d₆).

III.5.3.2. RMN ^{13}C d'AH4MPMP

Le spectre RMN ^{13}C de la molécule AH4MPMP est représenté par la Figure III.21. Les pics de résonance observés à 55,50, 85,2 ppm sont attribués respectivement aux carbones O-CH₃ et P-CH. Les pics correspondant aux carbones aromatiques sont observés entre 114 et 161 ppm. Le spectre montre la disparition des pics de P(O)CH₂CH₃ et P(O)CH₂CH₃, ceci confirme que l'hydrolyse a eu lieu. Le pic observé autour de 40 ppm est dû au carbone dû au solvant DMSO-d₆.

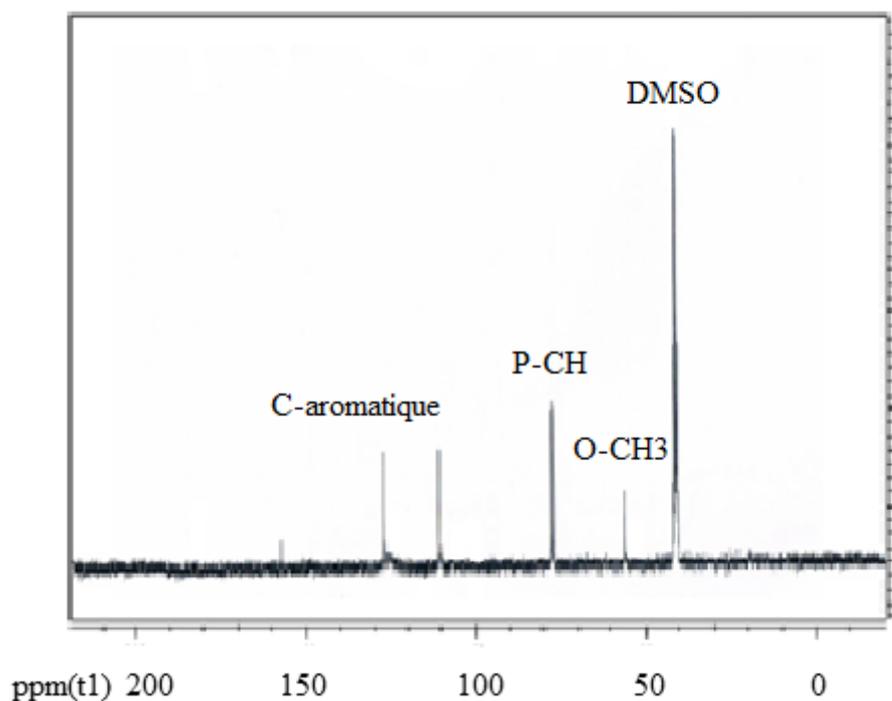


Figure III. 21 : Spectre RMN ^{13}C de la molécule AH4MPMP (25°C, 100 MHz, DMSO-d₆).

III.5.3.3. RMN ^{31}P d'AH4MPMP

La figure III.10 montre le spectre RMN ^{31}P de la molécule AH4MPMP qui présente un seul pic de résonance à 22.028 ppm confirmant la présence d'un seul type de groupement phosphonate.

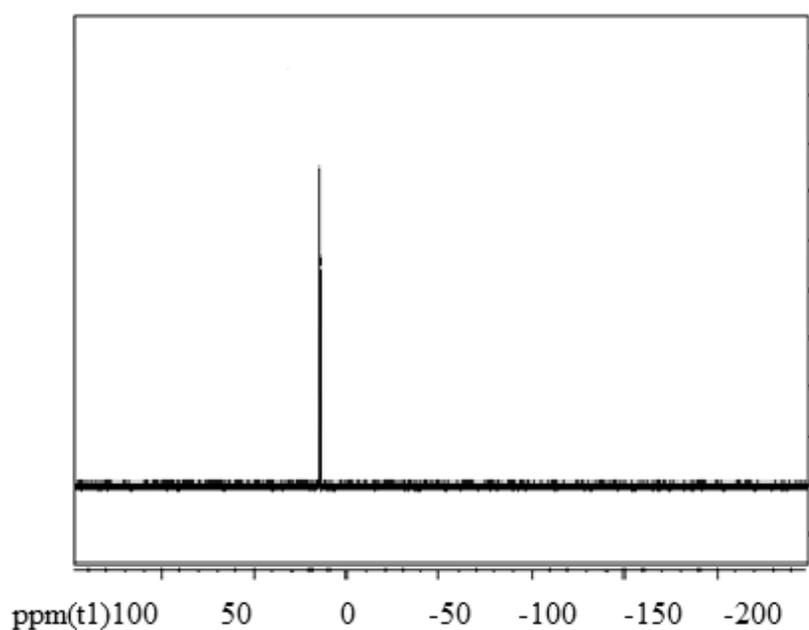


Figure III. 22 : Spectre RMN ^{31}P de la molécule AH4MPMP (25°C, 167 MHz, DMSO-d₆).

III.6. Point de fusion

La température de fusion est une propriété physique caractéristique de la matière. Les points de fusion des composés synthétisés ont été déterminés à l'aide de l'appareil de mesure à capillaire ouvert BÜCHI® melting point B-540. Les résultats obtenus sont regroupés dans le tableau II.5. Nous remarquons que les composés synthétisés ont un aspect différent à celui des produits de départ, ceci indique que les produits obtenus ont des structures chimiques différentes.

Tableau III. 5: Points de fusion des composés synthétisés.

Composés	BA	4MBA	DHPMP	DH4MPMP	AHPMP	AH4MPMP
Aspect	Liquide	Liquide	Solide	Solide	Solide	Solide
couleur	transparent	transparent	Blanc	Blanc	Rose	Rouge brique
Point de fusion (°C)	-26	-1	125	138	142	170

BA: Benzaldéhyde ; 4MBA: 4-Methoxybenzaldehyde.

III.7. Solubilité des produits synthétisés

La solubilité aussi est une propriété physique caractéristique de la matière, c'est la capacité d'un soluté à se dissoudre dans un solvant, pour former un mélange homogène. Nous avons effectués des tests de solubilité des produits synthétisés en utilisant une variété de solvants disponibles au laboratoire et les résultats sont résumés dans le tableau II.6.

Tableau III. 6: Solubilité des produits synthétisés dans quelques solvants.

	DHPMP	DH4MPMP	AHPMP	AH4MPMP
Eau	<i>IS</i>	<i>IS</i>	<i>TS</i>	<i>TS</i>
Méthanol	<i>IS</i>	<i>IS</i>	<i>TS</i>	<i>TS</i>
Ethanol	<i>IS</i>	<i>IS</i>	<i>S</i>	<i>S</i>
Acétate d'éthyle	<i>S</i>	<i>S</i>	<i>IS</i>	<i>IS</i>
Dichlorométhane	<i>S</i>	<i>S</i>	<i>S</i>	<i>S</i>
Ether de pétrole	<i>S</i>	<i>S</i>	<i>S</i>	<i>S</i>
DMSO	<i>S</i>	<i>S</i>	<i>S</i>	<i>S</i>
DMF	<i>TS</i>	<i>TS</i>	<i>S</i>	<i>S</i>
Chloroforme	<i>S</i>	<i>S</i>	<i>S</i>	<i>S</i>
cyclohexane	<i>PS</i>	<i>PS</i>	<i>PS</i>	<i>PS</i>
Acétonitrile	<i>S</i>	<i>S</i>	<i>TS</i>	<i>IS</i>
acétone	<i>IS</i>	<i>IS</i>	<i>TS</i>	<i>IS</i>
Hexane	<i>IS</i>	<i>IS</i>	<i>S</i>	<i>IS</i>

IS: Insoluble ; *S* : Soluble; *PS* : Peu soluble ; *TS*: très soluble.

III.8. Conclusion

Les structures des molécules synthétisées sont confirmées par les différentes méthodes spectrales.

Références

- [1] Y. Qin, R. Xing, S. Liu, H. Yu, K. Li, L. Hu, P. Li, 63 (2014) 83-91.
- [2] B. Boduszek, Phosphorus, 146 (1999) 433-6.
- [3] Y. Li, Y. Qin, S. Liu, P. Li, R. Xing, Chinese Journal of Oceanology and Limnology, 35 (2017) 1079-1085.
- [4] N. Chafai, S. Chafaa, K. Benbouguerra, D. Daoud, A. Hellal, M. Mehri, J. Taiwan Inst. Chem. Eng., 70 (2016) 331-344.
- [5] M. R. Laamari, J. Benzakour, F. Berrekhis, A. Derja, D. Villemin. les technologies de laboratoire, 5(2010) 18-25.
- [6] N. Etteyeb, L. Dhouibi, H. Takenouti, E. Triki., 65 (2016) 94-100.
- [7] M. Prabakaran, K. Vadivu, S. Ramesh, V. Periasamy. Egiptian Journal of petroleum. Egiptian Journal of petroleum.
- [8] P.Johnraj, A.John Amalraj, P.Pandian, A. Kasthuri, V. Dharmalingam. The international Journal of Engineering and Science.
- [9] H. Amar, J. Benzakour, A. Derja, D. Villemin, B. Moreau. J. Electroanal. Chem., 558 (2003) 131–139.
- [10] B. V. Appa Rao, S. Srinivasa., Research Journal of Recent Science., 1 (2012) 93-98.
- [11] H. Amar, J. Benzakour, A. Derja, D. Villemin, B. Moreau, T. Braisaz, A. Tounsi. Corrosion Science., 50 (2008) 124–130 .
- [12] Z. Amjad, R.T. Landgraf, J. L. Penn, Int. J. Corros. Scale Inhib., 3 (2014) 35-47.
- [13] M. J. Schwing-Weill, S. Chafaa, J. Meullemeestre, F. S. Vierling , Journal of Chemical Research, Synopses, 6 (1995) 258-259.
- [14] N. Aliouane, S. Chafaa, T. Douadi, J.J. Helesbeux, M. A. Khan, G. Bouet, O. Duval, Heteroatom Chemistry, 21 (2010) 51-62.
- [15] G. Joanna, P. Kafarski, H. Kozłowski, M. Piotr, V. M. Nurchi, T. N. Pivetta, Inorganica Chimica. Acta., 362 (2009) 707-13.
- [16] K. Kirubavathi, K. Selvaraju, S. Kumararaman, Spectrochim. Acta. A., 71 (2008) 1-4.
- [17] G. Madhurambal, B. Ravindran, M. Mariappan, S.C. Mojumdar, J. Therm. Anal., 100 (2010) 811-815.
- [18] Y. Le Fur, R. Masse, M.Z. Cherkaoui, J. F. Nicoud, Z. Krist., 210 (1995) 856-860.

Chapitre IV

Etude Cristallographique

Chapitre IV

Etude Cristallographique

IV.1. Introduction

Dans ce chapitre, nous allons décrire la structure cristalline du composé [Diéthyle-Hydroxy-(Phényl)-Méthyl]-Phosphonate (DHPMP) par diffraction des rayons X. Ce composé a été obtenu par évaporation lente du milieu réactionnel durant deux semaines.

La collection des données a été réalisée à température ambiante à l'aide d'un diffractomètre Kappa CCD sur un monocristal de dimension (0.6 x 0.2 x 0.1 mm³). Les conditions d'enregistrement et les paramètres de la maille sont consignés dans le tableau IV.1.

La structure a été déterminée, après traitement de l'ensemble des données de diffraction du composé étudié à l'aide du logiciel Crystals, l'affinement a été effectué par la méthode de « full-matrix least square ». Les atomes d'hydrogène ont été placés par calcul géométrique.

Les coordonnées atomiques, facteurs d'agitation thermiques anisotropes, distances interatomiques et angles de liaisons sont consignés respectivement dans les tableaux 1, 2, 3 et 4 (Annexe I).

Les données de la structure ont été déposées dans la banque de données CCDC avec le numéro de référence [1488904](#).

La représentation de l'unité asymétrique et la numérotation des atomes sont données sur la figure IV.1.

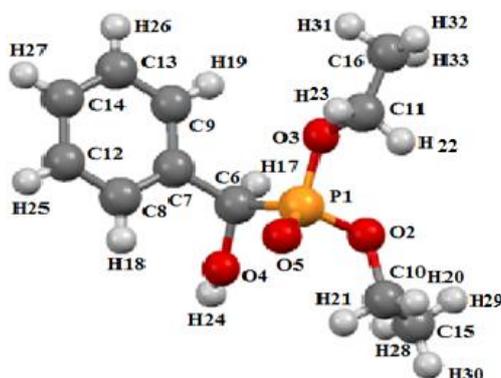


Figure IV. 1 : Unité asymétrique du DHPMP avec numérotation des atomes.

Tableau IV. 1: Données cristallographiques et paramètres de la structure.

Formule empirique	C ₁₁ H ₁₇ O ₄ P
Système cristallin	Monoclinique
Groupe d'espace	P2 ₁ /n
<i>a</i> (Å)	9.293 (5)
<i>b</i> (Å)	8.103 (5)
<i>c</i> (Å)	17.542 (5)
β (°)	95.329 (5)
Température (K)	293
<i>V</i> (Å ³)	1315.2 (4)
Nombre de molécules Z	4
Masse molaire (g/mol)	244.23
<i>D</i> _{calc} (mg /m ³)	1.23
μ (mm ⁻¹)	0.21
<i>F</i> (000)	520
Taille du cristal (mm ³)	6 x 2 x 1
forme de l'échantillon, couleur	Parallélépipède / Blanc
$\Delta\theta$ (°)	3.342-32.352
<i>R</i> _{int}	0.035
(sin θ / λ) _{max} (Å ⁻¹)	0.753
Completeness to 2 θ = 26.20	88.6%
GOOF	0.8961
<i>R</i> [<i>F</i> ² >2 σ (<i>F</i> ²)]	0.079
No. de réflexions	1256
No. de paramètres	146
$\Delta\rho_{\max}, \Delta\rho_{\min}$ (e Å ⁻³)	0.28, -0.28

IV.2. Description de la structure

L'étude cristallographique montre que la DHPMP cristallise dans un système monoclinique. Son groupe d'espace est P2₁/n et il a un nombre de motifs par maille Z = 4.

IV.2.1. Maille cristalline

La maille cristalline de DHPMP est représentée sur la figure IV. 2

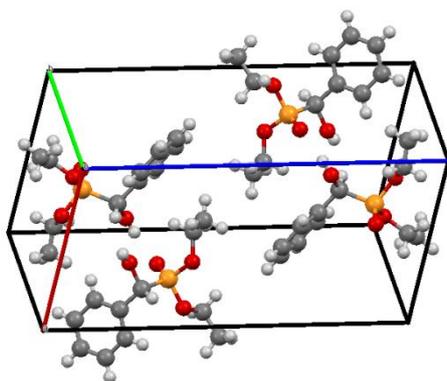


Figure IV. 2: Maille cristalline du DHPMP.

IV.2.2. Réseau cristallin et Liaison d'hydrogène

La liaison d'hydrogène est modélisée par une interaction de type dipôle-dipôle entre un atome d'hydrogène lié de façon covalente à un atome donneur fortement électronégatif tels que l'azote, l'oxygène et le fluor, et un atome accepteur similaire faisant partie ou non de la même molécule que celle du donneur. Les liaisons hydrogènes habituellement rencontrées sont schématisées dans le tableau IV.2.

Tableau IV.2: Représentation schématique de la liaison d'hydrogène.

N—H-----N	N—H-----O	N—H-----F
O—H-----N	O—H-----O	O—H-----F
F—H-----N	F—H-----O	F—H-----F

Malgré les faibles énergies mises en jeu dans les liaisons d'hydrogène (de l'ordre de 50 KJ/mole), le rôle qu'elles jouent du point de vue structural est très important. Ce sont elles qui assurent la cohésion de nombreux cristaux de type moléculaire.

La figure IV-3 montre un enchaînement infini des entités DHPMP selon des couches parallèles de tel sorte que les cycles des phényles soient perpendiculaires entre eux.

La cohésion et la stabilité du cristal sont assurées par les liaisons hydrogène de type O—H...O (Figure. IV.3), en formant un réseau structural à trois dimensions. Les paramètres de ces liaisons sont regroupés dans le tableau IV-3.

Le tableau IV.3 montre la liaison d'hydrogène proposée avec les distances accepteurs-donneurs correspondantes et ses codes de symétrie.

Tableau IV.3: Paramètres des liaisons hydrogène de DHPMP.

$D—H\cdots A$	$D—H$	$H\cdots A$	$D\cdots A$	$D—H\cdots A$
O(4)—H(24)···O(5) ⁱ	0.822 Å	2.701 Å	2.701 Å	130.6°

ⁱ code de symétrie : (i) $-x+3/2, y-1/2, -z+1/2$. D : donneur et A : accepteur

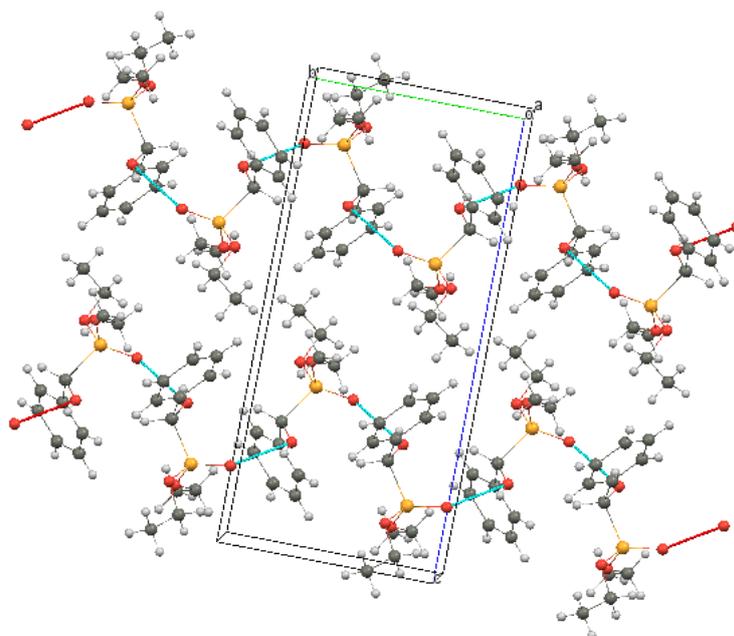


Figure IV.3 : Répartition des liaisons hydrogène dans le réseau de DHPMP.

IV.3. Chiralité de la structure cristalline du DHPMP

La structure du composé DHPMP à trois dimensions présente des unités chirales, la figure IV.5 montre l'unité chirale du composé. Cette propriété structurale peut retourner la polarisation de la lumière. Dans le chapitre suivant des tests préliminaires du pouvoir rotatoire du DHPMP en solution seront montrés.

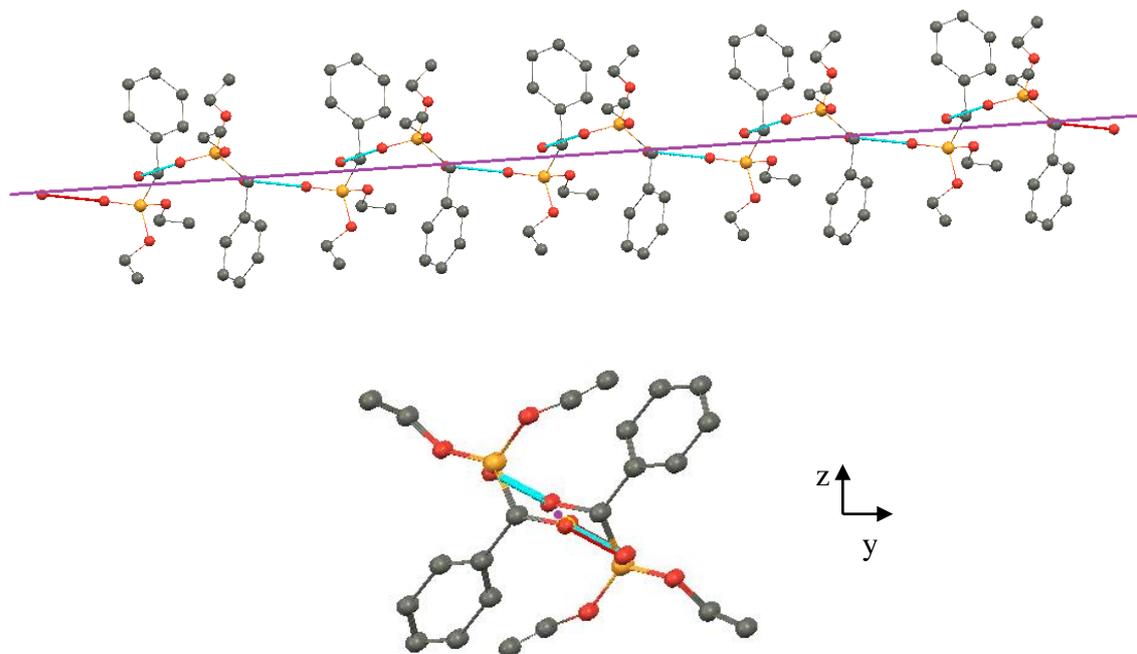


Figure IV. 4 : Unité chirale du DHPMP.

IV.4. Coordonnées atomiques

Tableau IV.4 : Coordonnées atomiques ainsi que leurs facteurs de déplacement isotropes équivalents (Å^2)

	x	y	z	$U_{\text{iso}}^*/U_{\text{eq}}$
P1	0.61920	0.80239	0.14141	0.0705
O5	0.6036	0.9799	0.15386	0.0738
O3	0.4889	0.7159	0.09381	0.0887
C11	0.4202	0.7845	0.0269	0.1336
C16	0.3330	0.6708	-0.0169	0.1382
O2	0.7504	0.7542	0.09496	0.1044
C10	0.8784	0.8547	0.0963	0.1775
C15	0.9941	0.7763	0.0892	0.2346
C6	0.6364	0.6783	0.2282	0.0675
O4	0.7649	0.7367	0.27032	0.0870
C7	0.5036	0.6906	0.2724	0.0639
C9	0.4956	0.8052	0.3293	0.0841
C10	0.3716	0.8132	0.3689	0.1112
C11	0.2582	0.7072	0.3505	0.1221
C12	0.2655	0.5944	0.2936	0.1213
C8	0.3878	0.5856	0.2547	0.0916
H20	0.4952	0.8258	-0.0041	0.1629*
H23	0.3609	0.8768	0.0402	0.1627*
H31	0.2868	0.7280	-0.0612	0.2071*
H33	0.3910	0.5798	-0.0321	0.2075*
H32	0.2633	0.6297	0.0149	0.2072*
H17	0.6494	0.5604	0.2118	0.0805*
H19	0.5729	0.8791	0.3413	0.1003*
H26	0.3666	0.8918	0.4076	0.1332*
H27	0.1745	0.7131	0.3775	0.1468*
H25	0.1895	0.5200	0.2815	0.1450*
H18	0.3946	0.5077	0.2155	0.1092*
H24	0.8361	0.7095	0.2989	0.1321*
H30	1.0723	0.8527	0.0856	0.3510*
H29	1.0137	0.7096	0.1310	0.3507*
H28	0.9826	0.7116	0.0435	0.3510*
H21	0.8864	0.9177	0.1435	0.2152*
H20	0.8663	0.9315	0.0550	0.2151*

Tableau IV.5: Paramètres de déplacement atomique (Å^2)

	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{12}	U^{13}	U^{23}
P1	0.0730(9)	0.0690(9)	0.0681(8)	-0.0139(9)	-0.0010(7)	-0.0039(9)
O5	0.083 (2)	0.055 (2)	0.081 (2)	-0.0055(8)	-0.0044(6)	0.0026 (7)
O3	0.110 (3)	0.091 (2)	0.0596(9)	-0.038 (2)	-0.0228(7)	0.007 (2)
C11	0.133 (5)	0.115 (5)	0.140 (5)	-0.030 (5)	-0.052 (4)	0.003 (5)
C16	0.143 (5)	0.159 (7)	0.101 (4)	-0.015 (5)	-0.049 (4)	0.000 (4)
O2	0.096 (3)	0.103 (3)	0.119 (3)	-0.029 (2)	0.031 (2)	-0.035 (2)
C10	0.096 (5)	0.174 (8)	0.270 (9)	-0.033 (6)	0.059 (6)	-0.105 (7)
C15	0.124 (6)	0.246 (1)	0.342(2)	-0.031 (8)	0.064 (7)	-0.132 (9)
C6	0.070 (3)	0.048 (3)	0.080 (3)	-0.005 (3)	-0.014 (3)	-0.005 (3)
O4	0.069 (2)	0.083 (3)	0.103 (3)	-0.0047(8)	-0.0278(7)	0.005 (2)
C7	0.070 (3)	0.062 (3)	0.056 (3)	-0.005 (3)	-0.016 (3)	0.012 (3)
C9	0.090 (4)	0.079 (4)	0.081 (4)	0.009 (4)	-0.005 (3)	0.002 (4)
C10	0.141 (5)	0.106 (5)	0.088 (4)	0.029 (5)	0.019 (4)	0.001 (4)
C11	0.105 (5)	0.156 (7)	0.109 (6)	0.020 (6)	0.028 (5)	0.056 (5)
C12	0.097 (5)	0.155 (7)	0.111 (5)	-0.037 (5)	0.005 (4)	0.032 (5)
C8	0.095 (4)	0.100 (4)	0.077 (4)	-0.029 (4)	-0.001 (3)	0.008 (3)

IV.5. Paramètres géométrique de la molécule

Le tableau IV.6 donne les paramètres géométriques expérimentaux (longueur de liaisons et mesures d'angle) par rapport aux valeurs théoriques calculées en utilisant (DFT / B3LYP avec la base 26-31G (d, p)) et (DFT / B3LYP avec la base 3-21G⁺).

Tableau IV.6: Paramètres géométriques expérimentaux et théoriques calculés (méthode DFT B3LYP / 6-31G (d, p) et DFT B3LYP /3-21G⁺) (Å, °) de DHPMP.

Bond	Exp(A°)	Cal(A°) B3LYP-6- 31G (d,p)	Cal(A°) B3LYP /3- 21G ⁺ *	Bond	Exp(A°)	Cal(A°) B3LYP-6- 31G(d,p)	Cal(A°) B3LYP /3- 21G ⁺ *
P(1)-O(5)	1.464(3)	1.487(2)	1.50215	C(16)-H(33)	0.960(4)	1.093(7)	1.09726
P(1)-O(2)	1.571(3)	1.618(4)	1.61809	C(6)-O(4)	1.425(5)	1.415(7)	1.49901
P(1)-O(3)	1.577(4)	1.623(6)	1.61304	C(7)-C(6)	1.520(6)	1.515(5)	1.51145
P(1)-C(6)	1.819(4)	1.855(2)	1.83936	C(6)-H(17)	1.008(4)	1.102(4)	1.09575
O(2)-C(10)	1.398(6)	1.450(5)	1.50673	O(4)-H(24)	0.822(3)	0.968(1)	0.9937
C(11)-C(16)	1.407(9)	1.515(2)	1.52169	C(16)-H(33)	0.960(4)	1.093(4)	1.09726
C(11)-H(23)	0.982(8)	1.098(6)	1.09448	C(10)-C(15)	1.370(7)	1.516(7)	1.52096
C(10)-H(22)	0.970(7)	1.094(8)	1.09393	C(7)-C(9)	1.384(7)	1.401(6)	1.403
C(15)-H(30)	0.970(6)	1.093(7)	1.09747	C(12)-C(8)	1.400(1)	1.396(2)	1.3906
O(3)-C(11)	1.440(9)	1.451(4)	1.50001	C(8)-H(18)	0.944(3)	1.083(5)	1.08522
C(11)-C(16)	1.260(1)	1.515(8)	1.52169	C(12)-C(14)	1.370(1)	1.395(5)	1.40076
C(11)-H(22)	0.970(8)	1.095(5)	1.0953	C(12)-H(25)	0.935(6)	1.086(4)	1.08544
C(11)-H(23)	0.954(7)	1.094(8)	1.09448	C(14)-C(13)	1.360(1)	1.396(5)	1.39906
C(16)-H(31)	0.961(6)	1.094(5)	1.0942	C(14)-H(27)	0.949(6)	1.086(2)	1.08562
C(16)-H(32)	0.920(5)	1.093(4)	1.0944	C(9)-C(13)	1.381(9)	1.394(2)	1.3987
C(9)-H(19)	0.940(7)	1.086(2)	1.086	C(13)-H(26)	0.938(8)	1.086(1)	1.08562
C(10)-C(15)	1.407(9)	1.516(1)	1.52096	C(15)-H(28)	0.965(5)	1.094(7)	1.09448
C(15)-H(29)	0.953(6)	1.093(2)	1.09468	C(7)-C(8)	1.399(8)	1.932(3)	1.4065

La présence des liaisons C (6)-P (1) et C (6)-OH prouve la formation d'un composé hydroxyphosphonate. La distance entre les deux carbones C (11) -C (16) et C (10) -C (15) est respectivement de 1,260 (1) Å et 1,407 (9) Å. Cette différence entre les deux valeurs provoque une déformation des deux éthyles de DHPMP. Les anneaux de benzène sont déformés par rapport à la forme hexagonale idéale, de sorte que les angles internes sont (120,2 ° (7), 120,2 ° (6), 121,1 ° (5), 119,8 ° (7), 119,7 ° (5), 119,1 ° (4)). Cette différence est attribuée à l'effet stérique électronique par paire seule, qui est en accord avec la théorie de la répulsion par paire d'électrons de valence (VSEPR) [3].

Tableau IV.7: Paramètres géométriques expérimentaux et calculés (méthodes DFT B3LYP / 6-31G (d, p) et B3LYP / 3-21G +*) (Å, °) du DHPMP.

Angles	Exp.	Calc. B3LYP / 6- 31G(d, p)	Calc B3LYP / (3-21G ⁺ *)	Angles	Exp.	Calc. B3LYP / 6- 31G(d, p)	Calc. B3LYP / (3-21G ⁺ *)
O(5)- P(1)-O(2)	115.8(2)	115.1(6)	114.2(9)	P(1)-O(3)-(11)	121.9(4)	122.5(2)	123.1(5)
O(5)- P(1)- O(3)	114.4(2)	113.9(7)	117.0(5)	O(3)-C(11)-C(16)	115.0(8)	114.0(6)	106.5(5)
O(5)- P(1)- C(6)	114.9(2)	114.9(6)	116.4(8)	O(3)-C(11)-(22)	108.0(7)	109.1(3)	107.6(5)
O(2)- P(1)-O(3)	102.1(2)	102.6(1)	102.3(7)	O(3)-C(11)-(23)	108.5(6)	109.4(4)	108.0(5)
O(2)-P(1)-C(6)	101.6(2)	103.8(7)	105.8(9)	C(16)-(11)H(23)	110.5(4)	109.7(3)	112.2(4)
O(3)-P(1)-C(6)	106.9(2)	106.7(8)	98.6(2)	C(16)-C(11)-(22)	107.1(5)	108.0(5)	112.2(2)
O(2) -(10)-C(15)	105.8(5)	108.6(2)	106.4(3)	H(23)-C(11)-(22)	107.4(7)	108.3(8)	109.8(7)
O(2)-C(10)-(21)	108.0(3)	109.7(1)	107.0(1)	C(11)-C(16)-(31)	109.7(6)	109.3(8)	110.4(7)
O(2)-C(10)-(20)	109.3(4)	108.8(6)	107.6(9)	C(11)-C(16)-(32)	109.0(4)	109.6(2)	109.6(1)
C(15)-(10)H(20)	108.9(6)	109.1(9)	112.5(7)	C(11)-C(16)-(33)	109.2(3)	109.6(6)	110.5(1)
C(15)-(10)H(21)	109.0(5)	109.4(6)	112.7(9)	H(31)-C(16)-(32)	110.0(5)	109.4(1)	108.7(2)
H(20) -(10)H(21)	108.6(3)	109.8(6)	109.9(7)	H(31)-C(16)-(33)	109.0(6)	109.9(8)	108.8(2)
C(10)-C(15)-(30)	108.3(4)	109.6(3)	109.5(0)	H(32)-C(16)-(33)	110.0(7)	109.3(4)	108.6(8)
C(10)-C(15)-(28)	110.1(5)	109.3(5)	110.5(7)	P(1)-C(6)-O(4)	104.7(3)	104.9(1)	102.5(5)
C(10)-C(15)-(29)	107.3(6)	109.7(1)	110.7(2)	P(1)-C(6)-C(7)	112.2(3)	112.1(5)	113.9(9)
H(30)-C(15)-(28)	111.1(4)	109.4(1)	108.5(9)	P(1)-C(6)-H(17)	106.8(4)	109.0(7)	108.7(1)
H(30)-C(15)-(33)	111.2(5)	109.5(2)	108.6(5)	O(4)-C(6)-C(7)	113.2(3)	110.3(7)	112.5(3)
H(28)-C(15)-(29)	108.8(3)	109.4(1)	108.7(9)	C(7)-C(6)-H(17)	109.4(4)	106.9(6)	109.9(5)
C(6)-O(4)-H(24)	144.6(5)	109.4(6)	108.9(5)	C(12)-C(14)-(27)	119.8(6)	119.9(7)	120.0(5)
C(6)-C(7)-C(8)	121.2(4)	120.4(4)	120.7(2)	C(13)-C(14)-(27)	120.0(5)	120.0(1)	120.0(0)
C(6)-C(7)-C(9)	119.7(4)	119.3(2)	119.6(8)	C(14)-C(13)-C(9)	119.8(7)	119.9(5)	119.9(3)
C(8)-C(7)-C(9)	119.1(4)	120.2(1)	119.5(6)	C(14)-C(13)-(26)	120.7(4)	120.0(6)	120.1(4)
C(7)-C(8)-C(12)	119.7(5)	119.8(2)	119.9(5)	C(9)-C(13)-H(26)	119.5(3)	119.9(7)	119.9(1)
C(7)-C(8)-H(18)	120.0(6)	120.0(4)	119.5(5)	C(7)-C(9)-C(13)	121.1(5)	120.1(6)	120.3(3)
C(12)-C(8)-H(18)	120.3(4)	120.1(3)	120.4(6)	C(7)-C(9)-H(19)	118.2(6)	119.0(3)	119.6(3)
C(8)-C(12)-C(14)	120.2(6)	119.9(3)	120.2(6)	C(13)-C(9)-H(19)	120.7(3)	120.7(1)	120.0(0)
C(8)-C(12)-H(25)	119.3(5)	119.8(2)	119.7(1)	C(12)-C(14)-(27)	119.8(6)	119.9(7)	120.0(5)
C(14)-C(12)-(25)	120.5(4)	120.0(1)	120.0(1)	C(14)-C(13)-C(9)	119.8(7)	119.9(5)	119.9(3)
C(12)-C(14)-(13)	120.2(7)	120.0(1)	119.9(4)	O(4)-C(6)-H(17)	110.2(6)	109.8(1)	108.7(4)
C(16)-C(11)-(22)	107.1(5)	109.6(5)	112.2(2)				

IV.6. Calculs de la chimie quantiques

IV.6.1. Orbitales frontières moléculaires de Dimère

Les orbitales HOMO et LUMO sont tracées avec la méthode de calcul DFT avec la base B3LYP / 6-31G (d, p) [4-6] pour un dimère constitué de deux molécules de DHPMP relié par la liaison d'hydrogène de type O—H...O, la géométrie de chaque orbitale est montrée sur la figure V.2.

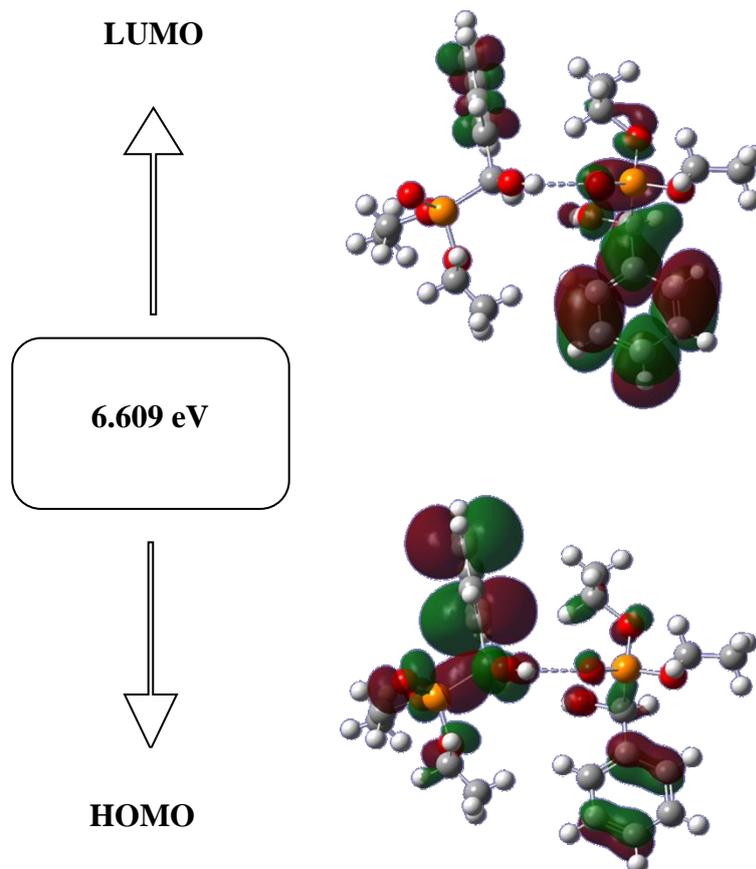


Figure IV. 5 : Composition des orbitales atomiques de dimère.

Tableau IV.8: Energies et paramètres thermodynamiques calculés en utilisant la méthode DFT avec les bases B3LYP / 6-31G (d, p) et B3LYP / 3-21G (+,*) pour le dimère.

	B3LYP / 6-31G (d, p)	B3LYP / 3-21G (+,*)
Energies d'orbitale moléculaire		
E _{tot} (KeV)	-29,163	-30,213
E _{HOMO} (eV)	-6.785	-7.013
E _{LUMO} (eV)	-0.175	-0.203
Energie de gap (eV)	6.609	6.810
Paramètres		
Potentiel d'ionisation (I)	6.785	7.013
Affinité électronique (A)	0.175	0.203
Hardness (η)	3.304	3.405
Softness (σ)	0.302	0.293
Electronégativité (χ)	3.480	3.608
Indice d'électrophilie global (ω)	1.833	1.911
Potentiel chimique(μ)	-0.072	-0.083
Moment dipolaire (Debye)	4.560	4.754
Paramètres thermodynamiques		
Energies thermiques total (Kcal/mol)		
Totale	328.802	328.802
Electronique	0.0000	0.0000
Translationnelle	0.889	0.889
Rotationnelle	0.889	0.889
Vibrationnelle	327.025	327.025
Capacité calorifique a volume constant (cal.mol⁻¹.K⁻¹)		
Totale	99.56	99.56
Electronique	0.0000	0.0000
Translationnelle	2.981	2.981
Rotationnelle	2.981	2.981
Vibrationnelle	93.598	93.598
Entropies (cal. mol⁻¹.K⁻¹)		
Totale	159.291	159.291
Electronique	0.0000	0.0000
Translationnelle	44.444	44.444
Rotationnelle	36.658	36.658
Vibrationnelle	78.189	78.189
Constantes rotationnelles (GHz)		
x	0.18486	0.18486
y	0.10176	0.10176
z	0.07627	0.07627

V.6.2. Potentiel électrostatique moléculaire de dimère

La surface de potentiel électrostatique du dimère et la carte de contour du potentiel électrostatique pour les potentiels négatifs et positifs sont illustrées sur les figures IV.7 (a et b) respectivement.

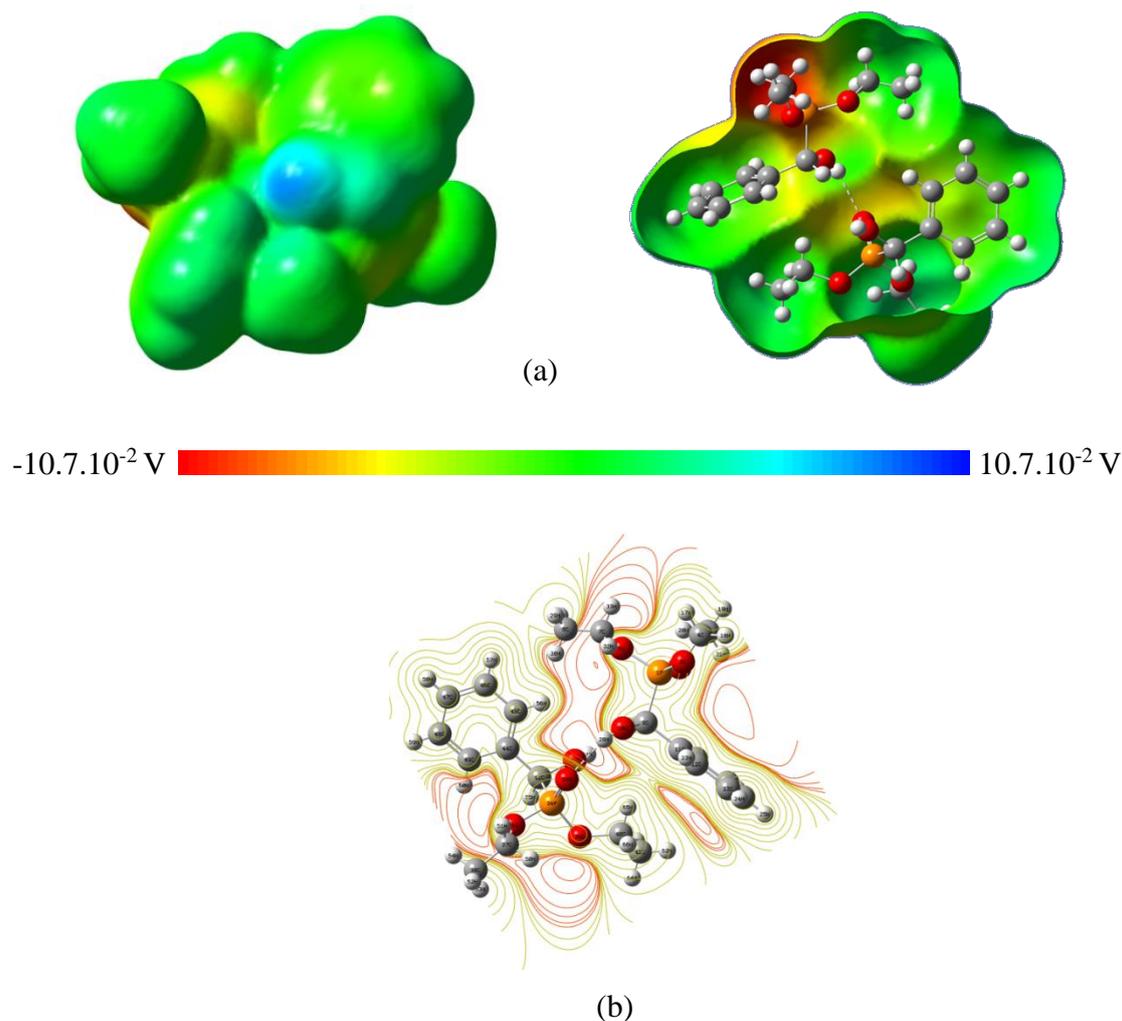


Figure IV. 6 : (a) La densité électronique totale cartographiée avec le potentiel électrostatique, (b) La carte de contour du potentiel électrostatique de dimère.

IV.7. Conclusion

Le DHPMP présente une structure cristalline monoclinique, le nombre significatif de réflexions des rayons X confirme la bonne cristallinité du composé. La maille cristalline contient quatre molécules reliées entre elles par des liaisons d'hydrogène intermoléculaires de type O-H \cdots O, développant un réseau supramoléculaire à trois dimensions, la diffraction des rayons à montrer également que le composé présente une chiralité structurale, cette propriété peut attribuer au composé un pouvoir rotatoire de la lumière. Les calculs DFT par la méthode B3LYP, en comparaison les résultats de deux bases confirment bien la structure affinée expérimentalement.

Références

- [1] L. T. An, G. X. Gong, X. Liu, M. Xia, J. F. Zhou., *Acta Cryst. E*, 64 (2008) 1320-1327.
- [2] R. I. Cooper, A. L. Thompson, D. J. Watkin, *J. Appl. Cryst.*, 43 (2010) 1100-1107.
- [3] R. P. Gillespie, *J. Chem. Educ.*, 40 (1963) 295-301.
- [4] W. Sham, L. Kohn, *Phys. Rev.*, 140 (1965) 1133-1138.
- [5] J. AD., Becke, *J. Chem. Phys.*, 98 (1993) 5648-52.
- [6] C. Lee, W. Yang, R.G. Parr, , *Phys Rev B*, 37 (1988) 785-9.

Chapitre V

Applications des

α - hydroxyphosphonates

Chapitre V

Applications des α -hydroxyphosphonates

V.1. Etude Thermogravimétrique.

V.1.1. Introduction

Des analyses thermogravimétriques associées à celles des analyses thermiques différentielles (ATG/DTG) permettent de suivre les variations de masse en fonction de la température. Pour ce faire, nous avons réalisé ces analyses de la température ambiante à 700 °C sous un courant d'azote et avec une vitesse de montée en températures de 5 °C/ min.

V.1.2. Comportement thermique du composé DHPMP

Les courbes ATG/ DTG de DHPMP sont représentées sur la figure V.1. Les cristaux de DHPMP présentent une stabilité thermique jusqu'à 125 °C. Il n'y a pas de perte de masse observée aux alentours de 100 °C, ce qui indique l'absence de molécule d'eau. Suivi par trois étapes de perte de poids, la première étape se déroule dans la plage de température 125-172 °C avec un pic DTG à 159 °C, cause probablement des ruptures du groupe alkoxy de liaison chimique (O-C₂H₅) [1]. La seconde étape est située dans la plage de température 172-210 °C avec le pic DTG correspondant à 194 °C qui affecte la liaison P-C-C aromatique, les deux étapes sont caractérisées par une perte de poids significative d'environ 80%. La troisième étape se déroule dans la plage de température 210-600 °C avec le pic DTG correspondant à 361 °C, ce comportement est attribué à l'élimination du phosphore [2].

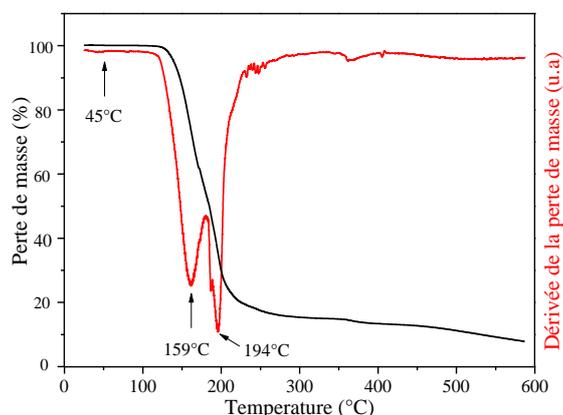


Figure V. 1 : ATG- DTG du DHPMP.

V.1.3. Comportement thermique du composé AHPMP

Les courbes ATG / DTG d'AHPMP sont représentées sur la figure V.2.

Le matériau présente une stabilité thermique jusqu'à 138 ° C. On observe une perte de masse avant 100 ° C correspondant à l'évaporation de l'eau, caractérisée par une perte de poids d'environ 10 %. Suivie de quatre étapes de dégradation, la première étape se déroule dans la plage de température de 100-200 ° C avec deux pics de DTG à 138 ° C et 165 ° C, ce qui résulte probablement d'une rupture de liaison chimique P-C-C aromatique. La deuxième étape est située à la plage de température de 200-350 ° C avec le pic de DTG correspondant à 220 ° C, cette étape est caractérisée par une perte de poids d'environ 10 %. La troisième étape se déroule dans la plage de température 350-400 ° C avec le pic d' DTG correspondant à 359 ° C. La dernière étape est dans la plage de température de 400-550 ° C avec un pic de DTG à 535 ° C, ce comportement serait attribué à l'élimination du phosphore.

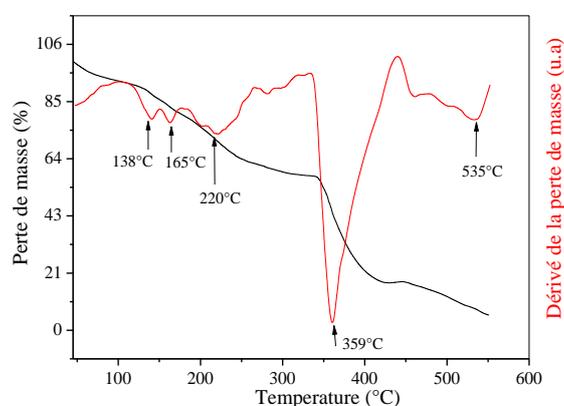


Figure V. 2: ATG- DTG d' AHPMP.

V.1.4. Comportement thermique du composé DH4MPMP

Les courbes ATG / DTG de DH4MPMP sont représentées sur la figure V.3.

Le matériau présente une perte de masse observée aux alentours de 100 ° C avec un pic DTG à 93 ° C caractérisée par une perte de masse d'environ 16 %, ce qui indique la présence de molécule d'eau, suivi par quatre étapes de perte de poids, la première étape se déroule dans la plage de température 150-200 ° C avec un pic DTG à 187 ° C, ce qui résulte probablement de la rupture de liaison chimique P-C-C aromatique. La seconde étape est située dans la plage de température 200-260 ° C avec le pic DTG correspondant à 265 ° C, ces deux étapes sont caractérisées par une perte de poids d'environ 40 %. La troisième étape se déroule dans la plage de température 350-400 ° C, avec le pic DTG correspondant à 376 ° C. La dernière étape se situe dans la plage de température 400-550 ° C avec un pic DTG à 477 ° C, ce comportement serait attribué à l'élimination du phosphore.

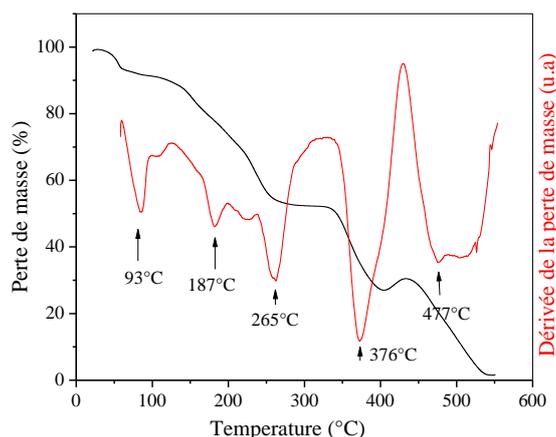


Figure V. 3: ATG/ DTG du DH4MPMP.

V.1.5. Comportement thermique du composé AH4MPMP

Les courbes ATG / DTG d'AH4MPMP sont représentées sur la figure V.4.

Une perte de masse observée aux alentours de 100 ° C avec un pic DTG à 86 ° C caractérisée par une perte de poids d'environ 12 %, indique la présence de molécule d'eau, suivi par quatre étapes de perte de poids, la première étape se déroule dans la plage de température 100-270 ° C avec un pic DTG à 218 ° C caractérisée par une perte de poids d'environ 23 %, ce qui résulte probablement de la rupture de la liaison chimique P-C-C aromatique. La seconde étape est située dans la plage de température 270-450 ° C avec le pic DTG correspondant à 304 ° C caractérisée par une perte de poids d'environ 16 %. La troisième étape se déroule dans la plage de température 450-540 ° C avec le pic DTG correspondant à 485 ° C. La dernière étape se situe dans la plage de température 540-650 ° C avec le pic DTG correspondant à 543 ° C ces deux étapes sont caractérisées par une perte de poids d'environ 45 %, ce comportement serait attribué à l'élimination du phosphore.

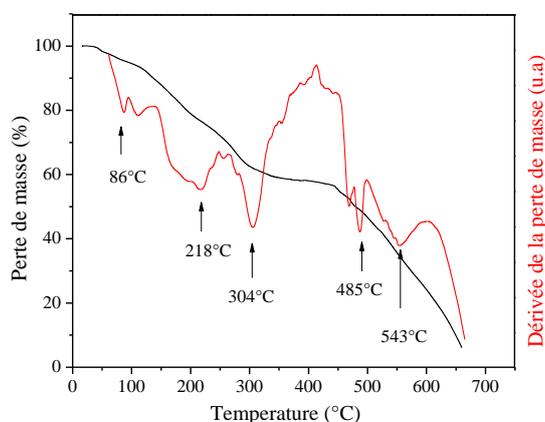


Figure V. 4: ATG- DTG d'AH4MPMP.

V.1.6. Conclusion

Tous les produits testés présentent un large domaine de stabilité.

V.2. Etude de l'efficacité inhibitrice de corrosion

V.2.1. Introduction

Dans cette partie nous présentons les résultats expérimentaux de l'efficacité inhibitrice des deux esters et les acides.

L'efficacité inhibitrice vis-à-vis de la corrosion de l'acier XC48 en milieu acide est étudiée par différentes techniques : analyses gravimétriques et électrochimiques (les courbes de polarisation (Tafel) et la spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE)). L'effet de la variation de la concentration et l'augmentation de la température a été étudié pour les deux esters (DHPMP, DH4MPMP) et les acides (AHPMP, AH4MPMP). Les paramètres thermodynamiques ont également été calculés et discutés. Les techniques de caractérisation de surface, MEB et AFM ont été employées pour voir l'effet de l'adsorption des composés synthétisés sur la surface de l'acier XC48. Les paramètres chimiques quantiques et la carte de potentiel électrostatique moléculaire (ESP) des composés synthétisés ont été calculés.

Des simulations dynamiques moléculaires ont été réalisées dans le vide et dans une solution aqueuse utilisant le module de localisation d'adsorption pour obtenir des configurations d'adsorption et des énergies des composés synthétisés sur les deux interfaces Fe (100) et Fe (100)/H₂O .

Les paramètres imposés et les conditions de réalisation de ces techniques sont les mêmes pour toutes les molécules étudiées

- L'acier est de type XC48.
- Les concentrations des produits $C = 0 ; 0,1 ; 0,2 ; 0,3 ; 0,4$ mM.
- Le milieu agressif HCl/DMF/H₂O 1M.

V.2.2. Etude de l'efficacité inhibitrice du composé DHPMP

Dans cette partie, on s'intéresse à l'étude de l'effet de l'ester DHPMP sur la corrosion de l'acier XC48 par les différentes techniques.

V.2.2.1. Analyse gravimétrique du composé DHPMP

Par la méthode d'analyse gravimétrique, nous avons étudié l'efficacité inhibitrice de la molécule DHPMP vis-à-vis de la corrosion de l'acier XC48 aux températures $T = 298$ et 308 K, avec un temps d'immersion de 6 h. Les résultats sont résumés dans le tableau V.1.

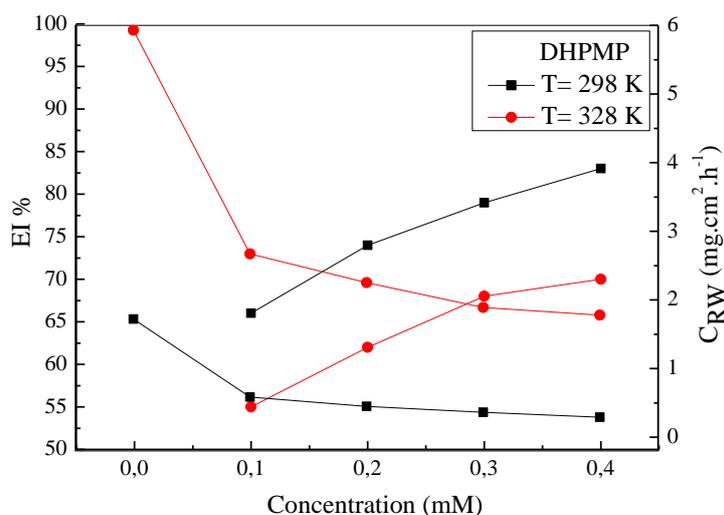
Tableau V. 1 : Paramètres de corrosion de DHPMP obtenus par analyse gravimétrique.

DHPMP C (mM)	T = 298 K			T = 328 K		
	θ	C_{RW} ($\text{mg}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{cm}^{-2}$)	EI_w (%)	θ	C_{RW} ($\text{mg}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{cm}^{-2}$)	EI_w (%)
0,0	-	1,72	-	-	5,93	-
0,1	0,66	0,584	66	0,55	2,67	55
0,2	0,74	0,447	74	0,62	2,25	62
0,3	0,79	0,361	79	0,68	1,89	68
0,4	0,83	0,292	83	0,70	1,78	70

La figure V.5 montre que la vitesse de corrosion diminue en augmentant la concentration de l'ester DHPMP dans une solution agressive et par conséquent l'efficacité inhibitrice augmente et atteint sa valeur maximale à 0,4 mM. Ce comportement peut être attribué à la formation d'une couche protectrice des molécules de l'ester DHPMP à la surface de l'acier XC48, retardant ainsi l'attaque de l'acide chlorhydrique.

Cette courbe montre aussi, l'effet de la température sur le comportement de l'ester DHPMP vis-à-vis de la corrosion. Nous remarquons que la vitesse de corrosion augmente avec l'augmentation de la température de la solution agressive, par contre l'efficacité inhibitrice diminue.

Ce comportement peut être expliqué par le fait que le processus d'adsorption est toujours exothermique, alors que l'augmentation de la température provoque le déplacement de l'équilibre adsorption-désorption vers le sens de la réaction endothermique, ceci favorise la désorption, (principe de Le Chatelier), qui diminue la surface de recouvrement du métal et par conséquent, la diminution de l'efficacité inhibitrice.

**Figure V. 5** : Efficacité Inhibitrice et vitesse de corrosion en fonction de la concentration de DHPMP dans une solution 1M d' HCl/DMF/H₂O à 298K et 328K.

V.2.2.2. Paramètres thermodynamiques

La détermination des paramètres thermodynamiques comme l'énergie d'activation et les chaleurs d'activations nous renseignent sur le processus d'adsorption de l'inhibiteur sur la surface de l'acier. Le tableau V.2 montre les énergies et les chaleurs d'activation.

Tableau V. 2 : Energies d'activation et chaleur d'adsorption de la dissolution de l'acier XC48 dans une solution 1M d' HCl/DMF/H₂O sans et avec le DHPMP.

Concentrations (mM)	E _a (KJ.mol ⁻¹)	Q _{ads} (KJ.mol ⁻¹)
0,0	33,56	-
0,1	41,17	-12,73
0,2	43,77	-14,97
0,3	44,82	-15,59
0,4	48,95	-19,96

A partir des valeurs calculées de Q_{ads} nous pouvons dire que l'adsorption de DHPMP sur l'acier XC48 est exothermique.

L'addition de 0,4 mM du dérivé α -hydroxyphosphonate (DHPPM) dans le milieu agressif augmente l'énergie d'activation, et qui rend le processus de protection efficace.

La plupart des inhibiteurs organiques agissent par adsorption sur les sites actifs de la surface métallique [3]. Diverses isothermes d'adsorption ont été employées pour choisir la méthode adéquate pour calculer les constantes d'adsorption à différentes concentrations d'inhibiteur. La figure V.6 montre que l'adsorption DHPMP sur la surface de l'acier XC48 obéit à l'isotherme de Langmuir avec un coefficient de corrélation moyen égal à 0,9992 pour la température 298 K, il est égal à 0,9996 pour la température de 308 K.

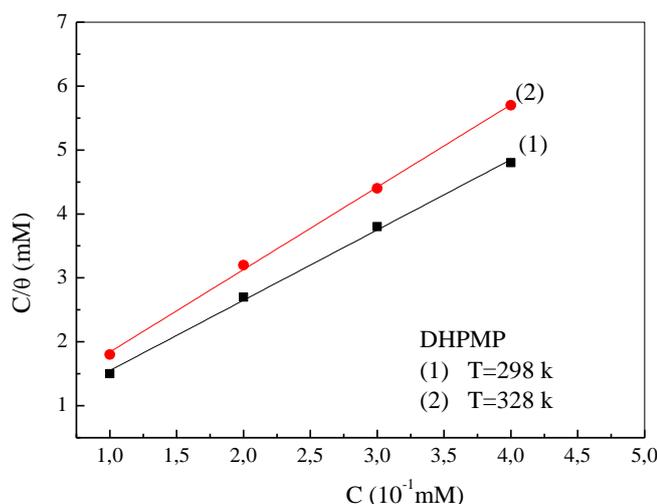


Figure V. 6 : Isotherme de Langmuir de l'acier XC48 dans une solution 1M d'HCl/DMF/H₂O avec différentes concentrations de DHPMP à 298K et 328K.

Les valeurs de K_{ads} et ΔG^0_{ads} déduites de l'isotherme de Langmuir sont résumées dans le tableau V.3 Les valeurs négatives de ΔG^0_{ads} indiquent la spontanéité du processus d'adsorption et la stabilité de la couche adsorbée sur la surface métallique [4]. Les valeurs élevées des constantes d'équilibre indiquent que les molécules du DHPMP sont facilement et fortement adsorbées sur la surface de l'acier XC48 [5]. Dans notre cas, la forte interaction des molécules avec l'acier XC48 peut être attribuée à la présence d'hétéroatomes, tels que O et P, et π -électrons [6]. Enfin, les valeurs de K_{ads} diminuent avec l'augmentation de la température, ceci est en bon accord avec les valeurs d' EI_w obtenues.

Tableau V. 3: Paramètres thermodynamique du composé DHPMP.

Temperature (K)	L'isotherme de Langmuir		
	K_{ads} (L .mol ⁻¹)	ΔG^0_{ads} (KJ.mol ⁻¹)	R ²
298	22222	-34,75	0,9992
328	18182	-37,70	0,9996

Généralement, les valeurs de ΔG^0_{ads} autour de -20 KJ.mol⁻¹ ou moins sont liées aux interactions électrostatiques entre les molécules chargées et l'interface chargée, (adsorption physique), tandis que celles plus négatives que - 40 KJ.mol⁻¹ impliquaient un transfert de charge entre les molécules inhibitrices et la surface métallique, pour former des liaisons covalentes (adsorption chimique) [7,8].

Le tableau V.3 nous montre que la valeur de ΔG^0_{ads} est comprise entre -40 et -20 KJ mol⁻¹, et montre que l'adsorption de l'inhibiteur sur la surface de l'acier au carbone implique deux types d'interactions : physisorption et chimisorption. En effet, en raison de la forte adsorption des molécules d'eau à la surface de l'acier, on peut supposer que l'adsorption se produit d'abord en raison des forces physiques. L'élimination des molécules d'eau de la surface s'accompagne d'une interaction chimique entre la surface métallique et l'adsorbat, ce qui conduit à une chimisorption [9].

V.2.2.3. Courbes de Tafel du composé DHPMP

La figure V.7 présente les courbes de Tafel pour l'électrode d'acier XC48 dans la solution 1M d'HCl/DMF/H₂O, avec diverses concentrations de DHPMP.

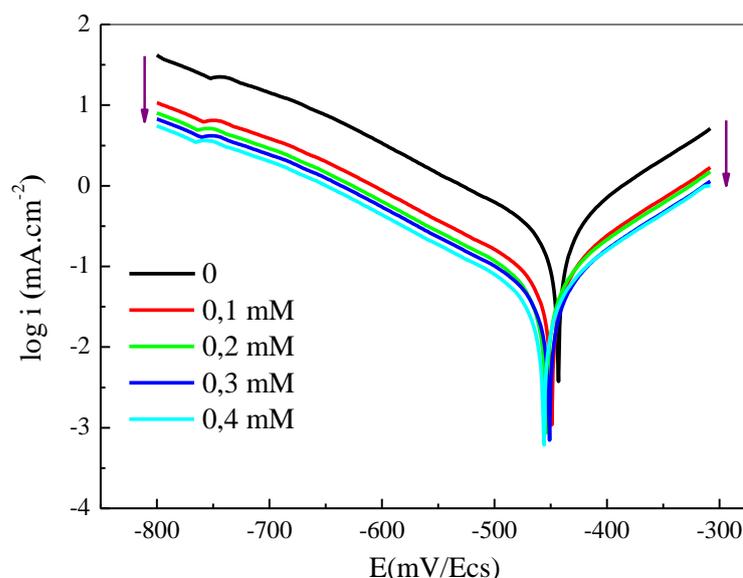


Figure V. 7: Courbes de Tafel de l'acier XC48 dans solution 1M d'HCl/DMF/H₂O sans et avec différentes concentrations de DHPMP à 293 K.

L'addition de DHPMP diminue les densités de courant anodique et cathodique, sans modification significative du potentiel de corrosion, ce résultat montre le caractère mixte du système d'inhibition [10]. De plus, les courbes cathodiques de Tafel donnent naissance à des droites parallèles avec une concentration croissante d'inhibiteurs, ceci montre que l'addition de DHPMP ne modifie pas le mécanisme d'évolution de l'hydrogène.

La réduction des ions H⁺ à la surface de l'acier XC48 s'effectue principalement par un mécanisme de transfert de charge [11].

Les paramètres de corrosion électrochimique, comme le potentiel de corrosion E_{corr} (mV / ECS), les pentes β_c et β_a (mV/dec) cathodiques et anodiques, la densité du courant de corrosion i_{corr} ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$) et l'efficacité d'inhibition IE_p (%) sont données dans le tableau V.4.

Tableau V. 4: Paramètres de corrosion de DHPMP obtenus à partir des courbes de Tafel.

C_{inh} (mM)	E_{corr} (mV/ECS)	i_{corr} ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	β_a (mV/dec)	β_c (mV/dec)	IE_p (%)
0,0	-443	166	66,8	-92	-
0,1	-449	48	63,2	-88	71
0,2	-454	38	52,1	-59	77
0,3	-451	31	62,4	-73	81
0,4	-456	27	54,5	-70	84

Les valeurs de la densité de courant i_{corr} diminuent avec l'augmentation de la concentration de DHPMP. En conséquence l'efficacité inhibitrice de DHPMP augmente avec l'augmentation de sa concentration et atteint un maximum de 84 %. Ceci est liée à l'adsorption de cette molécule sur la surface métallique par formation d'une couche protectrice ce qui réduit

la dissolution anodique de l'acier XC48 et retarde également le dégagement de l'hydrogène au niveau de la cathode.

V.2.2.4. Spectroscopie d'impédance électrochimique du composé DHPMP

Afin d'améliorer les résultats obtenus à partir des mesures gravimétriques, de polarisation, et acquérir plus d'informations sur les mécanismes de corrosion, les diagrammes de Nyquist de l'acier XC48 dans une solution 1M d'HCl/DMF/H₂O en absence et en présence de DHPMP à différentes concentrations qui sont représenté par la figure V.8.

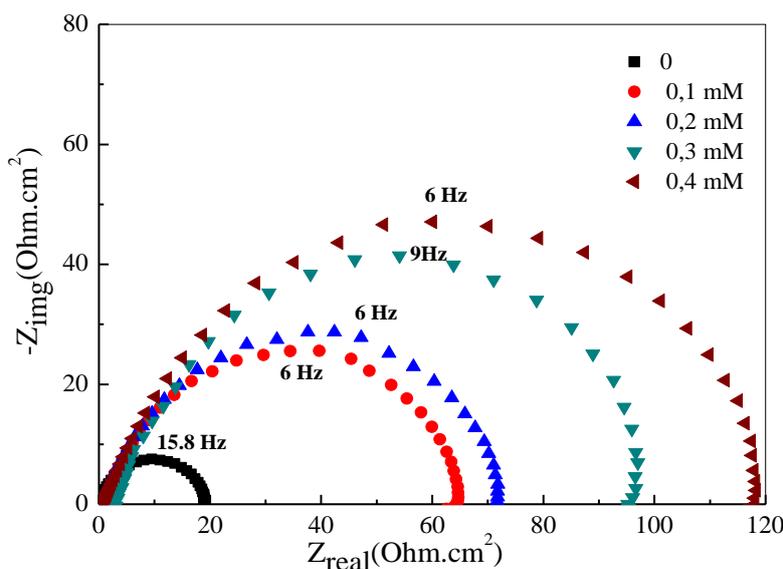


Figure V. 8 : Diagramme de Nyquist de l'acier XC48 dans une solution 1M d'HCl/DMF/H₂O, sans et avec différents concentrations de DHPMP à 293 K.

On peut voir à partir de cette figure que, tous les spectres d'impédance présentent un seul demi-cercle capacitif, ce qui signifie qu'il n'y a pas de changement important dans le mécanisme de corrosion, dû à l'addition de l'inhibiteur [12]. Ces diagrammes de Nyquist ne sont pas des demi-cercles parfaits et cela peut être attribué à la distribution de fréquence de l'impédance interfaciale. Ce comportement résulte de la rugosité, de l'hétérogénéité de la surface et de l'action d'adsorption-désorption des molécules inhibitrices sur la surface d'acier XC48 [13]. Le diamètre des demi-cercles en présence de l'ester DHPMP est supérieur à celui observé en absence, il augmente avec l'augmentation des concentrations du produit, ceci peut être lié à l'augmentation de la couverture superficielle des molécules inhibitrices sur la surface d'acier XC48 et montre que la corrosion de l'acier XC48 en milieu acide est principalement contrôlée par un processus de transfert de charge [14].

Les valeurs de paramètres électrochimiques ont été obtenues à partir de la SIE sont résumées dans le Tableau V. 5.

Les données de la spectroscopie d'impédance sont simulées à l'aide de logiciel ZView2 par le circuit équivalent (schéma de Randles) proposé sur la figure V.9.

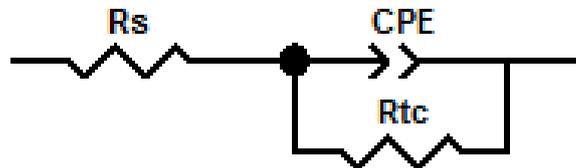


Figure V. 9: Circuits équivalent compatible avec les données de l'impédance expérimentale.

R_s est la résistance interne de la cellule, caractéristique de l'électrolyte, R_{tc} est la résistance de transfert de charge et CPE est l'élément de phase constant. L'élément CPE est utilisé pour expliquer la forme des demi-cercles capacitifs, qui correspond à l'hétérogénéité de la surface résultant de la rugosité, impuretés, dislocations, joints de grains, adsorption du produit etc... [15,16]. L'impédance d'un tel élément est donnée par :

$$Z_{CPE} = \frac{1}{A(j\omega)^n}$$

Où A est une capacité interfaciale, j est le nombre imaginaire ($j^2 = -1$), n est le paramètre de déviation ($-1 \leq n \leq +1$) pour $n = 0$ le CPE représente une résistance pure, pour $n = -1$ une inductance pure, pour $n = +1$ un condensateur pur et pour $n < 1$ (entre 0.8 et 1) une capacité non idéale [17], ω est la fréquence angulaire.

Les capacités à double couche Cdl pour un circuit comprenant un CPE ont été calculés en utilisant l'équation suivante [126]:

$$C_{dl} = A(2\pi\omega_{max})^{n-1}$$

Où $\omega_{max} = 2\pi f_{max}$ et f_{max} est la fréquence à la valeur maximale de la partie imaginaire du diagramme d'impédance.

Les diagrammes d'impédance de Bode et les diagrammes d'angle de phase enregistrés pour une électrode en acier XC48, immergé dans la solution agressive en absence du produit différentes concentrations de ce produit au potentiel d'abondant sont donnée sur les figures V.10(a) et V.10(b). Comme on le voit sur la figure V.10(a), les diagrammes de Bode se rapportent à l'existence d'un circuit équivalent contenant un seul élément de phase constante dans l'interface métal / solution. L'augmentation de l'impédance aux basses fréquences dans le

diagramme de Bode confirme une grande protection avec l'augmentation de la concentration de DHPMP. Selon l'apparence des diagrammes d'angle de phase, l'augmentation de la concentration de DHPMP donne des valeurs plus négatives de l'angle de phase, indiquant une grande adsorption sur la surface de l'acier XC48. Un pic de phase à la gamme de fréquences centrale peut être observé (figure V.10 (b)), indiquant qu'il y a une seule constante de phase pour DHPMP, liée à la double couche électrique.

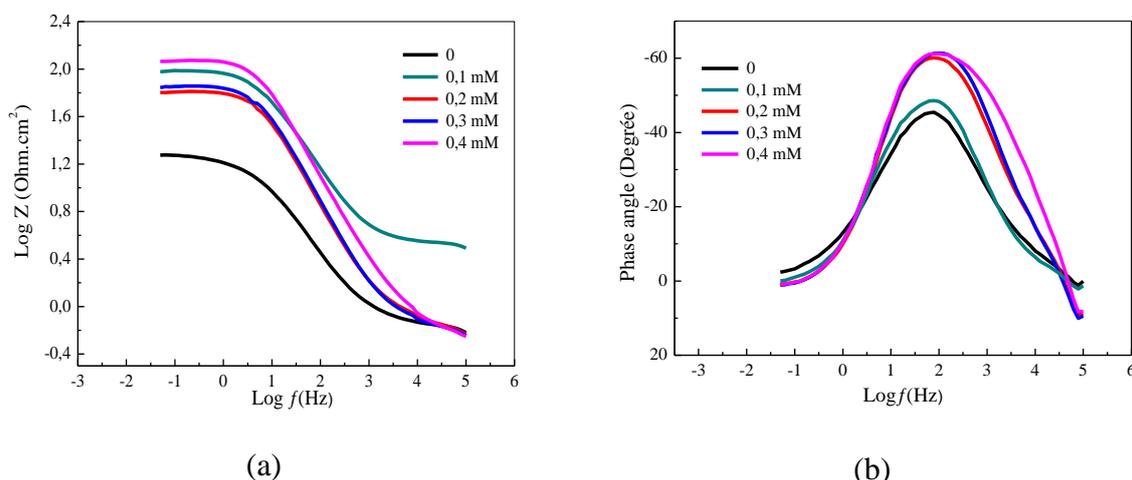


Figure V. 10 : Diagrammes de (a) Bode(b) angle de phase de l'acier XC48 dans une solution 1M d'HCl/DMF/H₂O, sans et avec différents concentrations de DHPMP à 293 K.

La simulation des données expérimentales des diagrammes de Nyquist et de Bode sans et avec le DHPMP par le logiciel ZView2 sont représentés sur la figure V.11.

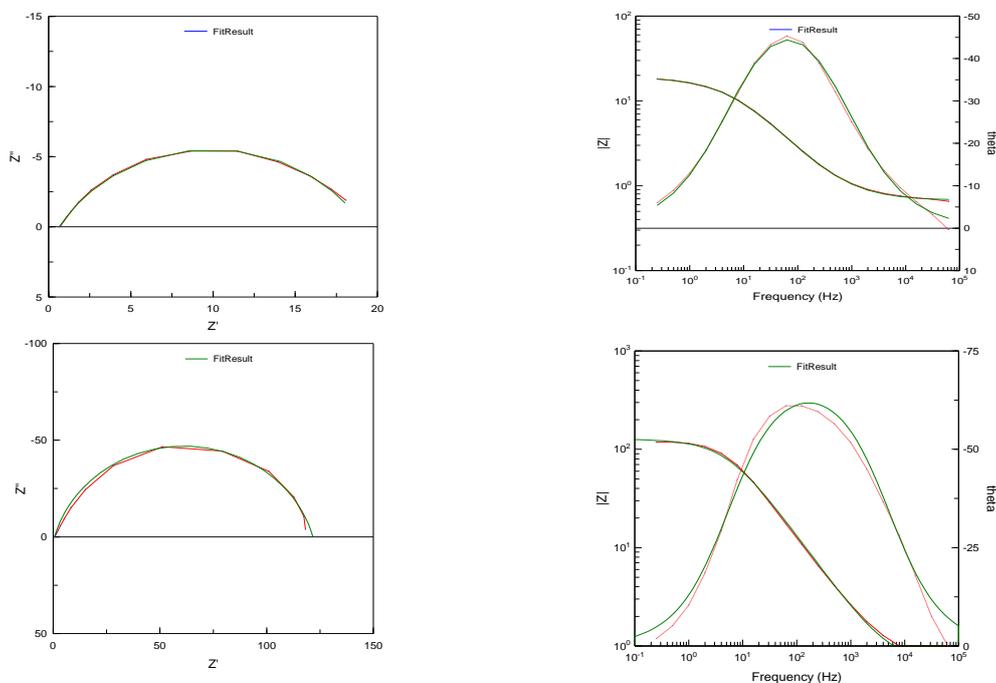


Figure V. 11 : Diagrammes d'impédance de l'acier XC48 dans une solution 1M d'HCl/DMF/H₂O, sans et avec 0.4 mM de DHPMP à 293 K(a) diagramme de Nyquist et (b) diagramme de Bode (.....) courbe expérimentale (—) courbe ajustée.

Tableau V. 5 : Paramètres de corrosion du composé DHPMP obtenus à partir des diagrammes de Nyquist.

C_{inh} (mM)	R_{tc} (ohm.cm ²)	C_{dl} (μ F/cm ²)	EI_{SIE} (%)
0,0	019	530,43	-
0,1	065	386,80	70,77
0,2	073	345,60	73,97
0,3	100	270,21	81,00
0,4	120	209,00	84,16

Les valeurs de C_{dl} diminuent alors que les résistances de polarisation R_{tc} augmentent avec l'augmentation de la concentration du produit. L'augmentation des R_{tc} indique l'adsorption du produit, ce qui réduit la zone exposée de l'acier à la solution agressive [18, 19]. D'autre part, une diminution de la C_{dl} , qui peut résulter d'une diminution de la constante diélectrique locale et / ou d'une augmentation de l'épaisseur de la double couche électrique, montre que le DHPMP agit par adsorption à l'interface métal / solution. Les valeurs de l'efficacité d'inhibition augmentent avec la concentration de ce produit jusqu'à 84 %, lorsque la concentration atteint 0.4 mM

V.2.3. Etude de l'efficacité inhibitrice du composé AHPMP

V.2.3.1. Analyse gravimétrique pour le composé AHPMP

Les résultats obtenus par analyse gravimétrique ont été résumés dans le tableau V.6, en l'occurrence les taux de recouvrement θ , les vitesses de corrosion C_{WR} et les efficacités inhibitrices IE_w % après $t = 6$ h, pour les spécimens préalablement préparés dans une solution 1M d'HCl/DMF/H₂O comme solution agressive avec différente concentration du composé à tester ($C = 0, 0.1, 0.2, 0.3$ et 0.4 mM) aux températures $T = 298$ et 308 K.

Tableau V. 6: Paramètres de corrosion d'AHPMP obtenus par analyse gravimétrique.

AHPMP C (mM)	T = 298 K			C (mM)	T = 328 K		
	θ	C_{RW} (mg.h ⁻¹ .cm ⁻²)	EI_w (%)		θ	C_{RW} (mg.h ⁻¹ .cm ⁻²)	EI_w (%)
0,0	-	1,72	-	0,0	-	5,93	-
0,1	0,74	0,447	74	0,1	0,66	2,02	66
0,2	0,85	0,258	85	0,2	0,77	1,36	77
0,3	0,89	0,189	89	0,3	0,83	1,01	83
0,4	0,92	0,137	92	0,4	0,86	0,83	86

La figure.V.16 montre que la vitesse de corrosion diminue en augmentant la concentration d'AHPMP dans une solution 1M d'HCl/DMF/H₂O et par conséquent l'efficacité inhibitrice augmente et atteint une valeur maximale à la concentration 0.4 mM. Cette dernière

montre aussi l'effet de la température sur le comportement de l'acier dans la solution acide. Nous remarquons que la vitesse de corrosion augmente avec l'augmentation de la température de la solution agressive et l'efficacité inhibitrice diminue avec l'augmentation de la température. Ce comportement peut être attribué à la formation d'une couche protectrice des molécules de produit à la surface de l'acier XC48 retardant ainsi l'attaque de l'acide chlorhydrique sur la surface métallique.

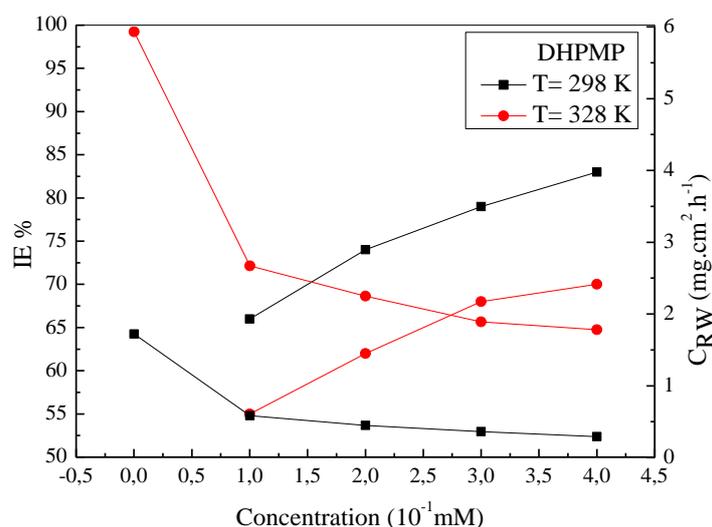


Figure V. 12: Efficacité Inhibitrice et vitesse de corrosion en fonction de la concentration D'AHPMP dans une solution 1M d'HCl/DMF/H₂O à 298K et 328K.

V.2.3.2. Paramètres thermodynamiques du composé AHPMP

La détermination des paramètres thermodynamiques comme l'énergie d'activation et les chaleurs d'activations nous renseignent sur le processus d'adsorption de l'inhibiteur sur la surface de l'acier.

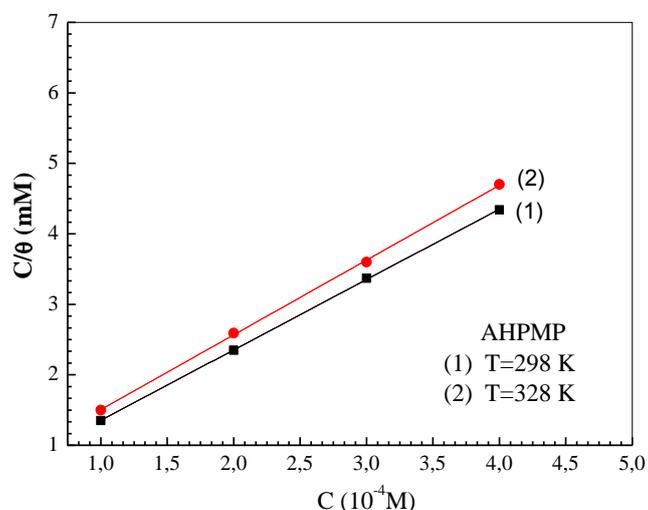


Figure V. 13 : Isotherme de Langmuir de l'acier XC48 dans une solution 1M d'HCl/DMF/H₂O avec différentes concentrations d'AHPMP à 298K et 328K.

A partir des valeurs calculées (tableau V.7) de Q_{ads} , nous pouvons dire que l'adsorption d'AHPMP sur l'acier XC48 est exothermique.

Tableau V. 7: Energies d'activation et chaleurs d'adsorption des molécules d'AHPMP à la surface de l'acier XC48 en milieu acide.

Concentrations (mM)	E_a (KJ.mol ⁻¹)	Q_{ads} (KJ.mol ⁻¹)
0,0	33,56	-
0,1	40,87	-09,98
0,2	45,03	-13,72
0,3	45,38	-14,38
0,4	48,68	-16,97

Les valeurs de K_{ads} et ΔG^0_{ads} déduites de l'isotherme de Langmuir sont aussi reportées sur le tableau V.8, les valeurs négatives de ΔG^0_{ads} nous indiquent la spontanéité du processus d'adsorption et la stabilité de la couche adsorbée sur la surface métallique.

Tableau V. 8 : Paramètres thermodynamiques de l'adsorption des molécules de AHPMP à la surface de l'acier XC48 en milieu acide.

Temperature (K)	L'isotherme Langmuir		
	K_{ads} (L /mol) ⁻¹	ΔG^0_{ads} (KJ/mol)	R^2
298	28169	-35,34	0,9999
328	21276	-38,28	0,9998

D'après les résultats résumé dans le tableau V.9, nous pouvons conclure que l'AHPMP s'adsorbe fortement à la surface de l'acier XC48, les valeurs de K_{ads} diminuent avec l'augmentation de la température, ceci est en bon accord avec les valeurs de EI_w .

V.2.3.3. Courbes de Tafel du composé AHPMP

L'ajout de différentes concentration à la solution agressive fait décaler les branches cathodiques et anodiques des courbes de polarisation vers les valeurs des courants les plus basses (Figure V.14), ce comportement confirme que l'acide α -hydroxyphosphonique AHPMP inhibe la corrosion en contrôlant à la fois les réactions anodiques et cathodiques (inhibiteur mixte).

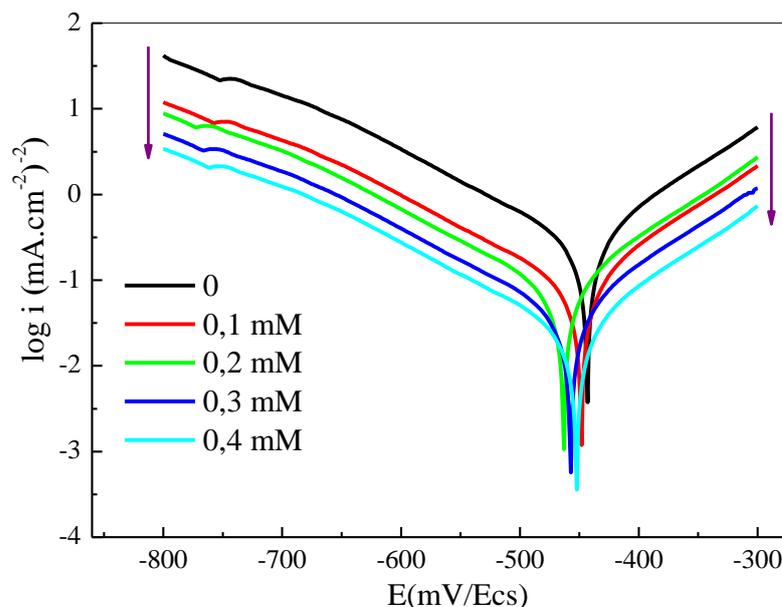


Figure V. 14: Courbes de Tafel de l'acier XC48 dans une solution 1M d'HCl/DMF/H₂O sans et avec différentes concentrations d'AHPMP à 293 K.

Afin d'obtenir des informations sur la cinétique de la corrosion, certains paramètres électrochimiques tirés à partir des courbes de polarisation sont donnés dans le tableau V.9.

La densité de courant de corrosion i_{corr} est diminuée de façon significative en présence de l'inhibiteur, sans changement appréciable dans les valeurs du potentiel de corrosion.

Tableau V. 9 : Paramètres de corrosion obtenus à partir des courbes de Tafel.

C_{inh} (mM)	E_{corr} (mV/ECS)	I_{corr} ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	β_a (mV/dec)	β_c (mV/dec)	EIp (%)
0,0	- 443	166,12	66,8	- 92,2	-
0,1	- 448	51,40	65,2	- 87,3	69
0,2	- 463	46,48	63,4	- 84,5	72
0,3	- 457	24,90	63,1	- 83,1	85
0,4	- 452	16,20	62,7	- 81,3	90

V.2.3.4. Spectroscopie d'impédance électrochimique du composé AHPMP

La figure V.15 représente les diagrammes de Nyquist de l'acier XC48 immergé dans une solution HCl/DMF/H₂O 1M en absence, et en présence de différentes concentrations d'AHPMP.

On remarque que le diamètre des diagrammes de Nyquist augmente considérablement avec l'ajout d'AHPMP, ce qui montre que la corrosion de l'acier utilisé dans cette étude est principalement contrôlée par un processus de transfert de charge.

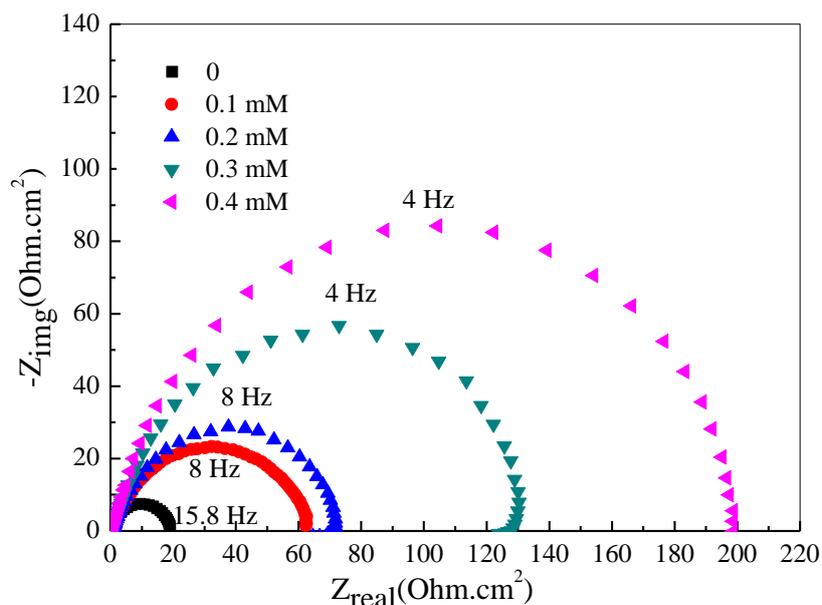


Figure V. 15: Diagramme de Nyquist de l’acier XC48 dans une solution 1M d’HCl/DMF/H₂O sans et avec différentes concentrations d’AHPMP à 293 K.

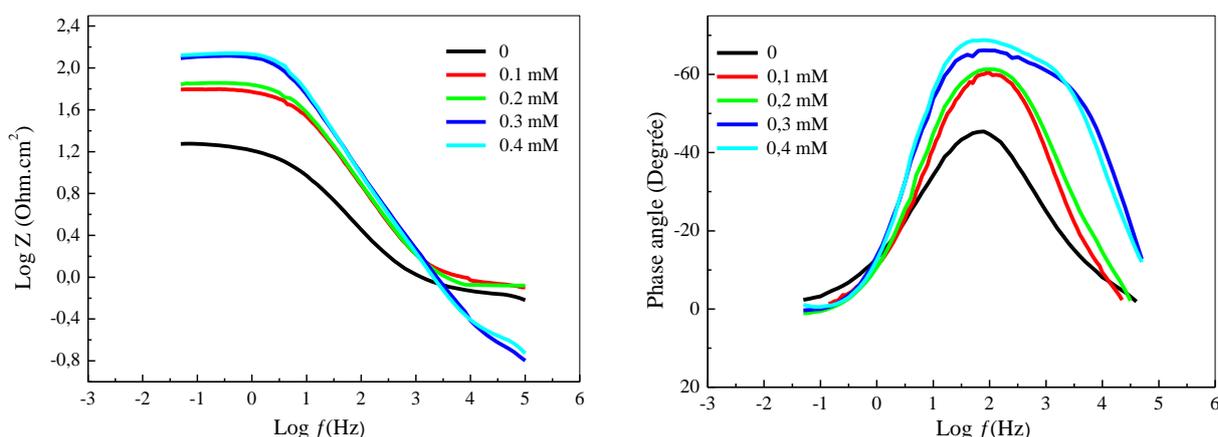


Figure V. 16 : (a) Diagrammes de Bode (b) Angle de phase de l’acier XC48 dans une solution 1M d’HCl/DMF/H₂O, sans et avec différents concentrations d’AHPMP à 293 K.

L’efficacité inhibitrice obtenue par spectroscopie d’impédances électrochimiques et les paramètres électrochimiques sont rassemblés dans le tableau V.10. Nous remarquons que l’ajout d’une faible quantité d’AHPMP fait augmenter la résistance de transfert de 19 à 200 Ohm.cm², et le taux de recouvrement atteint une valeur satisfaisante.

Tableau V. 10 : Paramètres de corrosion d’AHPMP obtenus à partir des diagrammes de Nyquist.

C _{inh} (Mm)	R _t (ohm.cm ²)	Cdl (Mf.cm ²)	EI _{SIE} (%)
0,0	19	530,43	-
0,1	62,9	354,2	71
0,2	72,35	347,5	73
0,3	131	242,8	86
0,4	200	199,04	90,5

V.2.4. Etude de l'efficacité inhibitrice du composé DH4MPMP

V.2.4.1. Analyse gravimétrique du composé DH4MPMP

Le tableau V.11 résume les résultats obtenus par analyse gravimétrique aux températures $T = 298$ et 308 K.

Tableau V. 11 : Paramètres de corrosion du composé DH4MPMP obtenus par analyse gravimétrique.

C (mM)	T = 298 K			T = 328 K		
	θ	C_{RW} ($\text{mg.h}^{-1}.\text{cm}^{-2}$)	EI_w (%)	θ	C_{RW} ($\text{mg.h}^{-1}.\text{cm}^{-2}$)	EI_w (%)
0,0	-	1,720	-	-	5,93	-
0,1	0,77	0,395	77	0,70	1,78	70
0,2	0,83	0,292	83	0,76	1,42	76
0,3	0,85	0,258	85	0,78	1,30	78
0,4	0,91	0,155	91	0,84	0,95	84

La figure.V.17 montre, que la vitesse de corrosion diminue en augmentant la concentration de DH4MPMP dans la solution 1M d'HCl/DMF/H₂O, par conséquent l'efficacité inhibitrice augmente et atteint la valeur maximale à 0,4 mM. Cette dernière montre aussi, l'effet de la température sur le comportement de l'acier dans la solution acide. Nous remarquons que la vitesse de corrosion augmente avec l'augmentation de la température de la solution agressive et par conséquent l'efficacité inhibitrice diminue.

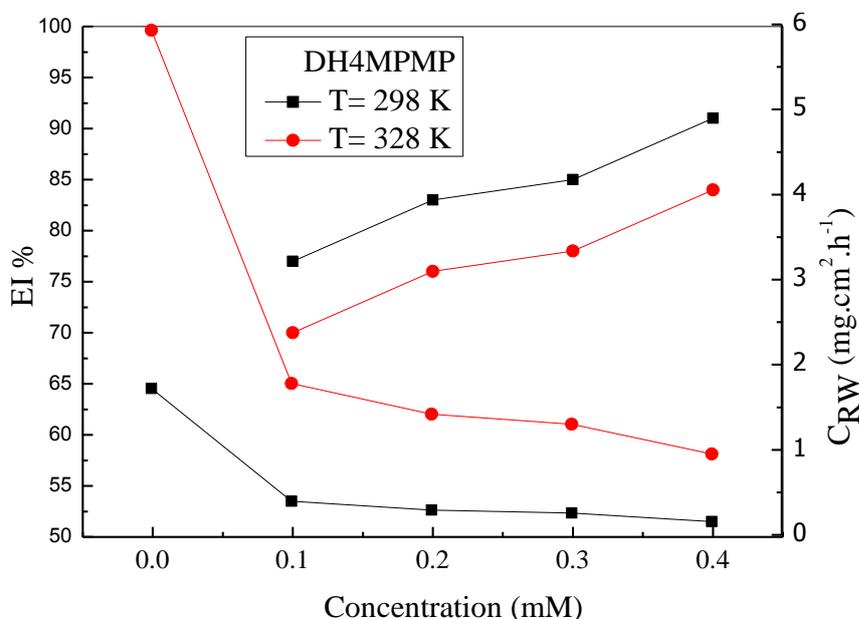


Figure V. 17: Efficacité inhibitrice et vitesse de corrosion en fonction de la concentration de DH4MPMP dans une solution 1M d'HCl/DMF/H₂O à 298K et 328K.

V.2.4.2. Paramètres thermodynamiques du composé DH4MPMP

La détermination des paramètres thermodynamiques tel que, l'énergie d'activation et les chaleurs d'activations nous renseigne sur le processus d'adsorption du produit sur la surface de l'acier.

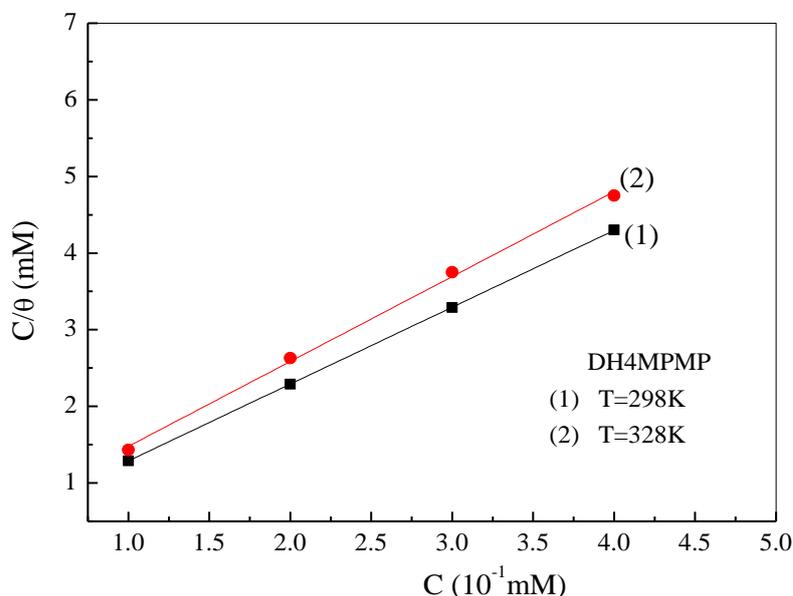


Figure V. 18: Isotherme de Langmuir de l'acier XC48 dans une solution 1M d'HCl/DMF/H₂O avec différentes concentrations de DH4MPMP à 298K et 328K.

Après l'analyse, nous résumons les valeurs des énergies d'activations et les chaleurs d'adsorption de l'attaque de l'acier XC48 par l'acide chlorhydrique dans le tableau V.12.

Tableau V. 12 : Energies d'activation et chaleurs d'adsorption de la dissolution de l'acier XC48 dans une solution 1M d'HCl/DMF/H₂O sans et avec différentes concentrations de DH4MPMP.

C (mM)	E _a (KJ/mol)	Q _{ads} (KJ/mol)
0,0	33,56	-
0,1	40,75	-09,35
0,2	42,83	-11,22
0,3	43,82	-13,10
0,4	49,12	-17,72

En vue des valeurs calculées de Q_{ads}, nous pouvons dire que l'adsorption de DH4MPMP sur l'acier XC48 est exothermique (tableau V.12).

A partir de l'isotherme de Langmuir, nous avons calculé les paramètres thermodynamiques que nous résumons dans le tableau V.13.

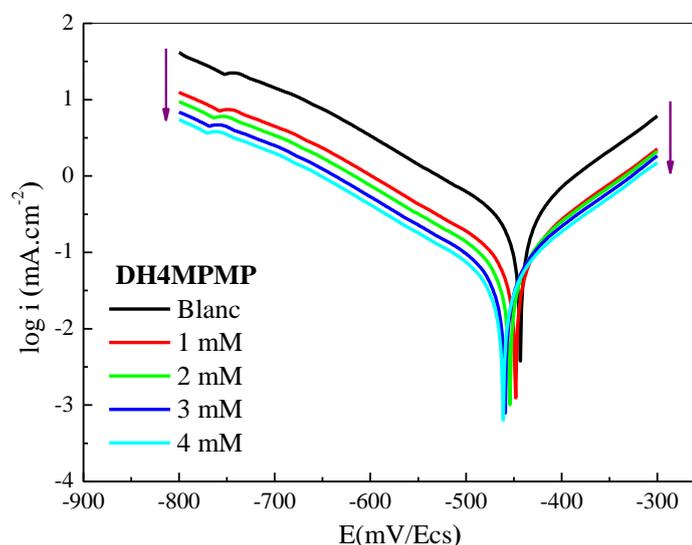
Les valeurs de ΔG^0_{ads} sont comprise entre -40 et -20 KJ mol⁻¹, ceci montre que l'adsorption de DH4MPMP sur la surface de l'acier au carbone implique deux types d'interactions : physisorption et chimisorption.

Tableau V. 13: Paramètres thermodynamiques.

Temperature (K)	Langmuir isotherme		
	$K_{ads} (L/mol)^{-1}$	$\Delta G^0_{ads} (KJ/mol)$	R^2
298	33333	-35,75	0,9981
328	27397	-38,82	0,9981

V.2.4.3. Courbes de Tafel du composé DH4MPMP

Les courbes de Tafel établis pour l'acier XC48 dans une solution 1M d'HCl/DMF/H₂O, avec différentes concentrations de DH4MPMP sont présentées sur la figure V.19, cette illustration nous montre que l'ajout de DH4MPMP à la solution agressive fait décaler les branches cathodiques et anodiques des courbes de polarisation vers les valeurs des courants les plus basses, ce comportement confirme que, le DH4MPMP inhibe la corrosion en contrôlant à la fois les réactions anodiques et cathodiques (inhibiteur mixte).

**Figure V. 19 :** Courbes de Tafel de l'acier XC48 dans une solution 1M d'HCl/DMF/H₂O sans et avec différentes concentrations de DH4MPMP à 293 K.

Les paramètres de corrosion tirés à partir des courbes de polarisation sont donnés dans le tableau V.14 la densité de courant de corrosion i_{corr} diminue d'une façon significative en présence de DH4MPMP.

Tableau V. 14 : Paramètres de corrosion du composé DH4MPMP obtenus à partir des courbes de Tafel.

C_{inh} (mM)	E_{corr} (mV/ECS)	i_{corr}	β_a (mV/dec)	β_c (mV/dec)	EIp (%)
0,0	-443	166,1	66,8	-92	-
0,1	-448	54,78	65,1	-91	67
0,2	-454	44,82	63,9	-89	73
0,3	-459	34,86	60,1	-87	79
0,4	-461	28,22	58,3	-86	83

V.2.4.4. Spectroscopie d'impédance électrochimique du composé DH4MPMP

Les résultats obtenus à l'aide de cette technique en milieu 1M d'HCl/DMF/H₂O sont représentés sous forme de diagrammes de Nyquist, figure V.20.

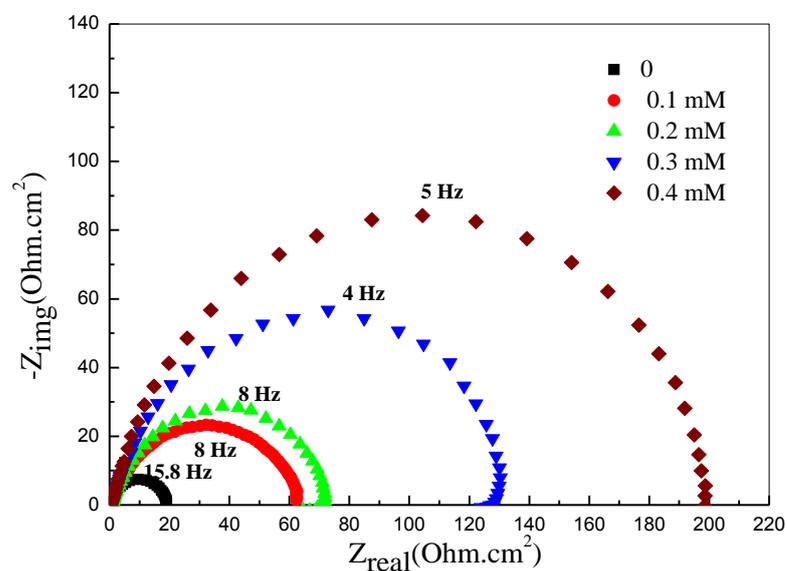


Figure V. 20 : Diagramme de Nyquist de l'acier XC48 dans une solution 1M d'HCl/DMF/H₂O, sans et avec 0.4 mM de DH4MPMP à 293 K.

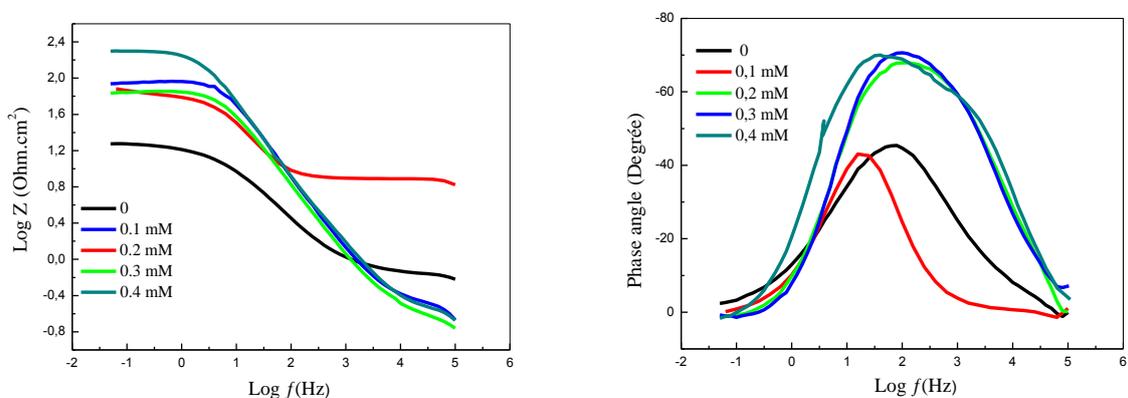


Figure V. 21: Diagrammes de (a) Bode (b) angle de phase de l'acier XC48 dans une solution 1M d'HCl/DMF/H₂O, sans et avec différentes concentrations de DH4MPMP à 293 K.

Le tableau V.15 résume les valeurs des paramètres électrochimiques et de l'efficacité inhibitrice, obtenus par SIE.

L'ajout de 0.4 mM de DH4MPMP entraîne l'augmentation de la résistance de transfert de charges (R_t) et la diminution de la capacité de la double couche (C_{dl}). Cette diminution est associée à l'adsorption de DH4MPMP sur la surface de l'acier.

Tableau V. 15 : Paramètres de corrosion obtenus à partir des diagrammes de Nyquist.

C (mM)	R_t (ohm.cm ²)	Cdl (μ F/cm ²)	EI _{EIS} (%)
0,0	19	530,43	-
0,1	63	312,50	62,7
0,2	72	298,20	73,6
0,3	128	199,30	85,1
0,4	199	140,50	90,4

V.2.5. Etude de l'efficacité inhibitrice du composé AH4MPMP

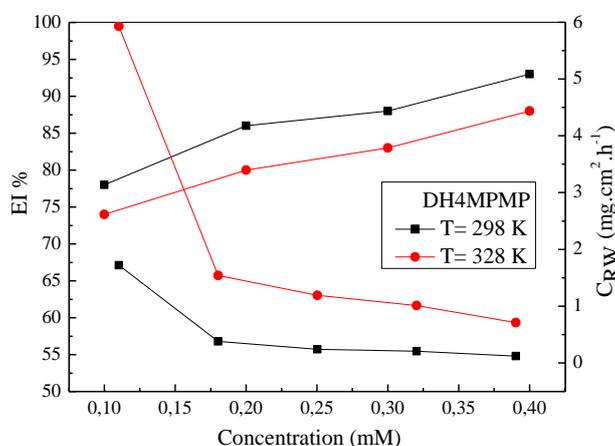
V.2.5.1. Analyse gravimétrique du composé AH4MPMP

Comme tous les produits étudiés, nous avons effectué une étude gravimétrique pour voir l'effet de cette molécule sur l'acier XC48 dans l'acide chlorhydrique. Le tableau V.16 résume les résultats obtenus par cette analyse aux températures T = 298 et 308 K.

Tableau V. 16 : Paramètres de corrosion d'AH4MPMP obtenus par analyse gravimétrique.

C (mM)	T = 298 K			T = 328 K		
	θ	C_{RW}	EI _w	θ	C_{RW}	EI _w
0,0	-	1,72	-	-	5,93	-
0,1	0,78	0,378	78	0,74	1,54	74
0,2	0,86	0,241	86	0,80	1,19	80
0,3	0,88	0,206	88	0,83	1,01	83
0,4	0,93	0,120	93	0,88	0,71	88

La figure.V.26 montre que la vitesse de corrosion diminue en augmentant la concentration d'AH4MPMP dans la solution agressive et par conséquent l'efficacité inhibitrice augmente et atteint sa valeur maximale à 0,4 mM. Cette dernière montre aussi, l'effet de la température sur le comportement de l'acier dans la solution acide. Nous remarquons que, la vitesse de corrosion augmente avec l'augmentation de la température de la solution agressive et l'efficacité inhibitrice diminue avec l'augmentation de la température.

**Figure V. 22 :** Efficacité inhibitrice et vitesse de corrosion en fonction de la concentration

D'AH4MPMP dans une solution 1M d'HCl/DMF/H₂O à 298 K et 328 K.

V.2.5.2. Paramètres thermodynamiques du composé AH4MPMP

La détermination des paramètres thermodynamiques tel que l'énergie d'activation et les chaleurs d'activations nous renseignent sur le processus d'adsorption de l'inhibiteur sur la surface de l'acier.

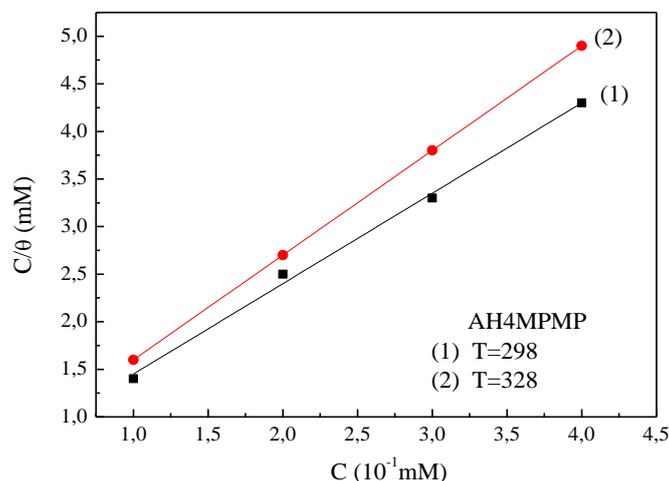


Figure V. 23 : Isotherme de Langmuir de l'acier XC48 dans une solution 1M d'HCl/DMF/H₂O avec différentes concentrations d'AH4MPMP à 298K et 328K.

Tableau V. 17 : Energies d'activation et chaleur d'adsorption de l'attaque de l'acier XC48 dans une solution 1M d'HCl/DMF/H₂O sans et avec l'AH4MPMP.

Concentrations (mM)	E _a (KJ/mol)	Q _{ads} (KJ/mol)
0,0	33,56	-
0,1	38,03	-06,05
0,2	43,27	-11,10
0,3	43,44	-11,23
0,4	48,08	-15,91

L'addition de 0.4 mM de l'acide AH4MPMP dans le milieu agressif augmente l'énergie d'activation ce qui rend le processus de protection efficace.

Le tableau VI.18 nous montre que la valeur de ΔG_{ads}^0 est comprise entre -40 et -20 KJ mol⁻¹, ce qui prouve que, l'adsorption de l'inhibiteur sur la surface de l'acier au carbone montre deux types d'interactions : physisorption et chimisorption.

Tableau V. 18 : Paramètres thermodynamique du composé AH4MPMP

Temperature (K)	Langmuir isotherme		
	K _{ads} (L .mol ⁻¹)	ΔG_{ads}^0 (KJ.mol ⁻¹)	R ²
298	34483	-35,84	0,9967
328	30303	-39,10	0,9992

Les valeurs élevées des constantes d'adsorption indiquent qu'il y a une forte interaction entre les molécules de l'acide AH4MPMP et la surface de l'acier XC48.

V.2.5.3. Courbes de Tafel du composé AH4MPMP

Les courbes de Tafel pour l'acier XC48 dans une solution 1M d'HCl/DMF/H₂O, sans et avec différentes concentrations d'AH4MPMP sont présentées sur la figure V.24. Nous remarquons le même phénomène que dans le cas de l'ester de cette molécule.

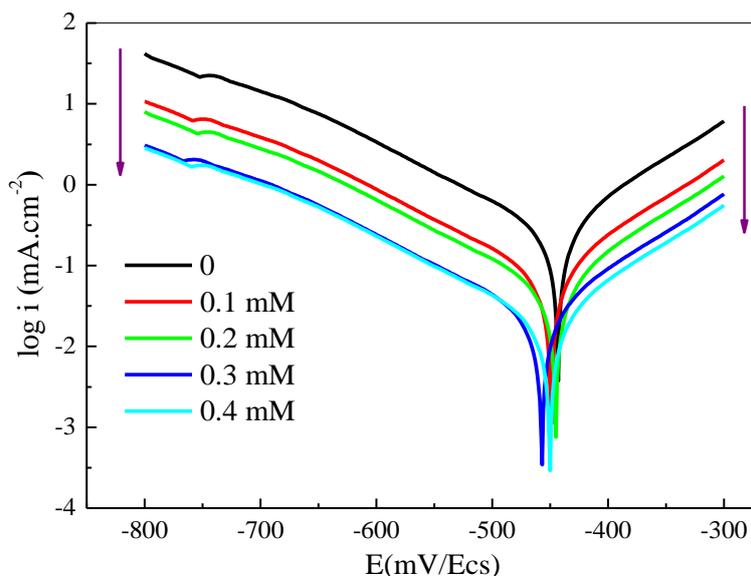


Figure V. 24 : Courbes de Tafel de l'acier XC48 dans une solution 1M d'HCl/DMF/H₂O sans et avec différentes concentrations d'AH4MPMP à 293 K.

Les paramètres de corrosion tirés à partir des courbes de polarisation sont donnés dans le tableau V.19. La densité de corrosion i_{corr} diminue d'une façon significative en présence de différentes concentrations d'AH4MPMP.

Tableau V. 19 : Paramètres de corrosion d'AH4MPMP obtenus à partir des courbes de Tafel.

C_{inh} (mM)	E_{corr} (mV/ECS)	I_{corr} ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	β_a (mV/dec)	β_c (mV/dec)	EI (%)
0,0	- 443	166	66,8	- 92	-
0,1	- 449	48,1	65,3	- 90	71
0,2	- 445	33,2	63,7	- 89	80
0,3	- 457	14,9	61,4	- 85	91
0,4	- 450	13	60,5	- 83	92

V.2.5.4. Spectroscopie d'impédance électrochimique du composé AH4MPMP

Les résultats obtenus à l'aide de cette technique dans une solution 1M d'HCl/DMF/H₂O sont représentés sous forme de diagrammes de Nyquist, figure V.25.

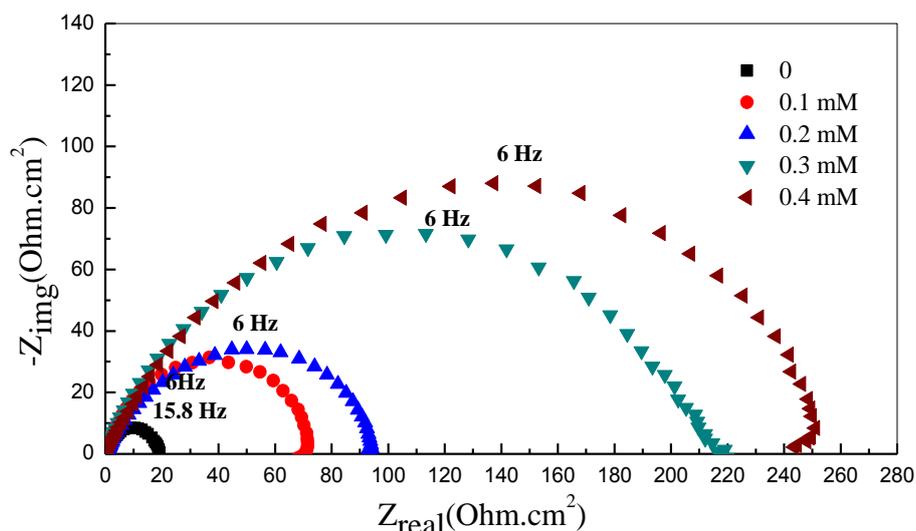


Figure V. 25: Diagramme de Nyquist de l’acier XC48 dans une solution 1M d’HCl/DMF/H₂O, sans et avec 0.4 mM de AH4MPMP à 293 K.

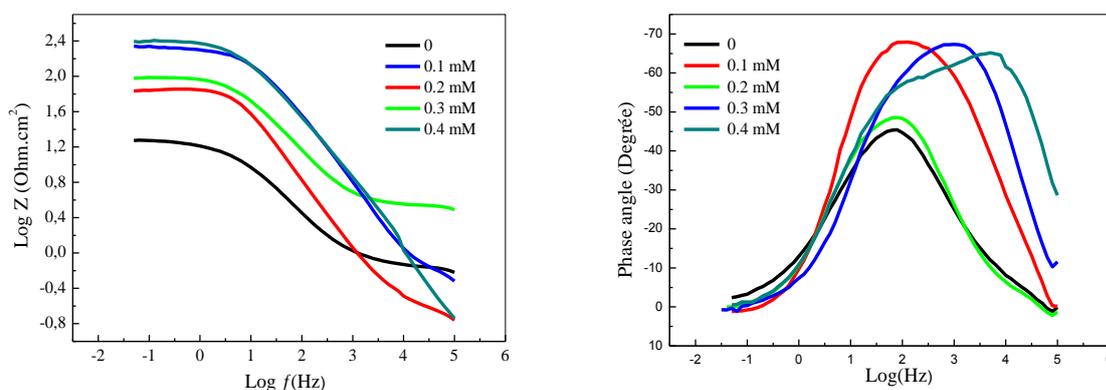


Figure V. 26 : (a) Diagrammes de Bode (b) Angle de phase de l’acier XC48 dans une solution 1M d’HCl/DMF/H₂O, sans et avec différentes concentrations d’AH4MPMP à 293 K.

Le tableau V.20 résume les valeurs des paramètres électrochimiques et de l’efficacité inhibitrice, obtenus par S.I.E.

Tableau V. 20 : Paramètres de corrosion du composé AH4MPMP obtenus à partir des diagrammes de Nyquist.

C (mM)	R _t (ohm.cm ²)	C _{dl} (μF/cm ²)	EI _{SIE} (%)
0,0	19	530,43	-
0,1	72	345	73,6
0,2	95	268	80,0
0,3	211	60,3	91,0
0,4	258	58,6	92,6

L’ajout d’AH4MPMP entraîne une augmentation de la résistance de transfert de charges (R_t) et une diminution de la capacité de la double couche (C_{dl}). Cette diminution est associée à l’adsorption d’AH4MPMP sur la surface de l’acier.

V.3.6. Comparaison des efficacités inhibitrices des composés synthétisés

Pour voir l'effet de la substitution et l'hydrolyse sur le comportement des molécules vis-à-vis de la corrosion de l'acier XC 48, nous avons rassemblé les résultats d'analyse gravimétrique à différentes concentrations, à différentes températures et en fonction du temps d'immersion.

V.3.6.1. Effet de la concentration

Pour constater l'évolution de l'efficacité inhibitrice des différents composés synthétisés en fonction de la concentration à la température 298K, nous avons rassemblé les résultats dans le tableau V. 21.

Tableau V. 21 : Effet de la concentration sur l'efficacité inhibitrice des différents composés.

T = 298 K	EI _w (%)			
C (mM)	DHPMP	DH4MPMP	AHPMP	AH4MPMP
0,1	53	65	70,00	71,97
0,2	72	75,00	75,00	82,00
0,3	79	80,00	89,00	91,00
0,4	82	84,00	90,00	93,02

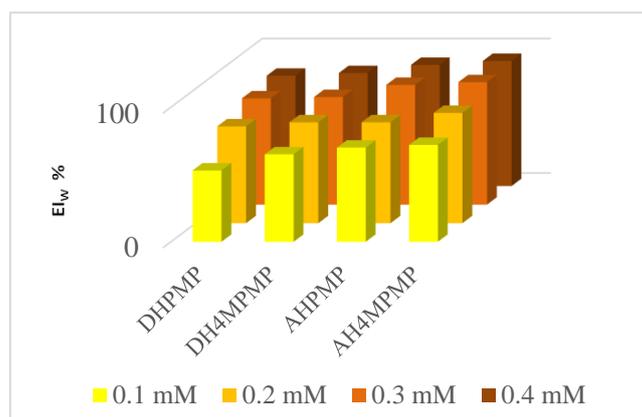


Figure V. 27: Evolution de l'efficacité inhibitrice EI_w % de l'acier XC48 dans une solution 1M d'HCl/DMF/H₂O en présence de différentes concentrations des composés DHPMP, DH4MPMP, AHPMP et AH4MPMP à 298K

Nous remarquons que l'efficacité inhibitrice augmente avec l'augmentation de la concentration pour tous les composés. Nous constatons aussi que la substitution d'un hydrogène dans le DHPMP par un groupement methoxy dans le DH4MPMP a amélioré son efficacité inhibitrice. L'effet de l'hydrolyse des deux esters est remarquable sur l'efficacité inhibitrice.

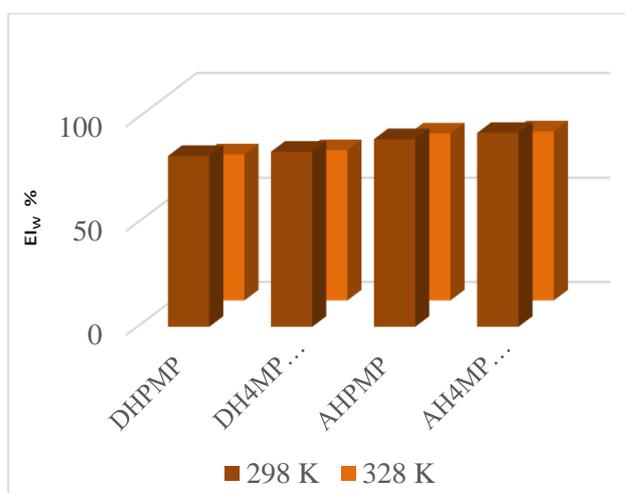
V.3.6.2. Effet de la température

Afin de voir l'évolution de l'efficacité inhibitrice des différents composés synthétisés en fonction de la température à la concentration 0,4 mM, nous avons rassemblé les résultats dans le tableau V. 22.

Tableau V. 22: Effet de la température sur l'efficacité inhibitrice des différents composés (C= 0.4 mM).

T(K)	EI _w (%)			
	DHPMP	DH4MPMP	AHPMP	AH4MPMP
298	82	84	90	93
328	70	72	80	81

L'augmentation de la température favorise la désorption par conséquent l'efficacité inhibitrice diminue mais en gardant toujours le même ordre : EI_w (%) DHPMP < EI_w (%) DH4MPMP < EI_w (%) AHPMP < EI_w (%) AH4MPMP.

**Figure v. 28:** Evolution de l'efficacité inhibitrice EI_w % de l'acier XC48 dans une solution 1M d'HCl/DMF/H₂O en présence de 0,4 mM des composés DHPMP, DH4MPMP, AHPMP et AH4MPMP à 298 K et 328 K.

V. 3.6.3. Effet du temps d'immersion

Pour voir l'effet de la durée d'immersion sur la vitesse de corrosion et sur l'efficacité inhibitrice des composés synthétisés, nous avons suivi la variation de la perte de masse des spécimens de l'acier XC48 dans une solution 1M d'HCl/DMF/H₂O à la concentration optimale de 0.4 mM voir tableau V.23.

Tableau V. 23: Effet du temps d'immersion sur la vitesse de corrosion et sur l'efficacité inhibitrice pour 0.4 mM de chaque composé à 298K.

Temps d'immersion (h)	DHPMP		AHPMP		DH4MPMP		AH4MPMP	
	C _{RW} (mg/cm ² .h)	EI _w (%)	C _{RW} (mg/cm ² .h)	EI _w (%)	C _{RW} (mg/cm ² .h)	EI _w (%)	C _{RW} (mg/cm ² .h)	EI _w (%)
2	0.375	78.23	0.235	86.35	0.333	80.62	0.184	89.32
4	0.343	80.04	0.202	88.25	0.301	82.5	0.150	91.26
6	0.309	82.02	0.172	90.03	0.273	84.02	0.120	93.15

Les résultats obtenus figure V. 29 montrent que l'efficacité inhibitrice augmente avec le temps d'immersion en gardant toujours le même ordre : EI_w (%) DHPMP < EI_w (%) DH4MPMP < EI_w (%) AHPMP < EI_w (%) AH4MPMP.

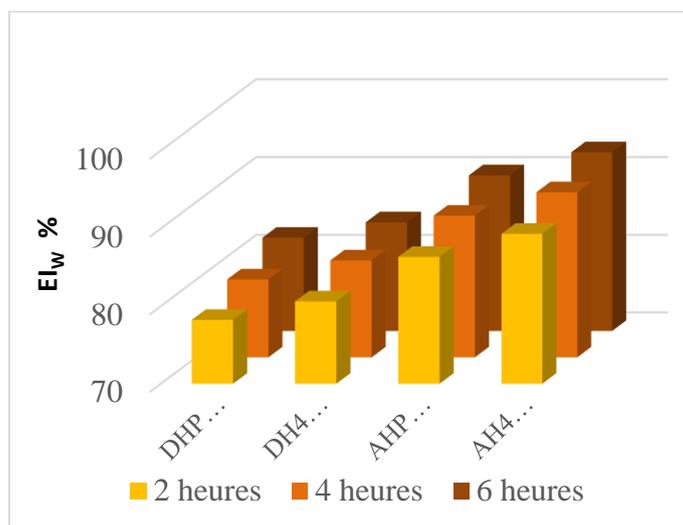


Figure V. 29: Evolution de l'efficacité inhibitrice EI_w % pour différents temps d'immersion de l'acier XC48 dans une solution 1M d'HCl/DMF/H₂O des composés DHPMP, DH4MPMP, AHPMP et AH4MPMP à C = 0,4 mM à 298K.

V.3.7. Conclusion

Nous confirmons à partir des résultats de l'analyse gravimétrique que tous les composés étudiés forment une couche protectrice sur l'acier XC48, remarqué par l'augmentation du taux de recouvrement, et que les efficacités inhibitrices des acides sont supérieures à celle des esters.

De la méthode de polarisation, nous pouvons conclure que, les composés étudiés protègent bien la surface de l'acier XC48 en raison de la diminution de la densité du courant de corrosion, et montre aussi que les efficacités inhibitrices des composés acides sont supérieures à celle des composés esters. De même, la spectroscopie d'impédance électrochimique nous informe de la formation d'une couche protectrice contre la corrosion de l'acier XC48, que les efficacités inhibitrices des acides sont supérieures à celle des esters.

L'étude de l'efficacité inhibitrice de la corrosion de l'acier XC48 en milieu 1M d'HCl/DMF/H₂O révèle que l'ester DH4MPMP substitué en position 4 par un methoxy présente une meilleure efficacité inhibitrice par rapport au non substitué cela est confirmé par les différentes méthodes d'analyses.

L'efficacité inhibitrice augmente pour les esters et les acides, et suit l'ordre suivant : EI % (AH4MPMP) > EI % (AHPMP) > EI % (DH4MPMP) > EI % (DHPMP).

V.4. Analyses de surface

Toutes les analyses de surface ont été effectuées avant et après un temps d'immersion $t = 6$ h dans une solution 1M d'HCl/DMF/H₂O, sans et avec 0.4 mM des composés étudiés, après les spécimens ont été nettoyés avec de l'eau distillée et séchés sous un flux d'air.

V.4.1. Analyses par microscopie électronique à balayage(MEB)

La figure VI.53 montre les photographies de microscopie électronique à balayage (SEM) des différentes surfaces de l'acier XC48. La micrographie de surface de l'acier XC48 immergée dans la solution acide sans inhibiteur (figure V.30b) montre une couche de corrosion hétérogène. Au contraire, la micrographie de surface en présence de 0,4 mM de DHPMP (figure V.30c) est recouverte d'un produit en forme de cristaux indiquant la présence d'un produit organique, la même chose est observé dans la figure V.30d pour l'ester DH4MPMP, par contre les deux acides (figure V.30e, f) ont formés une couche homogène. Ces observations montrent que l'inhibition est dû à la formation d'un dépôt adhérent, stable et insoluble qui limite l'accès de l'électrolyte à la surface de l'acier, formation d'une couche protectrice.

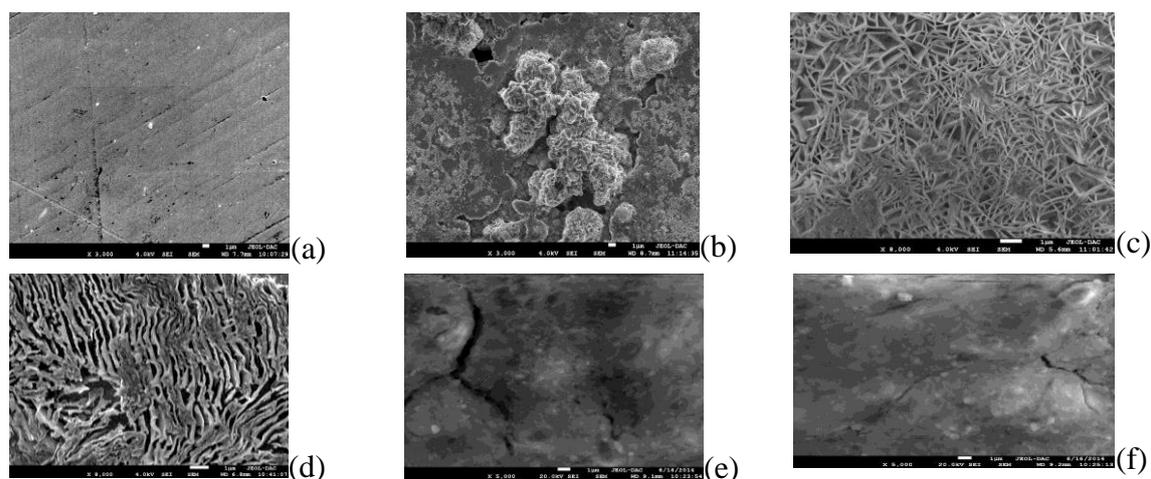


Figure V. 30 : Morphologies de l'acier XC48 : (a) acier nue (b) après 6 h d'immersion dans 1M d'HCl/DMF/H₂O (c) 0,4 mM de DHPMP. (d) 0,4 mM de DH4MPMP (e) 0,4 mM d'AHPMP (f) 0,4 mM d'AH4MPMP.

V.4.2. Analyse par microscopie à force atomique

Pour caractériser la microstructure de la surface de l'acier XC48, on a utilisé le microscope à force atomique (AFM) et des images 2D et 3D ont été prises pour identifier cette couche figure. V.36. Comme le montre la figure V.31 (b), la surface de l'acier XC48 a été fortement endommagée par rapport à celle de la figure V. 31 (a), mais les figures V.31 (c, d, e et f) montrent que les surfaces de l'acier XC48 en présence de 0,4 mM des composés étudiés sont devenue homogènes et uniformes indiquant la formation d'une couche protectrice.

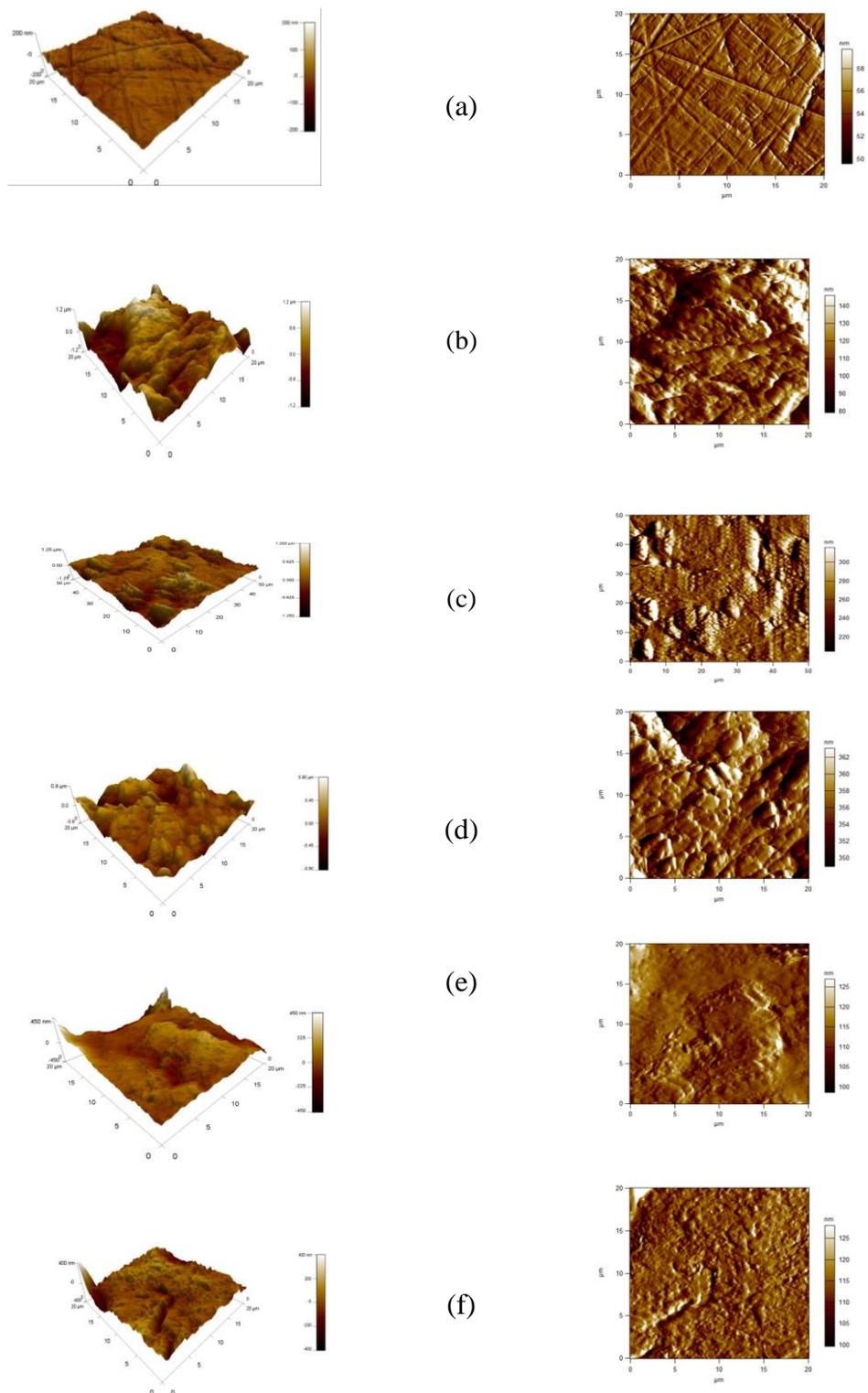


Figure V. 31 : Images AFM illustrées à gauche en 3D et à droite en 2D de la surface de l'acier XC48 (a) Acier XC48 Polis (b) Acier XC48 dans HCl/DMF/H₂O 1M (c) Acier XC48 dans 1M HCl/DMF/H₂O et 0,4 mM de DHPMP (d) DH4MPMP (e)AHPMP (f)AH4MPMP.

Le tableau V.24 illustre les valeurs des rugosités déterminées par AFM de l'acier XC48 après 6 h d'immersion dans une solution d'HCl/DMF/H₂O 1M en absence et en présence des différentes molécules étudiées

Nous remarquons que la valeur de la rugosité (360,50 nm) de l'acier immergé dans la solution acide sans les molécules étudiées est très supérieure à celle de l'acier poli avant l'immersion (15,80 nm). Cependant la présence de DHPMP, DH4MPMP, AHPMP et AH4MPMP dans la solution à la concentration 0,4 mM réduit la rugosité à 176 ; 169,78 ; 74,18 et 60,70 nm respectivement, ce qui indique que ces molécules sont adsorbées sur la surface de l'acier au carbone XC48 en réduisant la vitesse de corrosion du métal.

Tableau V. 24: Les rugosités des surfaces de l'acier XC48 en présence et en absence de DHPMP.

Surface de l'acier XC48	Rugosité (nm)
Polis	015,80
Immergée dans l'HCl	360,50
Immergée dans l'HCl/DHPMP (0,4 mM)	176,05
Immergée dans l'HCl/DH4MPMP (0,4 mM)	169,78
Immergée dans l'HCl/AHPMP (0,4 mM)	074,18
Immergée dans l'HCl/AH4MPMP (0,4 mM)	060,70

Nous pouvons conclure que l'AFM confirme les résultats obtenus par les trois méthodes utilisés pour évaluer l'efficacité inhibitrice. Les molécules étudiées sont révélés être de bons inhibiteurs de corrosion de l'acier XC48.

V.4.3. Conclusion

L'analyse par le MEB et l'AFM confirment que les composés DHPMP, DH4MPMP, AHPMP et AH4MPMP agissent sur la surface de l'acier XC48 en formant une couche protectrice. Cette analyse confirme les résultats obtenus par les méthodes précédentes.

V.5. Calculs théoriques

V.5.1. Introduction

Les calculs de la chimie quantique sont largement employés pour l'étude des inhibiteurs de corrosion, notamment depuis l'apparition de leurs efficacités dans l'étude des processus d'inhibition de la corrosion par les composés organiques [20].

Dans cette partie, nous allons utiliser tous les paramètres de l'étude théorique pour confirmer le phénomène de protection de l'acier par les molécules α -hydroxyphosphonate et leurs acides.

V.5.2. Structures optimisées des molécules synthétisées

La figure V.32 montre les structures géométriques optimisées des molécules étudiées, obtenues par une optimisation globale des fréquences de vibrations.

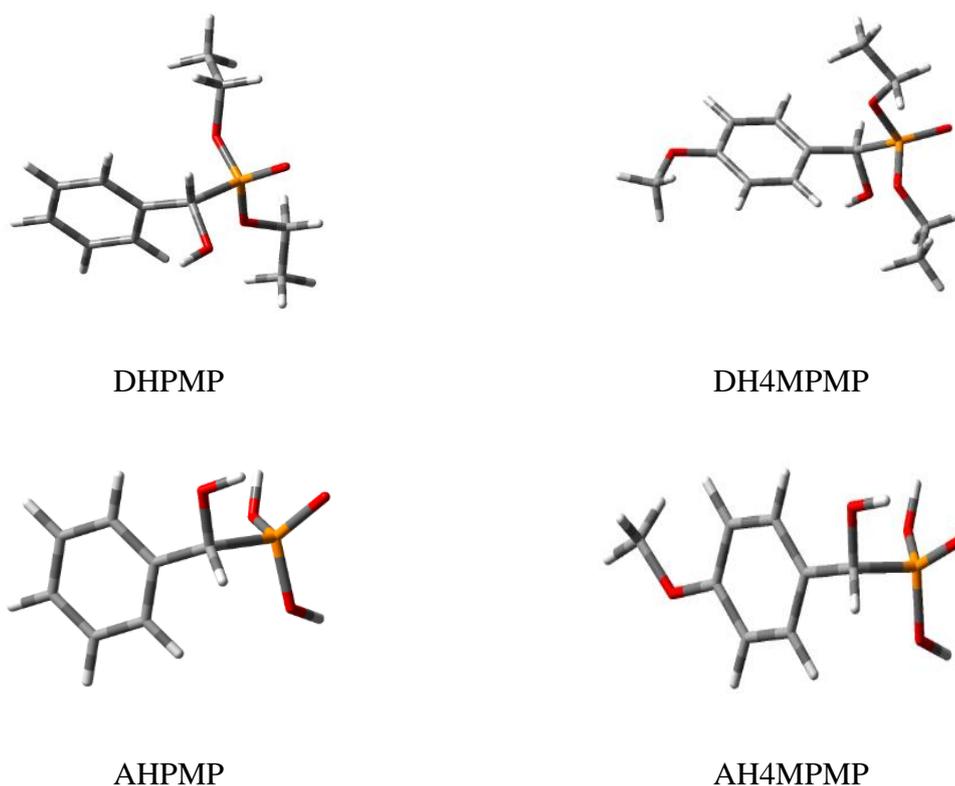


Figure V. 32: Structures optimisées des molécules synthétisées

V.5.3. Orbitales frontières moléculaires (FMOs)

Les orbitales frontières sont deux types d'orbitales moléculaires (OM), particulières, qui jouent un rôle crucial dans la stabilité chimique de la molécule.

L'orbitale HOMO, c'est la plus haute orbitale moléculaire qui occupe au moins un électron, si cette orbitale présente une haute énergie, alors on dit que cette molécule a un caractère électro-donneur (nucléophile). L'orbitale LUMO, c'est la plus basse orbitale moléculaire qui ne contient aucun électron, si cette orbitale présente une faible énergie, alors on dit que cette molécule a un caractère électro-accepteur (électrophile).

V.5.3.1. Orbitales frontières moléculaires de DHPMP

Les orbitales HOMO et LUMO sont tracées avec la méthode de calcul DFT avec la base B3LYP / 6-31G (d, p), la géométrie de chaque orbitale est montrée sur la figure V.33.

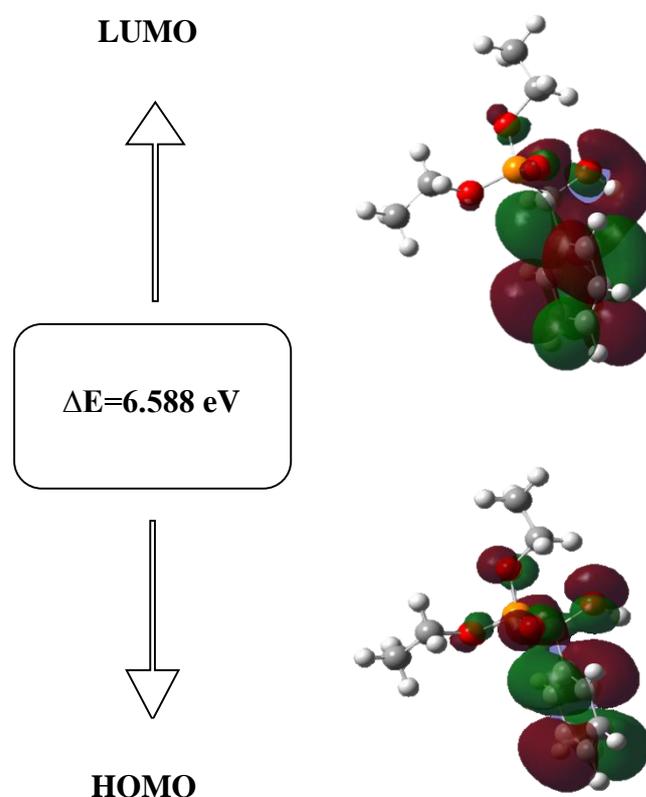


Figure V. 33 : Composition des orbitales atomiques de la molécule DHPMP.

La représentation de la HOMO et LUMO est donnée par des surfaces verte et rouge qui correspondent respectivement aux phases positive et négative. Le schéma montre que les deux orbitales se localisent principalement sur le cycle aromatique et la liaison P-O, les deux éthyles ne contribuent presque pas dans le cas de DHPMP. Les résultats mentionnés dans le tableau ci-dessous, sont comparables à ceux trouvés dans la littérature pour d'autres organophosphorés [21].

Le tableau V.25 montre que l'énergie de la HOMO est faible, donc la molécule ne cèdera pas facilement ses électrons, la valeur du gap est relativement importante ce qui montre que cette molécule est peu polarisable. De plus l'énergie totale calculée par la méthode de DFT avec la base B3LYP / 6-31G (d, p) est la plus faible, donc la molécule est plus stable, ce qui montre que l'utilisation de cette base est plus efficace pour la modélisation de la molécule DHPMP.

Tableau V. 25: Energies et paramètres thermodynamiques calculés en utilisant B3LYP / 6-31G (d, p) et B3LYP / 3-21G (+,*) DHPMP.

	B3LYP / 6-31G (d, p)	B3LYP / 3-21G (+,*)
Energies d'orbitale moléculaire		
E_{tot} (KeV)	- 29,163	- 29,003
E_{HOMO} (eV)	- 6,785	- 7,640
E_{LUMO} (eV)	- 0,175	- 0,151
Energie de gap (eV)	6,588	6,609
Paramètres		
Potentiel d'ionisation (I)	6,785	7,640
Affinité électronique (A)	0,175	1,051
Hardness (η)	3,304	3,294
Softness (σ)	0,302	0,303
Electronégativité (χ)	3,480	4,345
Indice d'électrophilie global (ω)	1,833	2,865
Potentiel chimique(μ)	-0,072	-0,058
Moment dipolaire (Debye)	2,290	2,321
Paramètres Thermodynamiques		
Énergie thermique totale (Kcal/mol)		
Totale	328,8	181,8
Electronique	0,0	0,0
Translationnelle	0,889	0,889
Rotationnelle	0,889	0,889
Vibrationnelle	327,025	180,013
Capacité calorifique a volume constant (cal.mol ⁻¹ .K ⁻¹)		
Totale	99,56	64,557
Electronique	0,0	0,0
Translationnelle	2,981	2,981
Rotationnelle	2,981	2,981
Vibrationnelle	93,598	58,596
Entropies (cal. mol ⁻¹ .K ⁻¹)		
Totale	159,291	142,013
Electronique	0,0	0,0
Translationnelle	44,444	42,378
Rotationnelle	36,658	33,095
Vibrationnelle	78,189	66,540
Constantes rotationnelles (GHz)		
x	0,184	0,673
y	0,101	0,310
z	0,076	0,247

V.5.3.2. Orbitales frontières moléculaires d'AHPMP

Les orbitales HOMO et LUMO sont tracées avec la méthode de calcul DFT avec la base B3LYP / 6-31G (d, p), la géométrie de chaque orbitale est montrée sur la figure IV.39.

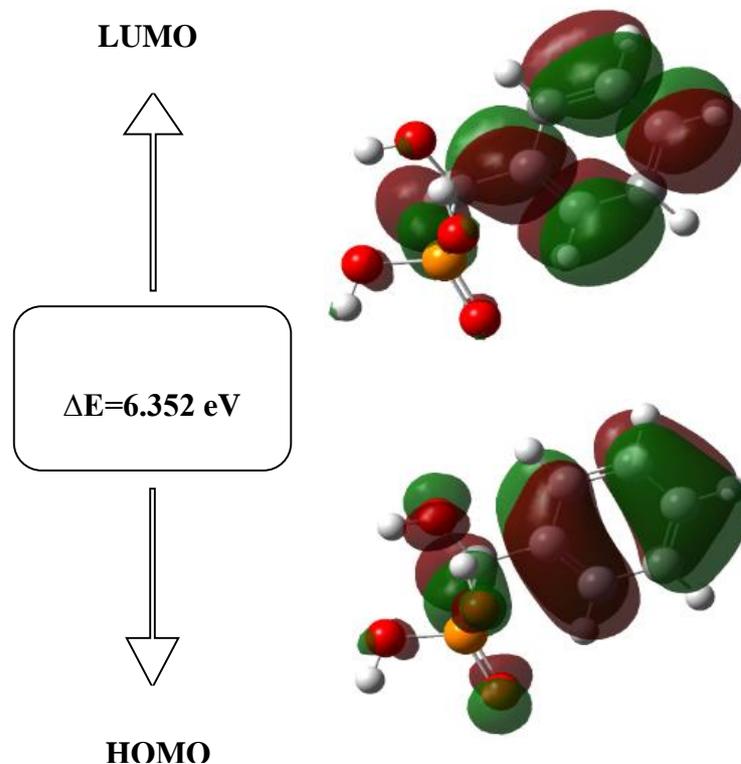


Figure V. 34: Composition des orbitales atomiques de la molécule AHPMP.

La figure V.35 montre que les deux orbitales se localisent principalement sur le cycle aromatique et la liaison P-O, dans cette molécule, nous constatons que les orbitales se localisent aussi sur les OH liés au phosphore.

Le tableau V.26 montre une comparaison des valeurs calculées par les deux méthodes DFT avec la base B3LYP / 6-31G (d, p) et B3LYP / 3-21G (+, *).

Tableau V. 26: Energies et paramètres thermodynamiques calculés en utilisant la méthode DFT avec la base B3LYP / 6-31G (d, p) et B3LYP / 3-21G (+,*) d'AHPMP.

	B3LYP / 6-31G (d, p)	B3LYP / 3-21G (+,*)
Energies d'orbitale moléculaire		
E _{tot} (KeV)	- 24,882	- 24,757
E _{HOMO} (eV)	- 6,901	- 7,038
E _{LUMO} (eV)	- 0,548	- 0,939
Energie de gap (eV)	6,352	6,099
Paramètres		
Potentiel d'ionisation (I)	6,901	7,038
Affinité électronique (A)	0,548	0,939
Dureté (η)	3,176	3,049
Mollesse (σ)	0,315	0,327
Electronégativité (χ)	3,725	3,988
Indice d'électrophilie global (ω)	2,184	2,608
Potentiel chimique(μ)	- 0,067	- 0,062
Moment dipolaire (Debye)	3,412	2,505
Paramètres thermodynamiques		
Energies thermiques total (Kcal/mol)		
Totale	106,496	105,190
Electronique	0,0	0,0
Translationnelle	0,889	0,889
Rotationnelle	0,889	0,889
Vibrationnelle	104,718	103,413
Capacité calorifique a volume constant (cal.mol ⁻¹ .K ⁻¹)		
Totale	45,105	45,460
Electronique	0,0	0,0
Translationnelle	2,981	2,981
Rotationnelle	2,981	2,981
Vibrationnelle	39,143	39,498
Entropies (cal. mol ⁻¹ .K ⁻¹)		
Totale	107,866	109,039
Electronique	0,0	0,0
Translationnelle	41,600	41,600
Rotationnelle	30,978	30,976
Vibrationnelle	35,287	36,463
Constantes rotationnelles (GHz)		
x	1,704	1,621
y	0,544	0,597
z	0,470	0,494

V.5.3.3. Orbitales frontières moléculaires de DH4MPMP

Les orbitales HOMO et LUMO sont tracées avec la méthode de calcul DFT avec la base B3LYP / 6-31G (d, p), la géométrie de chaque orbitale est montrée sur la figure V.35.

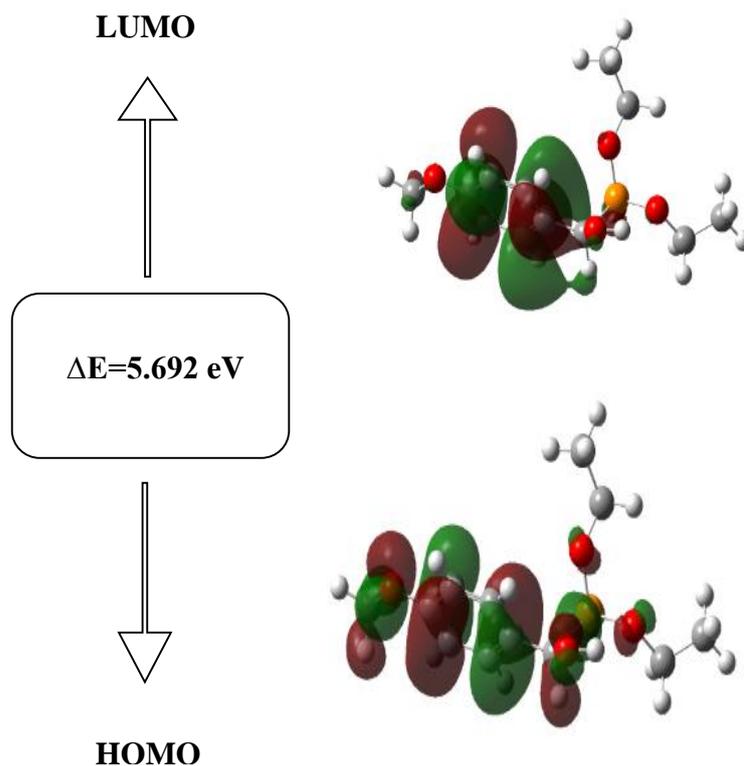


Figure V. 35: Composition des orbitales atomiques de la molécule DH4MPMP.

La figure V.36 montre que les deux orbitales se localisent principalement sur le cycle aromatique et la liaison P-O, les deux éthyles ne contribuent presque comme dans le cas de DHPMP.

Le tableau V.27 montre une comparaison des valeurs calculées par les deux méthodes DFT, B3LYP / 6-31G (d, p) et B3LYP / 3-21G (+,*).

Tableau V. 27 : Energies et paramètres thermodynamiques calculés en utilisant la méthode de DFT avec la base B3LYP / 6-31G (d, p) et B3LYP / 3-21G (+,*) de DH4MPMP.

	B3LYP / 6-31G (d, p)	B3LYP / 3-21G (+,*)
Energies d'orbitale moléculaire		
E_{tot}	- 28012	- 27856
E_{HOMO} (eV)	- 5,895	6,310
E_{LUMO} (eV)	- 0,203	0,272
Energie de gap (eV)	5,692	
Paramètres		
Potentiel d'ionisation (I)	5,895	6,310
Affinité électronique (A)	0,203	0,272
Dureté (η)	2,846	3,019
Mollesse (σ)	0,351	0,331
Electronégativité (χ)	3,049	3,291
Indice d'électrophilie global (ω)	1,633	1,79
Potentiel chimique(μ)	- 0,082	- 0,076
Moment dipolaire (Debye)	1,79	2,62
Paramètre thermodynamique		
Énergies thermiques totale (Kcal/mol)		
Totale	203,006	127,132
Electronique	0,0	0,0
Translationnelle	0,889	0,889
Rotationnelle	0,889	0,889
Vibrationnelle	201,229	125,355
Capacité calorifique a volume constant (cal.mol⁻¹.K⁻¹)		
Totale	73,646	54,750
Electronique	0,0	0,0
Translationnelle	2,981	2,981
Rotationnelle	2,981	2,981
Vibrationnelle	67,685	48,788
Entropies (cal. mol⁻¹.K⁻¹)		
Totale	155,534	121,858
Electronique	0,0	0,0
Translationnelle	42,724	42,042
Rotationnelle	33,890	32,224
Vibrationnelle	78,921	47,592
Constantes rotationnelles (GHz)		
x	0,718	1,498
y	0,187	0,308
z	0,173	0,277

V.5.3.4. Orbitales frontières moléculaires d'AH4MPMP

Les orbitales HOMO et LUMO sont tracées avec la méthode de calcul DFT avec la base B3LYP / 6-31G (d, p), la géométrie de chaque orbitale est montrée sur la figure V.36.

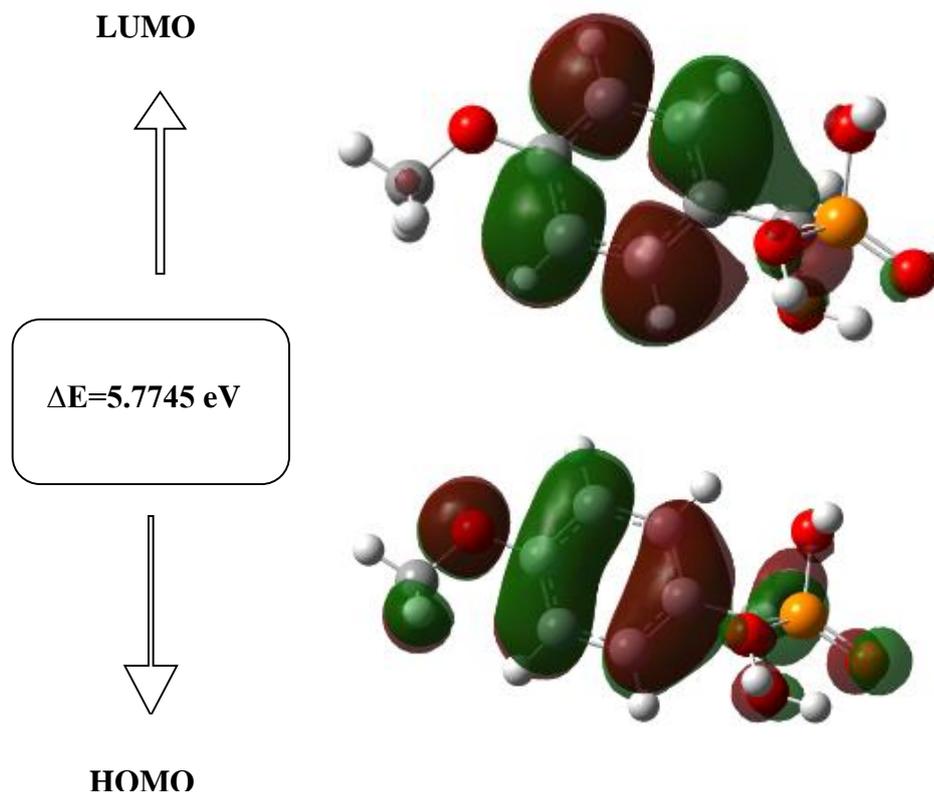


Figure V. 36: Composition des orbitales atomiques de la molécule AH4MPMP.

La figure V.36 montre que les deux orbitales se localisent principalement sur le cycle aromatique et la liaison P-O. Nous constatons que les orbitales se localisent sur les OH liés au phosphore.

Le tableau V.28 illustre une comparaison des valeurs calculées par la méthode de DFT avec la base B3LYP / 6-31G (d, p) et B3LYP / 3-21G (+,*).

Tableau V. 28 : Energies et paramètres thermodynamiques calculés en utilisant la méthode de DFT avec la base B3LYP / 6-31G (d, p) et B3LYP / 3-21G (+,*) d'AH4MPMP.

	B3LYP / 6-31G (d, p)	B3LYP / 3-21G (+,*)
Energies d'orbitale moléculaire		
E _{tot} (KeV)	- 28,000	- 27,856
E _{HOMO} (eV)	- 5,820	- 6,337
E _{LUMO} (eV)	- 0,045	- 0,872
Energie de gap (eV)	5,774	5,464
Paramètres		
Potentiel d'ionisation (I)	5,820	6,337
Affinité électronique (A)	0,045	0,872
Dureté (η)	2,910	3,168
Mollesse (σ)	0,343	0,315
Electronégativité (γ)	2,933	3,605
Indice d'électrophilie global (ω)	1,478	2,051
Potentiel chimique(μ)	0,085	0,069
Moment dipolaire (Debye)	2,620	2,618
Paramètres Thermodynamiques		
Énergies thermiques total (Kcal/mol)		
Totale	128,860	127,133
Electronique	0,0	0,0
Translationnelle	0,889	0,889
Rotationnelle	0,889	0,889
Vibrationnelle	127,082	125,355
Capacité calorifique a volume constant (cal.mol ⁻¹ .K ⁻¹)		
Totale	54,283	54,749
Electronique	0,0	0,0
Translationnelle	2,981	2,981
Rotationnelle	2,981	2,981
Vibrationnelle	48,321	48,788
Entropie (cal. mol ⁻¹ .K ⁻¹)		
Totale	122,336	121849
Electronique	0,0	0,0
Translationnelle	42,042	42,042
Rotationnelle	32,208	32,224
Vibrationnelle	48,086	47,583
Constantes rotationnelles (GHz)		
x	1,498	1,498
y	0,308	0,308
z	0,277	0,277

V.5.4. Potentiel électrostatique moléculaire (MEP)

Le MEP est généré par les surfaces de la densité électronique, c'est un facteur important pour définir les régions électrophiles et nucléophiles de la molécule.

V.5.4.1. Potentiel électrostatique moléculaire de DHPMP

La densité électronique totale cartographiée avec le potentiel électrostatique et le contour du potentiel électrostatique de DHPMP sont montrées par les figures V.37 (a et b).

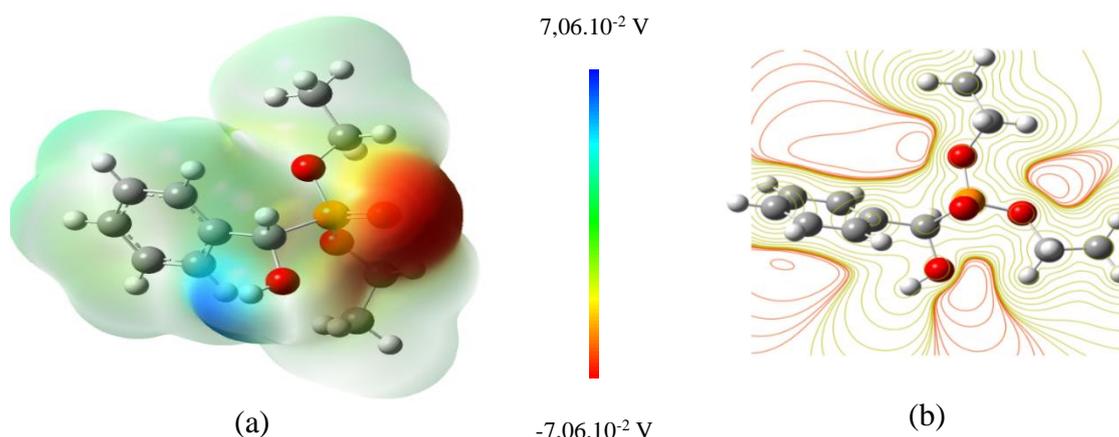


Figure V. 37:(a) La densité électronique totale cartographiée avec le potentiel électrostatique, (b) La carte de contour du potentiel électrostatique de DHPMP.

Le potentiel électrostatique moléculaire a été déterminé par la méthode de DFT avec la base B3LYP / 6-31G (d, p) pour le composé DHPMP, les différentes valeurs du potentiel électrostatique à la surface sont représentées par des couleurs différentes figure IV.37. Le potentiel électrostatique augmente suivant l'ordre des couleurs du spectre électromagnétique, du rouge ($-7,06 \cdot 10^{-2}$ V) \rightarrow bleu ($+7,06 \cdot 10^{-2}$ V). Le potentiel négatif représenté par la couleur rouge indique la plus forte répulsion[130], tandis que la région bleue représente la charge partiellement positive et les attractions les plus fortes, la région bleue claire représente une déficience en électrons, la région jaune indique que cette partie est légèrement riche en électrons et enfin la région verte est neutre.

La figure V.38 montre que la charge négative est élevée autour des atomes d'oxygènes donc ce sont les sites d'attaque nucléophile bien que les charges positives sont autour des atomes d'hydrogène, l'atome de phosphore et les atomes de carbone qui forment les sites d'attaque électrophile.

V.5.4.2. Potentiel électrostatique moléculaire d'AHPMP

La densité électronique totale cartographiée avec le potentiel électrostatique et la carte de contour du potentiel électrostatique d'AHPMP sont montrées par la figure V.38 (a et b). Le potentiel électrostatique augmente pour la molécule AHPMP suivant l'ordre: du rouge ($-6,76 \cdot 10^{-2}$ V) \rightarrow bleu ($+6,76 \cdot 10^{-2}$ V).

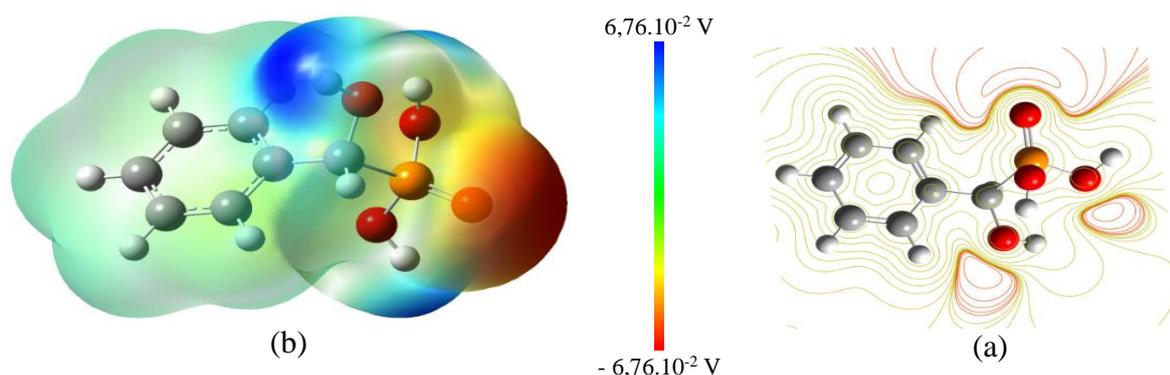


Figure V. 38:(a) La densité électronique totale cartographiée avec le potentiel électrostatique, (b) La carte de contour du potentiel électrostatique d'AHPMP.

V.5.4.3. Potentiel électrostatique moléculaire de DH4MPMP

La densité électronique totale cartographiée avec le potentiel électrostatique et la carte de contour du potentiel électrostatique de DH4PMP est montrés par les figures V.39 (a et b). Le potentiel électrostatique augmente suivant l'ordre des couleurs du spectre électromagnétique du rouge ($-6,11 \cdot 10^{-2} \text{ V}$) \rightarrow bleu ($+6,11 \cdot 10^{-2} \text{ V}$).

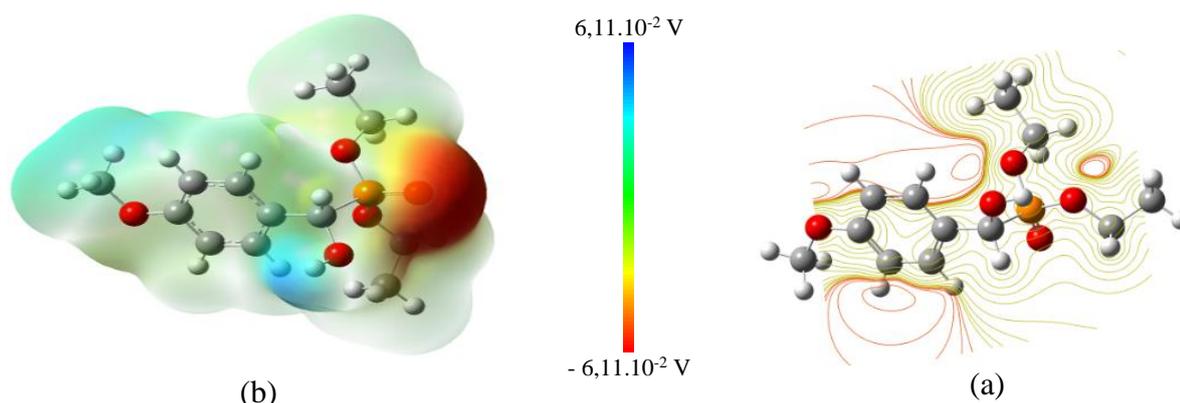


Figure V. 39 :(a) La densité électronique totale cartographiée avec le potentiel électrostatique, (b) La carte de contour du potentiel électrostatique de DH4MPMP.

V.5.4.4. Potentiel électrostatique moléculaire d'AH4MPMP

La surface du potentiel électrostatique d'AH4MPMP et la carte de contour du potentiel électrostatique pour les potentiels négatifs et positifs sont montrés par la figure V.40 (a et b). Le potentiel électrostatique augmente suivant l'ordre des couleurs du spectre électromagnétique du rouge ($-7,21 \cdot 10^{-2} \text{ V}$) \rightarrow bleu ($+7,21 \cdot 10^{-2} \text{ V}$).

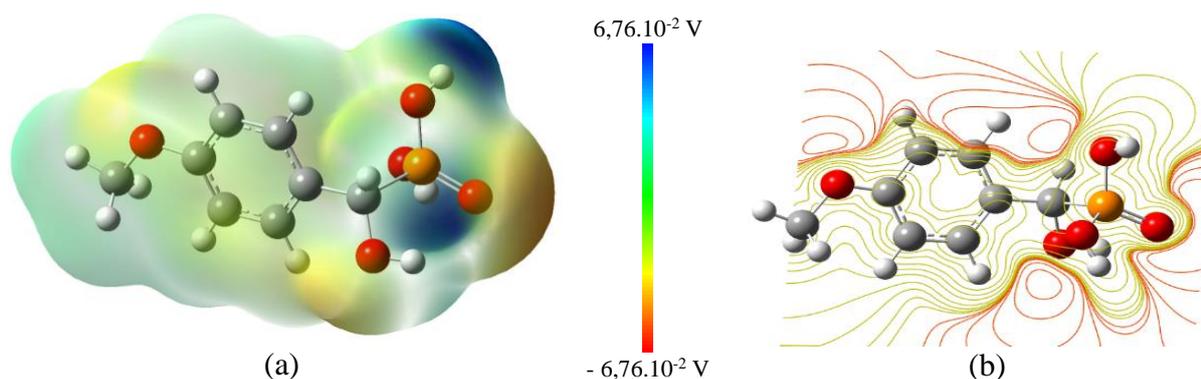


Figure V. 40 :(a) La densité électronique totale cartographiée avec le potentiel électrostatique, (b) La carte de contour du potentiel électrostatique d'AH4MPMP.

V.5.5. Paramètres de la chimie quantique et charges atomiques

V.5.5.1. Corrélation entre les paramètres de la chimie quantique et l'efficacité inhibitrice

Afin de trouver une corrélation entre les structures moléculaires et l'efficacité inhibitrice des composés synthétisés différents paramètres de la chimie quantique ont été calculés par la méthode de DFT et résumés dans le tableau V. 29.

Tableau V. 29 : Paramètres quantiques calculées par la méthode de DFT avec la base B3LYP / 6-31G (d, p) pour les différents composés.

Paramètres de la chimie	DHPMP	DH4MPMP	AHPMP	AH4MPMP
E_{tot} (KeV)	-24,752	-24,884	-27,857	-32,108
E_{HOMO} (eV)	-7,153	-6,718	-6,473	-6,3106
E_{LUMO} (eV)	-1,412	-1,121	-1,010	-0,872
μ (Debye)	2,341	2,611	4,932	5,831
ΔE_{gap} (eV)	5,741	5,590	5,463	5,441
η (eV)	2,870	2,795	2,731	2,707
χ (eV)	4,283	3,920	3,741	3,591
σ (eV) ⁻¹	0,348	0,359	0,366	0,369
ω (eV)	3,190	2,762	2,561	2,371
ΔN	0,473	0,550	0,596	0,629
EIw (%)	83	91	92	93

EI : calculée par la méthode d'analyse gravimétrique pour une concentration de 0.4 mM et à T=298K.

Il est bien connu que de petites valeurs absolues de l'énergie de gap donnent une bonne efficacité d'inhibition, du fait que le potentiel d'ionisation sera faible [22-24].

Le moment dipolaire (μ) est une mesure de la polarité d'une liaison covalente associée à la distribution d'électrons dans une molécule [25]. La valeur élevée des moments dipolaire augmentent l'adsorption entre les (DHPMP, DH4MPMP, AHPMP et AH4MPMP) et la surface métallique [26]. Pour cette raison, l'adsorption des molécules inhibitrices de la solution aqueuse peut être considérée comme un processus de substitution des molécules d'eau par ces dernières

à la surface de l'acier, ainsi le moment dipolaire élevé provoque le transfert des électrons de la molécule inhibitrice vers la surface du métal. En outre, nous remarquons clairement (tableau VI.31) que le moment dipolaire augmente en passant des esters aux acides, ceci en raison de la polarisation de la molécule induite par l'interaction molécule/solvant [27].

La faible valeur de la dureté globale (η) et la valeur élevée de la mollesse (σ) d'un inhibiteur peut produire une efficacité inhibitrice élevée [28], c'est pour cette raison que l'acide AH4MPMP présente l'efficacité inhibitrice la plus élevée. Par ailleurs, l'indice global d'électrophilicité (ω) représente la capacité des molécules inhibitrices à accepter des électrons.

Selon Lukovit, si ΔN est inférieur à 3,6, l'efficacité d'inhibition augmente avec l'augmentation de la capacité de transfert des électrons à la surface métallique [29]. Dans cette étude, les valeurs de ΔN pour les différents composés synthétisés sont inférieures à 3,6 pour les deux formes esters et acides, ce qui indique que les électrons sont transférés des molécules inhibitrices vers le fer, ce qui induit la formation des liaisons de coordination en favorisant la formation d'une couche de protection contre la corrosion. $\Delta N_{DHPMP} < \Delta N_{DH4MPMP} < \Delta N_{AHPMP} < \Delta N_{AH4MPMP}$.

V.5.5.2. Charges atomiques NBO

L'analyse de charge NBO (Natural Bonding orbital) est effectuée pour voir la distribution de charge sur le squelette des molécules DHPMP, DH4MPMP, AHPMP et AH4MPMP, ce qui peut donner une estimation des centres d'adsorption [30], par exemple, un hétéroatome chargé négativement peut être adsorbé sur la surface métallique par la réaction de type donneur-accepteur [31]. Il est clair que les atomes d'oxygène et de carbone des cycles aromatiques de DHPMP, DH4MPMP, AHPMP et AH4MPMP ont des charges négatives. Ces composés peuvent favoriser la formation d'un chélate sur la surface d'acier XC48 [32], ce résultat est en accord avec le calcul de distribution de densité électronique. La charge positive est principalement centrée sur le phosphore [33].

Tableau V. 30: Charges atomiques NBO calculées par la méthode de DFT avec la base B3LYP / 6-31G (d, p) de DHPMP et son acide AHPMP.

NBO DHPMP			NBO AHPMP		
Atome	Gaz	Eau	Atome	Gaz	Eau
P14	2,41	2,42	P14	2,37	2,38
O15	-1,07	-1,11	O15	-1,06	-1,10
O16	-0,86	-0,86	O20	-0,77	-0,78
O18	-0,75	-0,77	O18	-1,01	-1,03
H19	0,49	0,50	H7	0,24	0,25
H7	0,24	0,24	H17	0,52	0,54
C20	-0,11	-0,11	C1	-0,23	-0,23
C23	-0,70	-0,71	C4	-0,09	-0,10
C1	-0,23	-0,24	C12	-0,28	-0,28
C4	-0,09	-0,09			

Tableau V. 31: Charges atomiques NBO calculées par la méthode de DFT avec la base B3LYP / 6-31G (d, p) de DH4MPMP et de son acide AH4MPMP.

NBO DH4MPMP			NBO AH4MPMP		
Atome	Gaz	Eau	Atome	Gaz	Eau
C1	0.32	0.33	C1	0.32	0.33
C2	-0.28	-0.29	C2	-0.28	-0.29
C3	-0.21	-0.22	C3	-0.21	-0.22
C4	-0.12	-0.13	C4	-0.11	-0.13
C6	-0.32	-0.33	C6	-0.32	-0.33
H7	0.25	0.26	H7	0.25	0.26
H14	0.21	0.22	H12	0.23	0.23
H15	0.23	0.24	H13	0.21	0.22
P17	2.41	2.43	P17	2.36	2.38
O18	-1.11	-1.13	O18	-1.11	-1.13
C22	-0.72	-0.74	O19	-1.02	-1.04
O33	-0.52	-0.53	H20	0.54	0.56
O34	-0.77	-0.79	O23	-0.76	-0.78
H35	0.50	0.51	H24	0.50	0.52
O36	-0.87	-0.88	O25	-0.52	-0.54

V.5.6. Conclusion

Les régions du potentiel électrostatique moléculaire calculées montrent que les principaux centres d'adsorption sont : P et O et le cycle aromatique présent dans la structure moléculaire des inhibiteurs.

V.6. Simulations de la dynamique moléculaire

Les simulations de la dynamique moléculaire, aident à trouver les plus stables sites d'adsorption sur les surfaces métalliques par la recherche de la basse énergie d'adsorption sur des substrats, et aussi pour étudier l'adsorption préférentielle des mélanges des composants adsorbés [34].

Des simulations de la dynamique moléculaire (SDM) ont été effectuées afin d'étudier l'interaction entre le DHPMP, DHMPMP, AHPMP, AH4MPMP et la surface de Fe (100) en présence et en absence des molécules de solvant (H_2O), et afin d'obtenir plus d'informations sur le phénomène d'adsorption de ces molécules sur la surface métallique.

V.6.1. Simulations de la dynamique moléculaire des systèmes [DHPMP/Fe(100)], [DHPMP/Fe(100)/ H_2O], [AHPMP/Fe(100)] et [AHPMP/Fe(100)/ H_2O]

La simulation de la dynamique moléculaire de l'adsorption des molécules DHPMP et AHPMP à l'état gazeux sur la surface de Fe (100) a été étudié et pour se rapprocher des configurations d'adsorption réelles du système étudié, nous avons effectué aussi des simulations de la dynamique moléculaire en présence des molécules d'eaux, les résultats obtenus sont représentés par la Figure V. 41. On constate, qu'en présence de molécules d'eaux l'acide AHPMP est adsorbée sur la surface de Fe (100) dans une orientation horizontale, ce qui donne une meilleure couverture de la surface de l'acier XC48. Ce mode d'adsorption peut être attribué à la forte interaction entre le cycle aromatique de la molécule étudié et la surface métallique. Les atomes d'oxygène présent dans la molécule inhibitrice peuvent offrir des électrons à l'orbitale (d) inoccupée du fer pour former des liaisons de coordination.

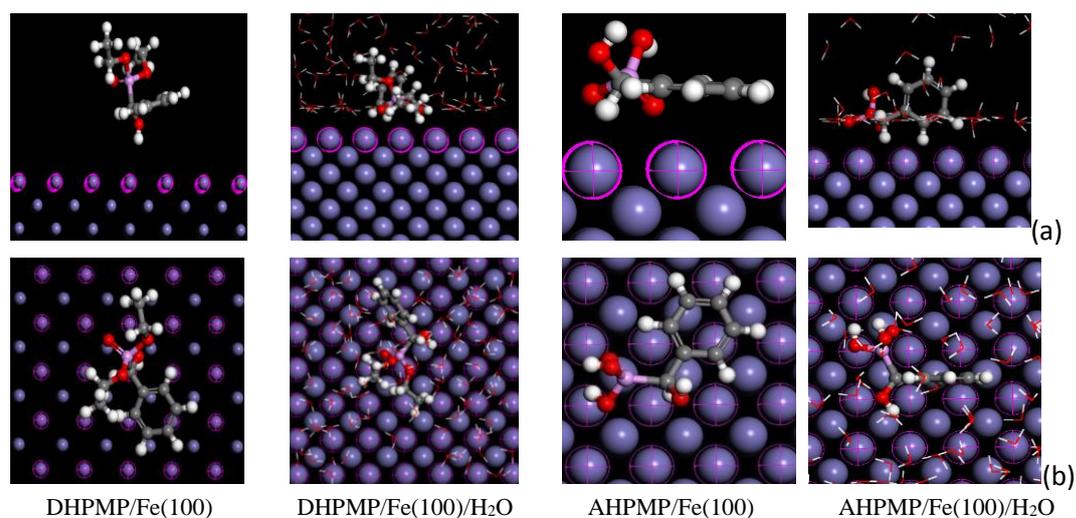


Figure V. 41: Les configurations d'équilibre d'adsorption des molécules DHPMP et AHPMP sur la surface Fe (100) sans et avec solvant (a) vue de profil (b) vue de dessus.

V.6.2. Simulations de dynamique moléculaire des systèmes [DH4MPMP/Fe(100)], [DH4MPMP /Fe(100) /H₂O], [AH4MPMP/Fe(100)], [AH4MPMP /Fe(100) /H₂O]

La simulation de la dynamique moléculaire de l'adsorption des molécules DH4MPMP et AH4MPMP à l'état gazeux et en présence des molécules d'eau sur la surface de Fe (100) a été étudié et les résultats obtenus sont représentés dans la Figure V. 42. On constate que la molécule d'acide AH4MPMP, seul ou en solution aqueuse, est adsorbée sur la surface Fe (100) dans une orientation horizontale, ce qui donne une bonne couverture de la surface de l'acier XC48 résultats prouvés expérimentalement.

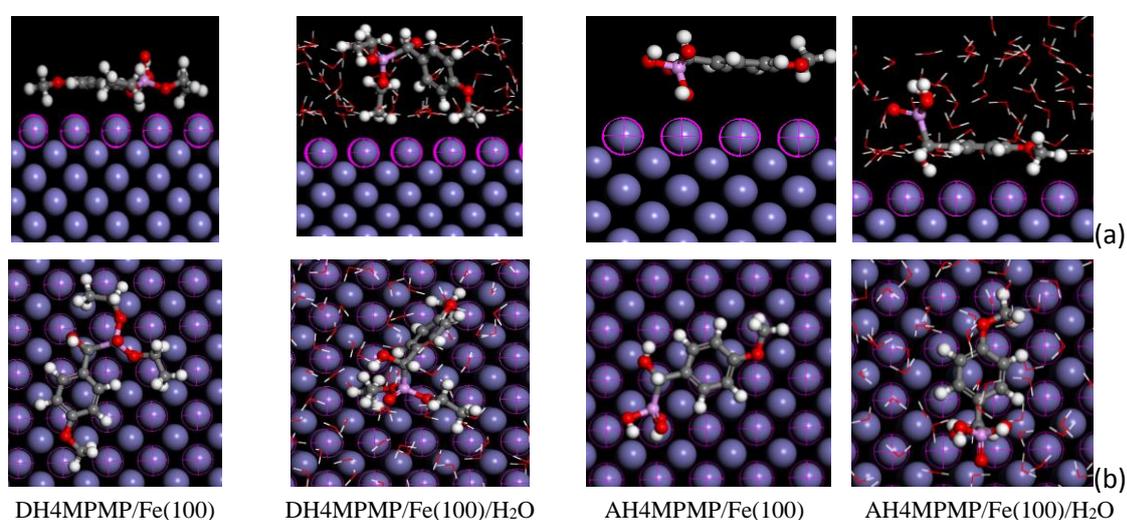


Figure V. 42: Les configurations d'équilibre d'adsorption des molécules DH4MPMP et AH4MPMP sur la surface Fe (100) sans et avec solvant (a) vue de profil (b) vue de dessus.

L'énergie totale, l'énergie totale moyenne, l'énergie de Van Der Waals, l'énergie électrostatique et l'énergie intramoléculaire pour les quatre systèmes : DHPMP/Fe(100) DHPMP/Fe(100)/H₂O, AHPMP/Fe(100) et AHPMP/Fe(100)/H₂O ont été calculées en optimisant l'ensemble du système et les résultats obtenus sont représentés par la figure V.43 et 48.

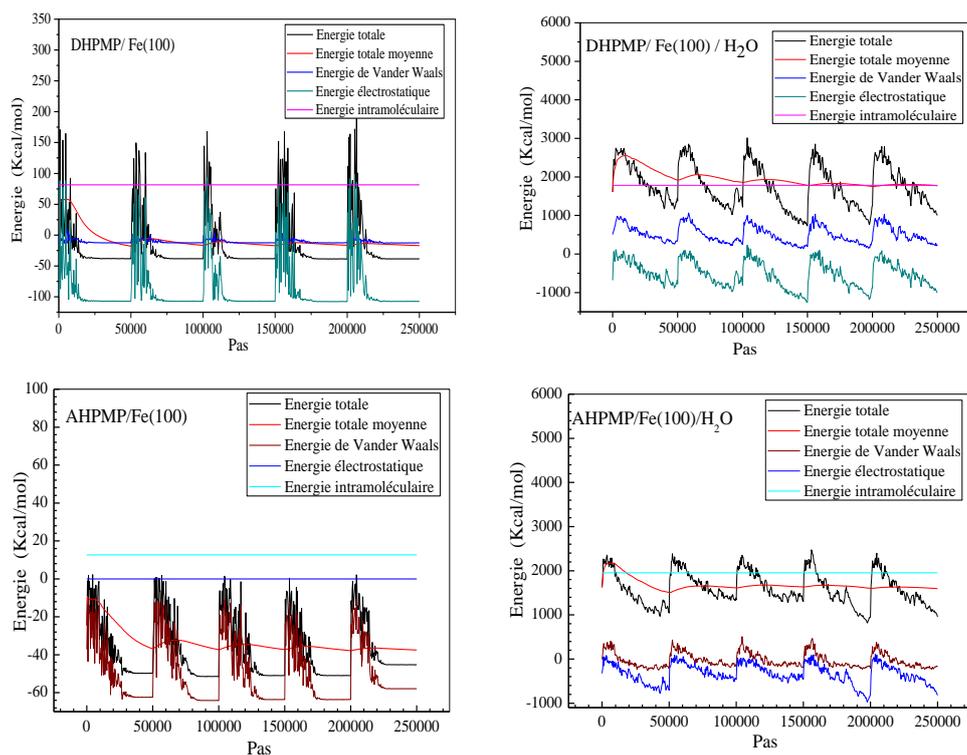


Figure V. 43: Distribution de l'énergie totale durant le processus d'optimisation de l'adsorption de DHPMP et AHPMP sans et avec les molécules d'H₂O sur la surface Fe(100).

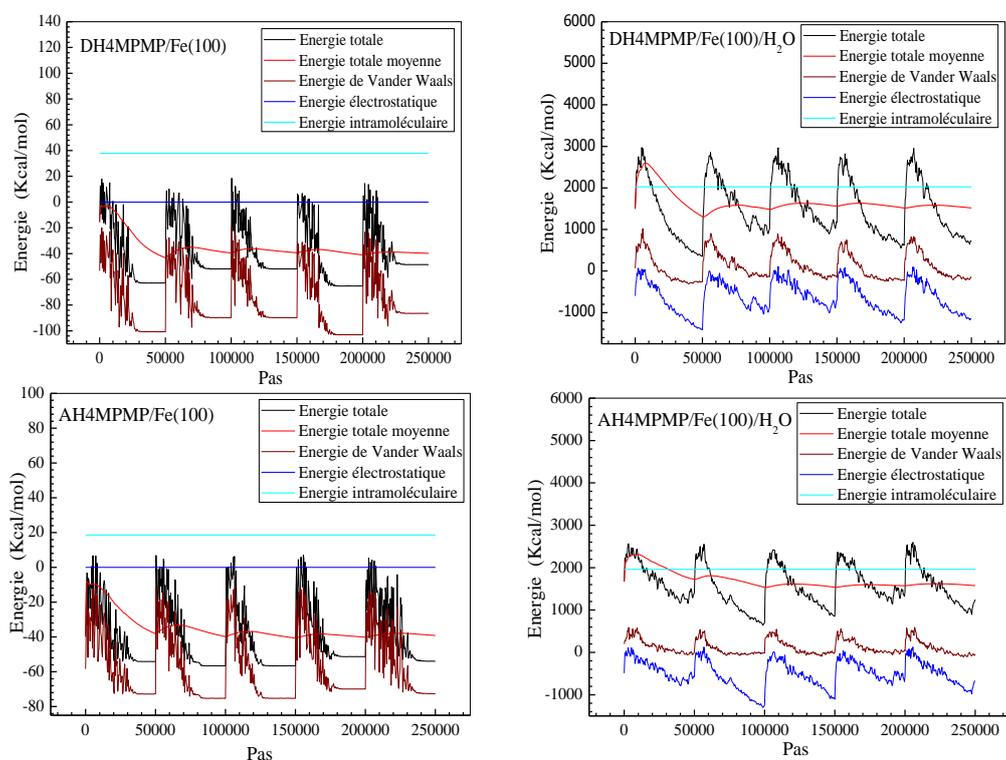


Figure V. 44: Distribution de l'énergie totale durant le processus d'optimisation d'énergie de l'adsorption de DH4MPMP et AH4MPMP avec et sans les molécules d'H₂O sur la surface Fe(100).

Les paramètres présentés dans le tableau V.32 comprennent l'énergie totale en (KJ/mol) de la configuration substrat-adsorbat, l'énergie d'adsorption est définie comme la somme de l'énergie d'adsorption rigide et l'énergie de déformation. Dans cette étude, l'énergie du substrat Fe (100) surface du fer est prise comme zéro. Il est clair d'après le tableau V.32 que les énergies d'adsorption des inhibiteurs sur la surface du fer (100) en absence et en présence de molécules d'H₂O croient dans l'ordre suivant : H4MPMP < AHPMP < DH4MPMP < DHPMP. Ces résultats sont en accord avec les efficacités inhibitrices déterminé expérimentalement.

Tableau V.32: Résultats de la simulation de la dynamique moléculaire pour les configurations d'adsorption les plus basses des composés synthétisés sur l'interface Fe(100) et Fe (100)/H₂O en (Kj / mol).

Systèmes	Etot	Eads	Eadsrig	Edéf	dEad/dNi composés	dEad/dNi H ₂ O
DHPMP/Fe(100)	- 231,65	-247,28	-020,02	-227,26	-247,28	-
DH4MPMP/Fe(100)	-302,36	-317,98	-297,06	-020,92	-317,98	-
AHPMP/Fe (100)	-372,99	-398,11	-380,12	-017,99	-398,11	-
AH4MPMP/Fe (100)	-508,23	-531,35	-528,82	-002,53	-531,35	-
DHPMP/Fe (100) /H ₂ O	-5811,57	-13618,92	-6430,81	-7183,93	-13618,92	-204,09
DH4MPMP/Fe (100)/H ₂ O	-5924,54	-14116,82	-13232,85	-0883,97	-14116,82	-167,78
AHPMP/Fe (100)/H ₂ O	-6225,79	-14401,33	-13608,51	-0792,82	-14401,33	-138,07
AH4MPMP/Fe (100)/H ₂ O	-6957,99	-15438,96	-15207,43	-0231,53	-15438,96	-133,89

Etot : Energie totale, Eads : Energie d'adsorption, Eadsrig: Energie d'adsorption rigide.

Le tableau V.33 résume les valeurs des énergies d'interactions et les énergies de liaisons des composés étudiés. Les valeurs négatives des énergies d'interaction montrent la spontanéité du processus d'adsorption. Les valeurs élevées des énergies de liaison sont liés à la rigidité de l'interaction des molécules sur la surface de l'acier [35]. Dans les deux cas l'acide AH4MPMP présente l'énergie de liaison la plus élevée ce que lui permet une forte adsorption sur la surface de l'acier. Ceci explique la bonne efficacité inhibitrice calculé expérimentalement. Tous ces résultats sont en accord avec ceux de la chimie quantique.

Tableau V. 33: Les énergies d'interaction et de liaison entre les différents composés synthétisés et la surface du fer (100) en (Kj / mol).

Systemes	$E_{Interaction}$	$E_{Liaison}$
DHPMP/Fe(100)	-0096,22	0096,22
DH4MPMP/Fe(100)	-0188,84	0188,84
AHPMP/Fe (100)	-0196,65	0196,65
AH4MPMP/Fe (100)	-0297,06	0297,06
DHPMP/Fe (100) /H ₂ O	-4632,18	4632,18
DH4MPMP/Fe (100)/H ₂ O	-5150,51	5150,10
AHPMP/Fe (100)/H ₂ O	-5673,50	5673,50
AH4MPMP/Fe (100)/H ₂ O	-6167,99	6167,99

V.6.3. Conclusion

A partir des calculs de la chimie quantique, on confirme que les orbitales moléculaires sont principalement localisées autour du cycle aromatique. Les énergies des orbitales HOMO de tous les composés sont basses, ceci confère aux molécules un caractère électrophile. Les charges NBO ont été également calculées, les charges négatives sont portées par les atomes d'oxygène et par certains atomes de carbone du cycle aromatique. Tous les paramètres de la chimie quantique montrent que les composés synthétisés peuvent être utilisés comme inhibiteurs de corrosion.

Les résultats de la simulation de la dynamique moléculaire indiquent que les esters et les acides testés sont adsorbés parallèlement à la surface du métal, ce qui confirme la forte interaction avec les atomes du fer. En plus, les valeurs des énergies d'adsorption les plus négatives des composés étudiés et leurs énergies de liaison élevées ont conduit à des interactions inhibiteur/surface plus stables.

V.7. Activité antibactérienne et antifongique

Nous avons consacré cette partie à la mise en évidence de l'activité antimicrobienne et antifongique de quatre composés α -hydroxyphosphonates.

V.7.1. Activité antibactérienne

L'étude de l'activité antibactérienne a été réalisée dans le DMSO qui représente un solvant stérile, ne favorisant pas la croissance des bactéries [36-38]. Les souches bactériennes utilisées dans cette étude sont représentées dans le tableau V.34.

Tableau V. 34: Liste des souches bactériennes utilisées.

	Nom de la souche	Abréviation de la souche
Gram (+)	<i>Staphylococcus aureus</i> (ATCC 25923)	<i>S.aureus</i>
	<i>Enterobacter aerogenes</i> (ATCC13048)	<i>E.aerogenes</i>
Gram (-)	<i>Salmonella typhimurium</i> (ATCC 23564)	<i>S.typhi</i>
	<i>Escherichia coli</i> (ATCC 25922)	<i>E.coli</i>

Nous avons observé pour toutes les souches testées, après incubation à 37 °C pendant 24 h, des zones d'inhibition autour des disques imbibés des α -hydroxyphosphonates et des acides à 100 μ g/ml.

V.7.1.1 Détermination de la zone d'inhibition des esters

L'action inhibitrice se traduit par l'apparition d'une zone d'inhibition autour du disque de papier imprégné par les composés testés, nous avons représenté par la figure V.45 seulement l'effet des deux composés sur la souche (*E. aerogenes*).

Pour la concentration 75 $\mu\text{g/ml}$ les deux produits n'ont montrés aucune activité sur toutes les souches à gram positive et à gram négative, par contre à la concentration 100 $\mu\text{g/ml}$ le composé DHPMP a montré une faible activité avec *S.typhi* et *E.coli*, une activité modérée avec *S.aureus* et bonne activité avec *E.aerogenes*, alors que le composé DH4MPMP a une bonne activité avec *E. aerogenes* et avec *S.aureus*, une activité modérée avec *E.coli* et une faible activité avec *S.typhi*. La souche la plus sensible à ces composés est *E. aerogenes* gram positive, dont le diamètre de la zone d'inhibition est égal à 13,9 et 14,5 mm respectivement pour DHPMP et DH4MPMP.

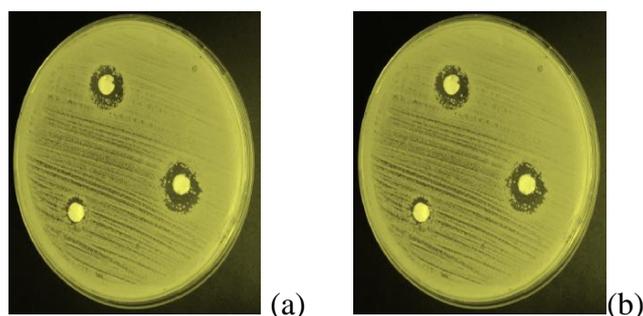


Figure V. 45 : Zone d'inhibition de la souche (*E. aerogenes*) par le (a) DHPMP et (b) DH4MPMP

Le tableau V.35 regroupe les résultats des tests de sensibilité bactérienne aux composés DHPMP et DH4MPMP. Les valeurs indiquées sont les moyennes de trois mesures.

Tableau V. 35: Diamètres des zones d'inhibition (DZI) en mm des souches bactériennes vis-à-vis de DHPMP et DH4MPMP.

Composés		DHPMP		DH4MPMP		<i>DCNAA</i> (+Ctrl)
C ($\mu\text{g/ml}$)		75	100	75	100	100
G-P	<i>S.aureus</i>	R	11,0 \pm 0,6	R	12,1 \pm 0,3	28,0 \pm 0,1
	<i>E.aerogenes</i>	R	13,9 \pm 0,5	R	14,5 \pm 0,7	27,3 \pm 0,7
G-N	<i>S.typhi</i>	R	09,0 \pm 0,1	R	11,2 \pm 0,1	26,9 \pm 0,1
	<i>E.coli</i>	R	10,2 \pm 0,4	R	12,5 \pm 0,3	29,2 \pm 0,3
	<i>DMSO</i> (-Ctrl)	R	R	R	R	R

(+Ctrl) : Control positif ; (-Ctrl) : Control négatif ; R : Résistance ; *DCNAA* : 2,2-dichloro-N- acétamide.

V.7.1.2. Détermination de la zone d'inhibition des acides

La figure V.46 montre les zones d'inhibitions autour du disque de papier imprégné par les composés (AHPMP, AH4MPMP) sur la souche (*E. aerogenes*).

Pour la concentration 75 $\mu\text{g/ml}$ les deux produits n'ont montrés aucune activité sur toutes les souches à gram positive et à gram négative, par contre à la concentration 100 $\mu\text{g/ml}$ le composé AHPMP a montré une activité modérée avec *E.coli* et *S.aureus* et une bonne activité avec *E.aerogenes* et *S.typhi*, Alors que le composé AH4MPMP a une activité modérée avec *S.typhi* et une bonne activité avec le reste des souches. La souche la plus sensible à ces composés

est *E. aerogenes* gram positive, dont le diamètre d'inhibition est égal à 15 et 16 mm pour AHPMP et AH4MPMP respectivement.

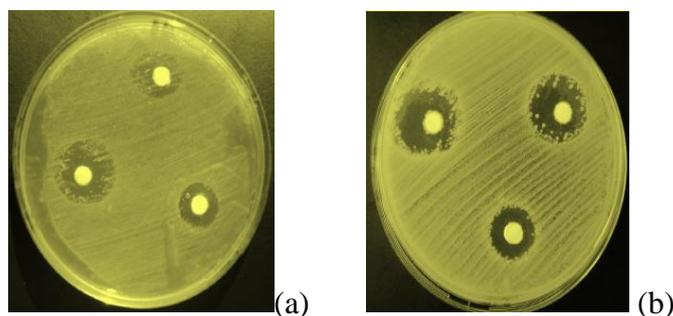


Figure V. 46 : Zone d'inhibition de la souche (*E. aerogenes*) par le (a) AHPMP et (b) AH4MPMP.

Le tableau V.36 regroupe les résultats des tests de sensibilité bactérienne au deux acides testés.

Tableau V. 36: Diamètres des zones d'inhibition (DZI) en mm des souches bactériennes vis-à-vis des deux acides.

Composés		AHPMP		AH4MPMP		<i>DCNAA</i> _(+Ctrl)
C ($\mu\text{g/ml}$)		75	100	75	100	100
G-P	<i>S.aureus</i>	R	13,1 \pm 0,2	R	15,3 \pm 0,1	28,0 \pm 0,1
	<i>E.aerogenes</i>	R	15,1 \pm 0,7	R	16,2 \pm 0,5	27,3 \pm 0,7
G-N	<i>S.typhi</i>	R	13,7 \pm 0,8	R	14,5 \pm 0,0	26,9 \pm 0,1
	<i>E.coli</i>	R	11,0 \pm 0,3	R	14,1 \pm 0,3	29,2 \pm 0,3
	<i>DMSO</i> _(-Ctrl)	R	R	R	R	R

(+Ctrl) : Control positif ; (-Ctrl) : Control négatif ; R : Resistance ; *DCNAA* : 2,2-dichloro-N- acétamide.

L'histogramme figure V.51 représente la comparaison des zones d'inhibition des esters et des acides. Nous constatons que dans tous les cas de figures que l'acide AH4MPMP présente un effet remarquable sur toutes les souches et spécialement sur *E. aerogenes*.

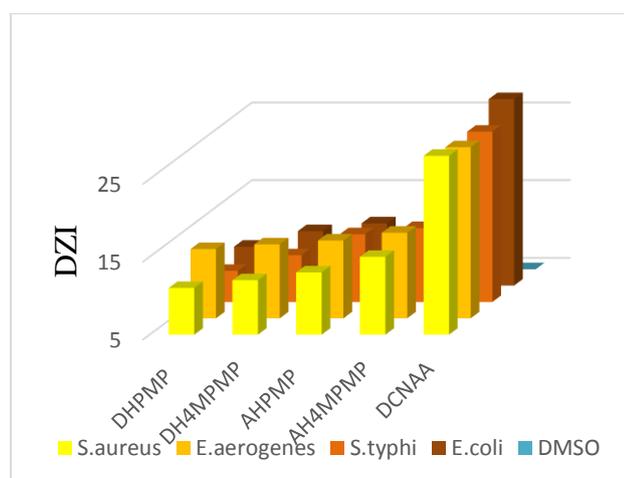


Figure V. 47: Comparaison des DZI des souches bactériennes vis-à-vis des composés testés à une concentration de 100 $\mu\text{g/ml}$.

V.7.1.3. Détermination de la CMI et de la CMB

Les CMI et CMB de ces composés sont montrés dans le tableau V. 37. Les valeurs de CMI de DHPMP et DH4MPMP se situent entre 30-60 $\mu\text{g} / \text{ml}$ et les valeurs de CMB sont respectivement de 160-480 $\mu\text{g} / \text{ml}$ et 60-40 $\mu\text{g} / \text{ml}$. D'autre part, les valeurs CMI de AHPMP et AH4MPMP sont 20-480 $\mu\text{g} / \text{ml}$ et 15-25 $\mu\text{g} / \text{ml}$ et les valeurs de CMB sont 40-320 $\mu\text{g} / \text{ml}$ et 30-100 $\mu\text{g} / \text{ml}$ respectivement voir le tableau V.37. L'effet bactéricide et bactériostatique des composés testés a été déterminé en utilisant le rapport CMB / CMI. Les substances antimicrobiennes sont considérées comme bactériostatiques lorsque le rapport CMB / CMI > 4 et comme bactéricides lorsque le rapport CMB /CMI ≤ 4 [39,40]. Nous constatons d'après les résultats du tableau V.37. que les deux acides agissent sur toute les souches comme des bactéricides, alors que les esters sont des bactériostatiques sur quelques souches bactériennes.

Tableau V. 37: Concentration minimale inhibitrice et bactéricide de DHPMP, DH4MPMP, AHPMP et AH4MPMP.

Souches Bactériennes		DHPMP DH4MPMP			AHPMP AH4MPMP			DCNAA		
		CMI ($\mu\text{g}/\text{ml}$)	CMB ($\mu\text{g}/\text{ml}$)	(CMB /CMI)	CMI ($\mu\text{g}/\text{ml}$)	CMB ($\mu\text{g}/\text{ml}$)	(CMB /CMI)	CMI ($\mu\text{g}/\text{ml}$)	CMB ($\mu\text{g}/\text{ml}$)	(CMB /CMI)
G-P	<i>S.aureus</i>	60	480	8(-)	30	120	4(+)	15	30	2(+)
		50	200	4(+)	20	40	2(+)			
	<i>E.aerogenes</i>	40	160	4(+)	20	40	2(+)	30	124	4(+)
		30	60	2(+)	15	30	2(+)			
G-N	<i>S.typhi</i>	30	480	16(-)	30	120	4(+)	15	30	2(+)
		60	480	8(-)	25	100	4(+)			
	<i>E.coli</i>	30	240	8(-)	40	320	8(-)	15	30	2(+)
		50	200	4(+)	25	100	4(+)			

V.7.2. Activité antifongique

A la lumière des résultats du tableau V.38 nous remarquons qu'à des doses faibles (100 $\mu\text{g}/\text{ml}$) des composés testés, les deux souches fongiques sont insensibles, mais à doses élevées ils sont actifs et le maximum d'inhibition est obtenu avec le composé AH4MPMP qui a montré une forte activité contre *Candida albicans* (DZI de 15 mm). D'après ces résultats, il est clair que les acides α -hydroxyphosphoniques présentent une activité antifongique significative vis-à-vis des champignons testés.

Tableau V. 38: Activité antifongique des composés synthétisés [DZI (mm)].

Composés	DHPMP		DH4MPMP		AHPMP		AH4MPMP	
	100	200	100	200	100	200	100	200
<i>Candida albicans</i>	R	10,0 ± 0,8	R	13,3 ± 0,5	R	14,0 ± 0,8	R	15,3 ± 0,5
<i>Aspergillus fumigatus</i>	R	11,4 ± 0,6	R	12,4 ± 0,3	R	13,5 ± 0,5	R	14,5 ± 0,8
DMSO	R	R	R	R	R	R	R	R

DZI : Diamètre des zones d'inhibition ; R : Résistance.

L'histogramme figure V.48 représente la comparaison des zones d'inhibition des esters et des acides vis-à-vis des souches fongiques utilisés. Nous constatons que dans tous les cas de figures que l'acide AH4MPMP présente un effet remarquable sur les deux souches.

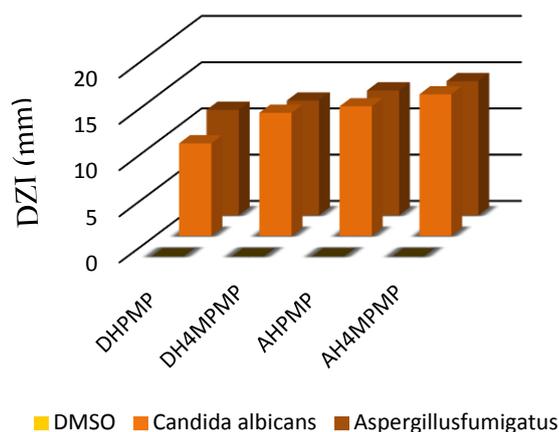


Figure V. 48: Comparaison des DZI des souches fongiques vis-à-vis des composés testés à une concentration de 200 µg/ml.

V.7.3. Conclusion

L'étude biologique nous a permis de mettre en évidence une remarquable activité antibactérienne en présence des DHPMP, DH4MPMP, AHPMP et AH4MPMP. Toutefois les molécules ayant un caractère acides ont montrés de meilleurs résultats. Ces molécules sont actives à de faible concentration.

On remarque aussi que les molécules AHPMP et AH4MPMP présentent des zones d'inhibition plus importante que les molécules DHPMP et DH4MPMP.

V.8. Etude du Pouvoir Rotatoire des molécules synthétisées.

V.8.1. Introduction

De nombreux composés, simples ou complexes, ont la possibilité d'exister sous la forme de deux structures, image l'une de l'autre, non superposables. Ce phénomène, s'appelle chiralité c'est une propriété d'asymétrie dans diverses branches de la science. Si une molécule est chirale, elle possède deux formes énantiomères, nous allons présenter les formes énantiomères des molécules synthétisés.

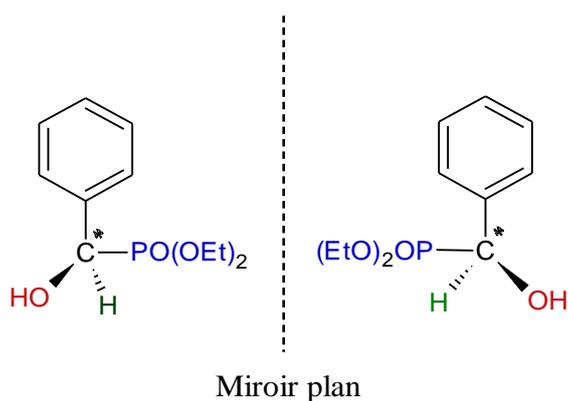


Figure V. 49: Forme énantiomère de DHPMP.

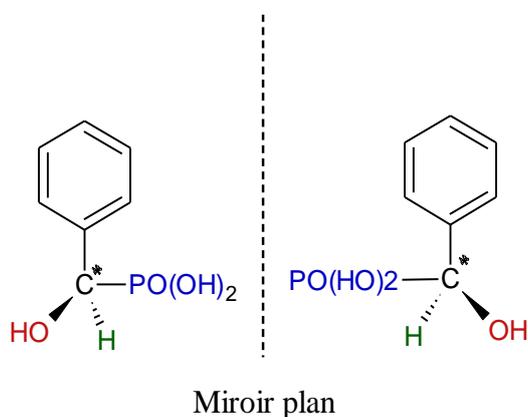


Figure V. 50 : Forme énantiomère d'AHPMP.

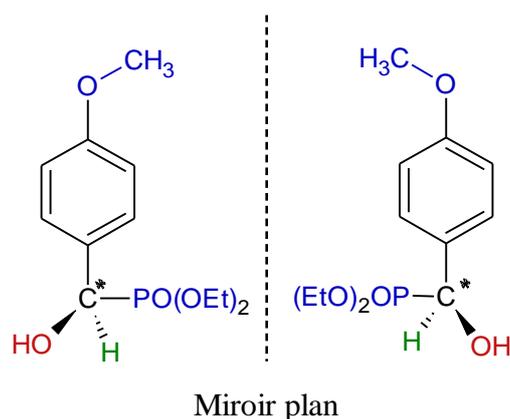


Figure V. 51: Forme énantiomère de DH4MPMP.

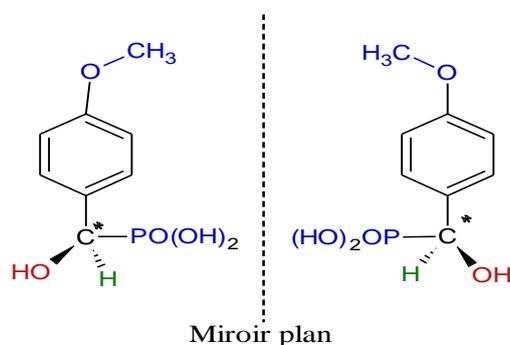


Figure V. 52 : Forme énantiomère d'AH4MPMP.

V.8.2. Pouvoir rotatoire

Le pouvoir rotatoire, également appelé activité optique ou parfois biréfringence circulaire, est la propriété que possèdent certains milieux de faire tourner le vecteur d'un faisceau lumineux les traversant. Les composés induisant une déviation du vecteur vers la droite sont qualifiés de dextrogyres. Les composés induisant une déviation du vecteur vers la gauche sont qualifiés de lévogyres. La rotation de la lumière polarisée rectiligne fut observée au début du XIX^e siècle, notamment par Jean-Baptiste Biot. Des polarimètres ont été utilisés pour mesurer la concentration de sucre, comme le glucose en solution. Certaines substances portent un nom associé à cet effet, comme le dextrose, qui fait tourner la polarisation vers la droite.

L'activité optique d'une solution peut nous permettre de déterminer certaines de ces caractéristiques. En effet, la façon dont une substance agit sur la polarisation de la lumière peut nous donner des informations sur sa nature et sa concentration...

Dans cette partie, nous allons utiliser le polarimètre de Laurent pour calculer le pouvoir rotatoire des molécules synthétisées en solutions aqueuses. Les deux esters et les deux acides

(DHPMP, DH4MPMP, AHPMP et AH4MPMP) ont été dissous complètement dans l'acétate d'éthyle et misent dans un tube de verre de 1dm de longueur, et ensuite éclairée par le doublet jaune du sodium (589-589,6 nm). Dans le tableau V.39 nous rassemblons les pouvoirs rotatoires des molécules synthétisés.

Tableau V. 39 : Pouvoirs rotatoires des molécules synthétisés.

Composés	DHPMP	AHPMP	DH4MPMP	AH4MPMP
Pouvoir rotatoire ($^{\circ} \cdot \text{dm}^{-1} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{cm}^3$)	0,1	0,15	0,2	0,25

V.8.3. Conclusion : La suite du travail est en cours.

Références

- [1] M. A. De Souza RIOS, S. E. Mazzetto, *Fuel. Process. Technol.*, 96 (2012) 1-8.
- [2] A. I. Balabanovich, V.P. Prokopovich, *J. Anal. Appl. pyrolysis*, 76 (2006) 169-177.
- [3] A.D. Becke, *J. Chem. Phys.*, 98 (1993) 648-5652.
- [4] B. V. Savithri, S. Mayanna, *Indian J. Chem. Technol.*, 3(1996) 256–8.
- [5] S. Safak, B. Duran, A. Yurt, G. Türkoglu. *J. Corros. Sci.* 54 (2012) 251–9.
- [5] M. J. Bahrami, S. M. A. Hosseini, P. Pilvar, *Corros Sci*, 52 (2010) 2793–803.
- [6] M. Behpour, S.M. Ghoreishi, N. Mohammadi, N. Soltani, M. Salavati-Niasari, *Corros Sci*, 52 (2010) 4046-57.
- [7] I. B. Obot, N. O. Obi-Egbedi, E. E. Ebenso, A. S. Afolabi, E. E. Oguzie, *Res. Chem. intermed*, 39 (2013) 1927-1948.
- [8] KF. Khaled, MM. El-Qahtani, *J. Mater. Chem. Phys*, 113 (2009) 150-8.
- [9] N. Labjar, M. Lebrini, F. Bentis, N. E. Chihib, S. El Hajjaji, C. Jama., *Mater Chem. Phys.*, 191 (2010) 330-6.
- [10] F. Bentiss, M. Labrini, M. Legrenée., *Corros. Sci.*, 47 (2005) 131-136.
- [11] K. W. Tan, M. J. Kassim, *Corros. Sci.*, 53 (2010) 569-74.
- [12] B. Xu, W. Yang, Y. Liu, X. Yin, W. Gong, Y. Chen, *Corros. Sci.*, 78 (2014) 260-268.
- [13] X. Li, X. Xie, S. Deng, G. Du, *Corros. Sci.*, 87 (2014) 27-39.
- [14] M. Hosseini, S.F.L. Mertens, M. Ghorbani, M.R. Arshadi, *Mater. Chem. Phys.*, 78 (2003) 800-808.
- [15] M. A. Hegazy, M. Abdallah, M. K. Awad, M. Rezk, *Corros. Sci.*, 81 (2014) 54-64.
- [16] R. A. Prabhu, T. V. Venkatesha, A.V. Shanbhag, G. M. Kulkarni, R. G. Kalkhambkar, *Corros. Sci.*, 50 (2008) 3356-62.
- [17] Y. Tang, X. Yang, W. Yang, Y. Chen, R. Wan, *Corros Sci*, 52 (2010) 242-9.
- [18] G. Gece, *corros. Sci.*, 50 (2008) 2981-92.
- [19] V. Arjunan, M. Kalaivani, M. K. Marchewka, S. Mohan, *J. Mol. Struct.*, 1045 (2013) 160-170.
- [20] V. Karunakaran, V. Balachandran, *Spectrochim., Acta. A*, 128 (2014) 1-14.
- [21] G. Gece, *Corros. Sci.*, 50 (2008) 2981-2992.

- [22] E. E. Oguzie, C. K. Enenebeaku, C. O. Akalezi, S. C. Okoro, A. A. Ayuk, E. N. Ejike, *J. Colloid Interface Sci.*, 349 (2010) 283-292.
- [23] H. Tian, W. Li, K. Cao, B. Hou, *Corr. Sci.*, 73 (2013) 281-291.
- [24] ESH. El Ashry, A. El Nemr, S. A. Esawy, S. Ragab, *Electrochim. Acta*, 51 (2006) 3957-3968.
- [25] M. Lashkari, M. R. Arshadi, *Chem Phys*, 299 (2004) 131-137.
- [26] N.O. Eddy, B. I. Ita, *J. Mol. Model.*, 17 (2011) 359-376.
- [27] E. E. Ebenso, D. A. Isabirye, N. O. Eddy, *Int. J. Mol. Sci.*, 11 (2010) 2473-98.
- [28] A. zhagiri, S. Jayakumur, S. Gunasekaran, S. Srinivasan, *Acta. A*, 124 (2014) 199-20.
- [29] M. Sahin, G. Gece, E. Karci, S. Bilgic, *J. Appl. Electrochem.* 38 (2008) 809.
- [30] G. Breket, E. Hur, C. Ogretir, *J. Mol. Struct. (THEOCHEM)* 578 (2002) 79.
- [31] P. Johnraj, A. J. Amalraj, P. Pandian, A. Kasthuri, V. Dharmalingam., *The international journal of engineering and science*, 5 (2016) 19-25.
- [32] I. Lukovits, E. Kálmán, F. Zucchi, *Corrosion*, 57 (2001) 3-8.
- [33] R. Engel, *Chem. Rev.*, 77 (1977) 349-367.
- [34] K. F. Khaled, A. EL-Maghraby, *Arabian Journal of Chemistry*, 3 (2010) 185-284.
- [35] S. John, J. Joy, M. Prajila, A. Joseph, *Mater Corros* 62 (2011) 1031-1041.
- [36] R. Cruickshank, J. Duguid, B. Marmio, R. Swain, *Edinburgh and New York*, 1975.
- [37] A. H. Collins, *Microbiological Methods*, 2nd ed., Butterworth, London, 1976.
- [38] C. Perez, M. Pauli, P. Bazerque, *Acta Biol Med Exp* 15 (1) (1990) 113-5.
- [39] P. Berche, J.L. Gaillard, M. Simonet: Edited by Flammarion Medicine Sciences, 64-71 (1988).
- [40] D. Gatsing, V. Tchakoute, D. Ngamga, J. R. Kuate, J. D.D Tamokou. *Iran. J. Med. Sci.* 34 (2009) 126-136.

Conclusion

Générale

Conclusion générale

Ce travail consiste en la synthèse de deux esters α -Hydroxyphosphonates et leurs acides correspondants. Ces composés sont obtenus suivant la réaction de Pudovik en utilisant un acide de Lewis comme catalyseur à température ambiante.

L'ester di-éthyl [hydroxy (phényl) méthyl] phosphonate (DHPMP) a été synthétisé par réaction chimique à température ambiante du benzaldéhyde et du tri-éthyle, en présence de $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, le deuxième ester diéthyl [hydroxy (4-méthoxyphényl) méthyl] phosphonate (DH4MPMP) a été obtenu par la même méthode de synthèse, seulement, nous avons remplacé le benzaldéhyde par le 4-Méthoxybenzaldehyde, avec un rendement élevé respectivement de 70 et 75 %.

Les acides [hydroxy (phényl) méthyl] phosphonate (AHPMP) et [hydroxy (4-méthoxyphényl) méthyl] phosphonate (AH4MPMP) sont obtenus par l'hydrolyse des deux esters DHPMP et DH4MPMP dans l'acide chlorhydrique 6N, leurs rendements sont très élevés avec des valeurs respectivement de 80 et 85 %.

Les composés obtenus ont été caractérisés par les méthodes spectroscopiques UV-vis, FT-IR, RMN ^1H , RMN ^{13}C , RMN ^{31}P .

Les deux esters DHPMP et DH4MPMP ont subi une recristallisation pour donner un mono cristal par la méthode d'évaporation lente du solvant.

La diffraction des rayons X sur le mono cristal (SDRX) a confirmé que la formule empirique $\text{C}_{11}\text{H}_{17}\text{O}_4\text{P}$, présente une structure cristalline monoclinique, Centro-symétrique contenant quatre molécules, $Z = 4$ avec le groupe d'espace $\text{P}2_1 / n$. Les paramètres de maille trouvés sont : $a = 9,293\text{\AA}$, $b = 8,103\text{\AA}$, $c = 17,542\text{\AA}$, $\beta = 95,329^\circ$ et le volume de la maille est de $V = 1315,2\text{\AA}^3$. D'un autre côté, les paramètres géométriques calculés par des logiciels, basés sur la méthode de calcul DFT, confirment la structure cristalline du composé. Le nombre significatif de réflexions des rayons X confirme la bonne cristallinité du composé. Les quatre molécules de la maille cristalline sont reliées entre elles par des liaisons d'hydrogène intermoléculaires de type $\text{O-H}\cdots\text{O}$, développant un réseau supramoléculaire à trois dimensions. Cette méthode a montré également que le mono cristal DHPMP présente une chiralité structurale provoquée par les liaisons d'hydrogène.

Tous les produits testés présentent un large domaine de stabilité.

Conclusion générale

Nous confirmons à partir des résultats de l'analyse gravimétrique que tous les composés étudiés forment une couche protectrice sur l'acier XC48, remarqué par l'augmentation du taux de recouvrement, et que les efficacités inhibitrices des acides sont supérieures à celle des esters.

De la méthode de polarisation, nous pouvons conclure que, les composés étudiés protègent bien la surface de l'acier XC48 en raison de la diminution de la densité du courant de corrosion, et montre aussi que les efficacités inhibitrices des composés acides sont supérieures à celle des composés esters.

De même, la spectroscopie d'impédance électrochimique nous informe de la formation d'une couche protectrice contre la corrosion de l'acier XC48, que les efficacités inhibitrices des acides sont supérieures à celle des esters.

L'efficacité inhibitrice augmente pour les esters et les acides, et suit l'ordre suivant : EI % (AH4MPMP) > EI % (AHPMP) > EI % (DH4MPMP) > EI % (DHPMP).

L'analyse par le MEB et l'AFM confirment que les composés DHPMP, DH4MPMP, AHPMP et AH4MPMP agissent sur la surface de l'acier XC48 en formant une couche protectrice.

À partir des calculs de la chimie quantique, on confirme que les orbitales moléculaires sont principalement localisés autour du cycle aromatique. Les énergies des orbitales HOMO de tous les composés sont basses, ceci confère aux molécules un caractère électrophile. Les charges NBO ont été également calculées, les charges négatives sont portées par les atomes d'oxygène et par certains atomes de carbone du cycle aromatique. Les régions du potentiel électrostatique moléculaire calculées montrent que les principaux centres d'adsorption sont : l'oxygène et le cycle aromatique présent dans la structure moléculaire des inhibiteurs. Tous les paramètres de la chimie quantique montrent que les composés synthétisés peuvent être utilisés comme inhibiteurs de corrosion.

Les résultats de la simulation de la dynamique moléculaire indiquent que les esters et les acides testés sont adsorbés parallèlement à la surface du métal, ce qui confirme la forte interaction avec les atomes du fer. En plus, les valeurs des énergies d'adsorption les plus négatives des composés étudiés et leurs énergies de liaison élevées ont conduit à des interactions inhibiteur/surface plus stables.

Conclusion générale

Toutes les méthodes utilisées théoriques et expérimentales prouvent que le DHPMP, AHPMP, DH4MPMP et AH4MPMP ont un effet inhibiteur de corrosion de l'acier XC48.

L'étude biologique nous a permis de mettre en évidence une remarquable activité antibactérienne et antifongique des composés DHPMP, DH4MPMP, AHPMP et AH4MPMP. Les molécules ayant un caractère acides ont montrés de meilleurs résultats. Ces molécules sont actives à de faible concentration.

Le pouvoir rotatoire de la lumière est mesuré pour les quatre composées.

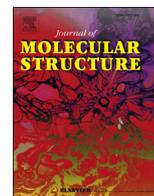
Perspectives



Perspectives

Les perspectives envisagées :

- ▣ La synthèse de nouveaux dérivés esters et acide α -aminophosphoniques.
- ▣ L'étude potentiométrique des deux acides synthétisés.
- ▣ Exploitation des acides obtenus dans la synthèse des complexes utilisés à l'échelle industrielle dans l'extraction des radioéléments et des métaux lourds et rares.
- ▣ L'évaluation de l'activité antioxydante par voie chimique et électrochimique des molécules synthétisées.
- ▣ L'originalité et l'importance de ces molécules qui ouvrent des perspectives intéressantes pour la thérapeutique antibactérienne, voir infectieuse.
- ▣ Nous comptons vérifier expérimentalement si ces composés sont des doubleurs de fréquence, ce qui leur donne une importante application dans le domaine optique.



Crystal structure, vibrational, spectral investigation, quantum chemical DFT calculations and thermal behavior of Diethyl [hydroxy (phenyl) methyl] phosphonate

Louiza Ouksel^{a,*}, Salah Chafaa^a, Riadh Bourzami^a, Noudjoud Hamdouni^b,
Miloud Sebais^b, Nadjib Chafai^a

^a Laboratoire d'Electrochimie des Matériaux Moléculaires et des Complexes (LEMMC), Département de Génie des Procédés, Faculté de Technologie Université Ferhat Abbas, Sétif-1, 19000, Algeria

^b Laboratoire de Crystallographie, Département de Physique, Faculté des Sciences Exactes, Université des Frères Mentouri Constantine-1, 25000, Algeria

ARTICLE INFO

Article history:

Received 14 February 2017

Received in revised form

27 April 2017

Accepted 10 May 2017

Available online 10 May 2017

Keywords:

Diethyl [hydroxy (phenyl) methyl] phosphonate
Crystal structure
FT-IR
FT-Raman
DFT calculation

ABSTRACT

Single Diethyl [hydroxy (phenyl) methyl] phosphonate (DHPMP) crystal with chemical formula $C_{11}H_{17}O_4P$, was synthesized via the base-catalyzed Pudovik reaction and Lewis acid as catalyst. The results of SXRD analyzes indicate that this compound crystallizes into a mono-clinic system with space group $P2_1/n$ symmetry and $Z = 4$. The crystal structure parameters are $a = 9.293 \text{ \AA}$, $b = 8.103 \text{ \AA}$, $c = 17.542 \text{ \AA}$, $\beta = 95.329^\circ$ and $V = 1315.2 \text{ \AA}^3$, the structure displays one inter-molecular $O-H\cdots O$ hydrogen bonding. The UV–Visible absorption spectrum shows that the crystal exhibits a good optical transmission in the visible domain, and strong absorption in middle ultraviolet one. The vibrational frequencies of various functional groups present in DHPMP crystal have been deduced from FT-IR and FT-Raman spectra and then compared with theoretical values performed with DFT (B3LYP) method using 6-31G (p, d) basis sets. Chemical and thermodynamic parameters such as: ionization potential (I), electron affinity (A), hardness (σ), softness (η), electronegativity (χ) and electrophilicity index (ω), are also calculated using the same theoretical method. The thermal decomposition behavior of DHPMP, studied by using thermogravimetric analysis (TDG), shows a thermal stability until to 125°C .

© 2017 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

Organophosphorus compounds containing carbon-phosphorus (C–P) bonds have been attracting significant attention, ever since the first discovery in natural products in 1959 [1,2]. This compound family has found various applications in the pharmacology and agrochemical fields, medicinal chemistry [3–7] and biological activities as enzyme inhibitors [8], owing to their chemical stability and their noteworthy physicochemical properties [9–11]. At the present time, organophosphorus compounds include many subclasses such as phosphonates, α -aminophosphonates and α -hydroxyphosphonates. The last subclass compounds are used as precursors for a significant variety of phosphonates derivatives [12,13]. The α -hydroxyphosphonates can be synthesized according to several approaches. The most used approach is based on the

reaction of aldehyde or ketone with dialkyl phosphite in the presence of acidic or basic catalysts, via the base-catalyzed Pudovik reaction [14]. These compounds are also synthesized via Michaelis-Arbuzov rearrangement reaction (transformation from trivalent to pentavalent phosphorus), in the presence of different catalysts [8,15–17]. Few synthesis routes of α -hydroxyphosphonates have been developed using Lewis acids as catalyst [18]. In this work, synthesis of Diethyl hydroxy (phenyl) methyl phosphonate (DHPMP) was reported using cobalt (II) chloride as Lewis acid catalyst. Cobalt (II) chloride is the adequate catalyst due to its extensive use in numerous reactions [19–23], its large availability and low price, it can also easily be removed from the reaction mixture [8].

Single crystal X-Ray Diffraction (SXRD) and quantum chemical calculation, were used in order to confirm the structure of DHPMP. The spectral study using FT-IR, FT-Raman and UV–visible analyses were also conducted in order to confirm whether a certain correlation exists between molecular structure and vibrational frequencies of DHPMP. Thermogravimetric analysis of DHPMP was

* Corresponding author.

E-mail address: louksel2014@gmail.com (L. Ouksel).

also performed.

2. Experimental procedures

2.1. Synthesis

The Diethyl [hydroxy (phenyl) methyl] phosphonate (DHPMP) compound was synthesized by chemical reaction at room temperature of benzaldehyde (1 mmol, purity 99%, Sigma Aldrich), triethyl phosphite (1 mmol, purity 99%, Sigma Aldrich) and $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (1 mmol, purity 98%, Sigma Aldrich) as a catalyst, under nitrogen reflux. A blue color appeared after 1 h time. The progress of the reaction was followed by thin layer chromatography TLC on silica gel (ethyl acetate/n-hexane 1:4); a single spot was observed after 16 h. For purification, chloroform (10 ml) was added to the reaction mixture and then filtered to separate the catalyst, and then evaporated under vacuum to eliminate chloroform. To be sure that all catalyst present was removed, the obtained product was separated in funnel, adding distilled water (2×100 ml) and dichloromethane (2×50 ml). The organic phase was dried with Na_2SO_4 . The reaction scheme is shown in Fig. 1.

Anal. ^1H NMR for DHPMP Aromatic-H: 7.49–7.36 (m, 5H), OCH_2 : 4.06 (m, 4H) CH_3 : 1.27 (m, 6H), CH_2 : 4.87 (s, 2H).

The synthesized compound was dissolved in n-hexane till the boiling point and then allowed to crystallize by solvent evaporation for three weeks [24], the photograph of the grown crystal is shown in Fig. 2.

2.2. Single crystal X-ray diffraction (SXR D)

Patterns SXR D were performed at room temperature, using Bruker X caliber diffractometer, equipped with $\text{MoK}\alpha$ anticathod and a graphite monochromator ($\lambda = 0.7107 \text{ \AA}$). The refinement was performed by the full-matrix least square method using the Crystal program [25]. Anisotropic thermal factors were determined for all non-hydrogen atoms. Unit cell refinement using all observed reflections and data reduction was performed using CrysAlis Red program. The structure was visualized by the Mercury software.

2.3. UV–Visible spectroscopy

After solubilizing DHPMP in ethyl acetate, UV–Visible spectrum was recorded with transmission mode at room temperature, in the range 200–800 nm, using a JASCO V680 spectrometer.

2.4. FT-IR spectroscopy

Spectra were recorded using a FT-IR 4200 JASCO spectrometer, in the range 4000–600 cm^{-1} , at room temperature.

2.5. Raman spectroscopy

Spectral measurements were made with a μ -Raman Bruker Senterra, equipped with a 100 mW laser source operated at



Fig. 2. Photograph of DHPMP.

$\lambda = 785$ nm, and aperture setting about $20 \times 1000 \mu\text{m}$, the spectrum was situated in the range 3500 to 50 cm^{-1} .

2.6. Nuclear magnetic resonance ^1H NMR

Spectra were recorded at room temperature, on solution (solvent: $\text{DMSO}-d_6$), on a Bruker AV III 300 MHz spectrometer.

2.7. Thermal behavior analysis ATG-ATD

The thermogravimetric and differential thermal analysis were carried out using a Perkin Elmer TGA 4000 setup. The results were collected in the range of heating 5–600 $^\circ\text{C}$, with a 5 $^\circ\text{C}/\text{min}$ speed, under a nitrogen atmosphere.

2.8. Quantum chemical calculations

The full geometry optimization was performed by means of the Gaussian 09 W program, based on density functional theory (DFT) [26], using Beck's three parameters hybrid functional exchange [27], with 6-31G (d, p) basis sets, and Lee-yang-Parr correlation functional (B3LYP) [28,29].

3. Results and discussion

3.1. SXR D analysis

Data collected by SXR D indicate that DHPMP crystal crystallizes in mono-clinic system with space group $\text{P}2_1/n$ and $Z = 4$. The crystal structure parameters are $a = 9.293(5) \text{ \AA}$, $b = 8.103(5) \text{ \AA}$, $c = 17.542(5) \text{ \AA}$, $\beta = 95.329(5)^\circ$. The detailed fractional atomic coordinates and equivalent isotropic displacement parameters were deposited in CCDC with the reference number 1488904.

The DHPMP crystalline structure has been given by Li-Tao An and al. [30]. The present work extended furthermore the study by refining and detailing crystalline structure, where results were completed with DFT quantum chemical calculation. The experimental crystal data and structure refinement details are given in Table 1.

The asymmetric unit of DHPMP contains one formal molecule with the chemical formula $\text{C}_{11}\text{H}_{17}\text{O}_4\text{P}$ (Fig. 3).

The presence of C(6)–P(1) and C(6)–OH bonds confirms the formation of a hydroxy-phosphonate compound. The distances between the two carbons C(11)–C(16) and C(10)–C(15) are 1.260(1) \AA and 1.407(9) \AA respectively. These differences between

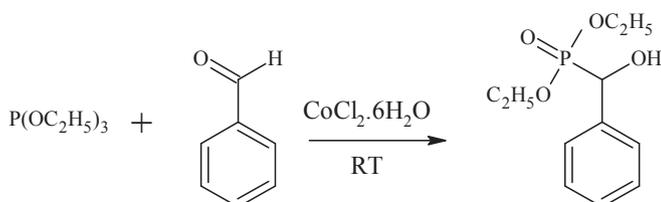
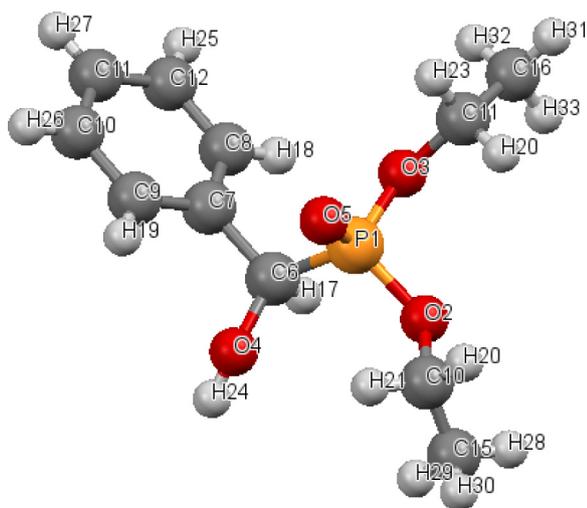


Fig. 1. Reaction scheme for synthesis of DHPMP.

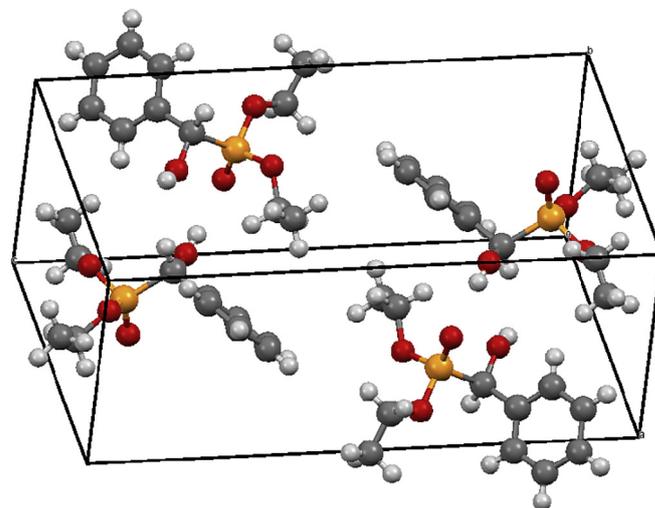
Table 1
Crystallographic data and structure refinement parameters.

Empirical formula	C ₁₁ H ₁₇ O ₄ P
Crystal system	Monoclinic
Space group	P2 ₁ /n
a (Å)	9.293 (5)
b (Å)	8.103 (5)
c (Å)	17.542 (5)
β (°)	95.329 (5)
Temperature (K)	293
V (Å ³)	1315.2 (4)
Z	4
molecular weight (g/mol)	244.23
λMoKα (Å)	0.71073
D _{calc} (mg/m ³)	1.23
μ (mm ⁻¹)	0.21
F(000)	520
Crystal size (mm ³)	6 × 2 × 1
Crystal color/habit	White/Parallelepiped
θ Range (°)	3.342–32.352
hkl ranges	
h	–13 → 7
k	–12 → 9
l	–25 → 26
Measured reflections	8818
Independent reflections	4164
Observed reflections	1634
R _{int}	0.035
(sinθ/λ) _{max} (Å ⁻¹)	0.753
Completeness to 2θ = 26.20	88.6%
Goodness-of-fit on F ²	0.8961
R[F ² > 2σ(F ²)]	0.079
No. of reflections	1256
No. of parameters	146
Δρ _{max} , Δρ _{min} (e Å ⁻³)	0.28, –0.28

**Fig. 3.** Asymmetric unit.

the two values cause a deformation of the two ethyl groups of DHPMP. Benzene ring is distorted compared to ideal hexagonal shape so that the internal angles are (120.2 (7)°, 120.2 (6)°, 121.1 (5)°, 119.8 (7)°, 119.7(5)°, 119.1 (4)°). This difference is attributed to the lone pair electron steric effect, which is in good agreement with the theory of valence-shell electron pair repulsion (VSEPR) [31].

The unit cell structure of DHPMP is shown in Fig. 4, where the mono-clinic unit cell is centro-symmetric containing four molecules Z = 4. Table 2 lists the experimental geometrical parameters (length bonds and angle measurements) in comparison with

**Fig. 4.** Packing of the molecules in elementary unit cell.

quantum calculated values.

The hydrogen atoms are all located in a difference map, but those attached to the carbon atoms are repositioned geometrically. The hydrogen atoms were initially refined with soft restraints on the bond lengths and angles to regularize their geometry (C–H in the range 0.93–0.98 Å and O–H = 0.82 Å), after which the positions were refined with riding constraints [32]. The hydrogen bond O–H...O between the oxygen bonded with hydrogen as donor and the oxygen in double-bond with the phosphorus as acceptor developing thereby, three-dimensional chiral supra-molecular network [30]. This hydrogen bond deforms the C(6)–O(4)–H(24) angle, to form the crystalline structure (the experimental SXRD value is 144.6(5)° and the calculated one is 109.4(6)°). Table 3 shows the proposed hydrogen bond with the corresponding acceptor-donor distances and its symmetry codes.

3.2. UV–Vis analysis

The optical absorption spectrum of DHPMP (Fig. 5) exhibits a strong absorption band around 258 nm ($\epsilon_{258} = 17626 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) assigned to the aromatic systems or electronic excitation in this region [33,34]. In general, the absorption band of benzene are mainly located around 200 nm related to the energy required for π – π^* transition [34]. The absorption is negligible in visible range with a cut-off wavelength 292 nm, which is sufficient for laser frequency doubling and other related opto-electronic applications in ultra violet domain [35].

3.3. FT-IR/Raman analysis

The FT-IR spectrum of DHPMP crystal is shown in Fig. 6 (a). The characteristic vibration frequencies of the functional groups present in the title crystal were assigned and collected in Table 4. The broad band around 3626 cm^{-1} is due to symmetric stretching vibrations of O–H, while C–H aromatic and aliphatic stretching vibrations are observed at 3008 and 2925 cm^{-1} respectively. Sharp band observed at 1646 cm^{-1} is attributed to benzene ring stretching vibrations, whereas C–H deformation asymmetric mode of CH₃ and CH₂ occur at 1493 cm^{-1} and 1392 cm^{-1} . The medium IR band at 1362 cm^{-1} is assigned to O–H in plan bending mode of vibration. The band corresponding to P=O stretching mode of vibrations appears at 1231 cm^{-1} . The medium strong band at 698 cm^{-1} is due to symmetric ring mode vibrations, characteristic

Table 2
Calculated and experimental geometrical parameters (Å, °) of DHPMP.

Bond	Exp.	Calc.	Bond	Exp.	Calc.
P(1)–O(5)	1.464(3)	1.487(2)	C(16)–H(33)	0.960(4)	1.093(7)
P(1)–O(2)	1.571(3)	1.618(4)	C(6)–O(4)	1.425(5)	1.415(7)
P(1)–O(3)	1.577(4)	1.623(6)	C(7)–C(6)	1.520(6)	1.515(5)
P(1)–C(6)	1.819(4)	1.855(2)	C(6)–H(17)	1.008(4)	1.102(4)
O(2)–C(10)	1.398(6)	1.450(5)	O(4)–H(24)	0.822(3)	0.968(1)
C(11)–C(16)	1.407(9)	1.515(2)	C(16)–H(33)	0.960(4)	1.093(4)
C(11)–H(23)	0.982(8)	1.098(6)	C(10)–C(15)	1.370(7)	1.516(7)
C(10)–H(22)	0.970(7)	1.094(8)	C(7)–C(9)	1.384(7)	1.401(6)
C(15)–H(30)	0.970(6)	1.093(7)	C(12)–C(8)	1.400(1)	1.396(2)
O(3)–C(11)	1.440(9)	1.451(4)	C(8)–H(18)	0.944(3)	1.083(5)
C(11)–C(16)	1.260(1)	1.515(8)	C(12)–C(14)	1.370(1)	1.395(5)
C(11)–H(22)	0.970(8)	1.095(5)	C(12)–H(25)	0.935(6)	1.086(4)
C(11)–H(23)	0.954(7)	1.094(8)	C(14)–C(13)	1.360(1)	1.396(5)
C(16)–H(31)	0.961(6)	1.094(5)	C(14)–H(27)	0.949(6)	1.086(2)
C(16)–H(32)	0.920(5)	1.093(4)	C(9)–C(13)	1.381(9)	1.394(2)
C(9)–H(19)	0.940(7)	1.086(2)	C(13)–H(26)	0.938(8)	1.086(1)
C(10)–C(15)	1.407(9)	1.516(1)	C(4)–H(41)	0.982(8)	1.093(4)
C(15)–H(29)	0.953(6)	1.093(2)	C(15)–H(28)	0.965(5)	1.094(7)
C(7)–C(8)	1.399(8)				

Angles	Exp.	Calc.	Angles	Exp.	Calc.
O(5)–P(1)–O(2)	115.8(2)	115.1(6)	P(1)–O(3)–C(11)	121.9(4)	122.5(2)
O(5)–P(1)–O(3)	114.4(2)	113.9(7)	O(3)–C(11)–C(16)	115.0(8)	114.0(6)
O(5)–P(1)–C(6)	114.9(2)	114.9(6)	O(3)–C(11)–H(22)	108.0(7)	109.1(3)
O(2)–P(1)–O(3)	102.1(2)	102.6(1)	O(3)–C(11)–H(23)	108.5(6)	109.4(4)
O(2)–P(1)–C(6)	101.6(2)	103.8(7)	C(16)–C(11)–H(23)	110.5(4)	109.7(3)
O(3)–P(1)–C(6)	106.9(2)	106.7(8)	C(16)–C(11)–H(22)	107.1(5)	108.0(5)
P(1)–O(3)–C(4)	122.6(3)	121.3(3)	H(23)–C(11)–H(22)	107.4(7)	108.3(8)
O(2)–C(10)–C(15)	105.8(5)	108.6(2)	C(11)–C(16)–H(31)	109.7(6)	109.3(8)
O(2)–C(10)–H(21)	108.0(3)	109.7(1)	C(11)–C(16)–H(32)	109.0(4)	109.6(2)
O(2)–C(10)–H(20)	109.3(4)	108.8(6)	C(11)–C(16)–H(33)	109.2(3)	109.6(6)
C(15)–C(10)–H(20)	108.9(6)	109.1(9)	H(31)–C(16)–H(32)	110.0(5)	109.4(1)
C(15)–C(10)–H(21)	109.0(5)	109.4(6)	H(31)–C(16)–H(33)	109.0(6)	109.9(8)
H(20)–C(10)–H(21)	108.6(3)	109.8(6)	H(32)–C(16)–H(33)	110.0(7)	109.3(4)
C(10)–C(15)–H(30)	108.3(4)	109.6(3)	P(1)–C(6)–O(4)	104.7(3)	104.9(1)
C(10)–C(15)–H(28)	110.1(5)	109.3(5)	P(1)–C(6)–C(7)	112.2(3)	112.1(5)
C(10)–C(15)–H(29)	107.3(6)	109.7(1)	P(1)–C(6)–H(17)	106.8(4)	109.0(7)
H(30)–C(15)–H(28)	111.1(4)	109.4(1)	O(4)–C(6)–C(7)	113.2(3)	110.3(7)
H(30)–C(15)–H(33)	111.2(5)	109.5(2)	O(1)–C(6)–H(17)	110.2(6)	108.1(5)
H(28)–C(15)–H(29)	108.8(3)	109.4(1)	C(7)–C(6)–H(17)	109.4(4)	106.9(6)
C(6)–O(4)–H(24)	144.6(5)	109.4(6)	C(12)–C(14)–H(27)	119.8(6)	119.9(7)
C(6)–C(7)–C(8)	121.2(4)	120.4(4)	C(13)–C(14)–H(27)	120.0(5)	120.0(1)
C(6)–C(7)–C(9)	119.7(4)	119.3(2)	C(14)–C(13)–C(9)	119.8(7)	119.9(5)
C(8)–C(7)–C(9)	119.1(4)	120.2(1)	C(14)–C(13)–H(26)	120.7(4)	120.0(6)
C(7)–C(8)–C(12)	119.7(5)	119.8(2)	C(9)–C(13)–H(26)	119.5(3)	119.9(7)
C(7)–C(8)–H(18)	120.0(6)	120.0(4)	C(7)–C(9)–C(13)	121.1(5)	120.1(6)
C(12)–C(8)–H(18)	120.3(4)	120.1(3)	C(7)–C(9)–H(19)	118.2(6)	119.0(3)
C(8)–C(12)–C(14)	120.2(6)	119.9(3)	C(13)–C(9)–H(19)	120.7(3)	120.7(1)
C(8)–C(12)–H(25)	119.3(5)	119.8(2)	C(12)–C(14)–H(27)	119.8(6)	119.9(7)
C(14)–C(12)–H(25)	120.5(4)	120.0(1)	C(13)–C(14)–H(27)	120.0(5)	120.0(1)
C(12)–C(14)–C(13)	120.2(7)	120.0(1)	C(14)–C(13)–C(9)	119.8(7)	119.9(5)
C(16)–C(11)–H(22)	107.1(5)	109.6(5)	O(4)–C(6)–C(7)	113.2(3)	112.7(8)
O(4)–C(6)–H(17)	110.2(6)	109.8(1)	C(16)–C(11)–H(23)	110.5(4)	110.8(3)
C(16)–C(11)–H(22)	107.1(5)	108.3(2)			

Table 3
Hydrogen-bond geometry (Å, °).

D–H...A	D–H	H...A	D...A	D–H...A
O(4)–H(24)...O(5) ^a	0.822	2.701	2.701(9)	130.6(2)

^a Symmetry code: (i) $-x+3/2, y-1/2, -z+1/2$.

of benzene monosubstituted.

Fig. 6 (b) shows FT-Raman spectrum of DHPMP with the

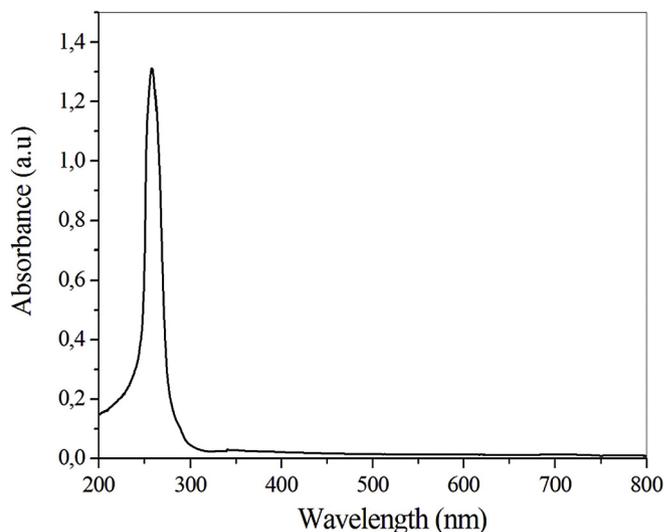


Fig. 5. UV–Vis absorption spectrum.

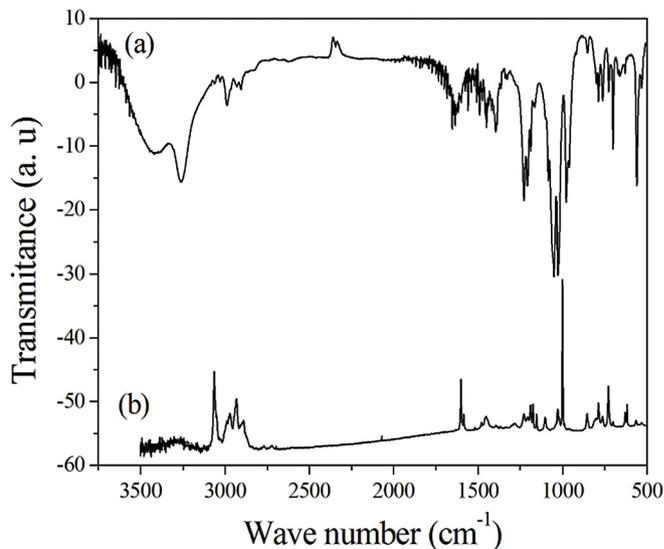


Fig. 6. (a) FT-IR spectrum, (b) Raman spectrum.

vibrational band assignments given in Table 4. The most intense band at 1002 cm^{-1} is due to symmetric vibrations of benzene ring. C–H stretching mode of vibration was observed at 3070 cm^{-1} . The weak band which appears at 1454 cm^{-1} is due to CH_2 bending mode. The band observed at 1216 cm^{-1} is assigned to $\text{P}=\text{O}$ stretching vibration, and the medium bands at 1027 cm^{-1} and 725 cm^{-1} are attributed to P–O and P–C vibration modes respectively. The last three frequency values confirm the presence of phosphonate group in DHPMP structure. The symmetric stretching modes of C–O and C–C appear at 1172 cm^{-1} and 859 cm^{-1} respectively. The weak band at 775 cm^{-1} is due to ring-sextant out of plane deformation. Ring bending vibration occurs at 627 cm^{-1} in the case of benzene. All the corresponding calculated vibration bands are shown in Table 4.

3.4. Quantum chemical calculations

3.4.1. Molecular electrostatic potential (MEP)

In this work and for molecular electrostatic potential and

Table 4

Experimental and theoretical vibration frequencies and assignments (the relative IR and Raman intensities normalized by highest peak absorption to 100).

Experimental frequencies (cm ⁻¹)		Calculated frequencies (cm ⁻¹)		Calculated Intensities		Assignments
IR	Raman	Unscaled	Scaled	IR	Raman	
3626	–	3709	3565.83	000.00	004.87	O–H asymmetric stretch of alcohol
3228	–	3217	3092.82	004.26	064.40	O–H symmetric stretch of alcohol
3008	3070	3119	2998.60	000.17	032.50	C–H aromatic stretch
2925	2935	3050	2932.27	000.03	100.00	C–H aliphatic asymmetric stretch
2875	2893	3034	2916.88	000.01	018.63	C–H aliphatic symmetric stretch
1646	1605	1659	1594.96	002.62	027.19	Benzene ring
1493	–	1504	1445.94	002.56	010.27	Ring stretch
1455	1454	1494	1436.33	003.76	026.44	CH ₂ bending modes
1392	–	1419	1364.22	001.85	001.28	CH ₃ bending
1231	1216	1307	1256.54	005.61	010.17	P=O stretching
–	1172	1294	1244.05	015.67	005.80	C–OH in alcohol, C–O stretch
–	1177	1197	1150.79	100.00	025.92	Rocking vibration for P–O–Et
–	1110	1179	1133.49	054.59	002.20	Benzene C–H deformation
–	1102	1165	1120.03	060.75	001.02	Benzene C–C deformation
1047	–	1156	1111.37	055.02	000.68	C–C symmetric stretching
–	1027	1056	1015.23	047.27	007.00	P–O symmetric stretching
–	1002	1012	0972.93	001.56	009.03	Ring breath and Benzene C=C
–	859	886	0851.80	016.32	000.20	C–C stretch
–	775	841	0808.53	016.49	001.10	Ring-sextant out-plane deformation
–	725	778	0747.96	008.49	000.62	P–C stretching
698	–	706	0678.74	000.58	000.98	Benzene monosubstituted
–	627	634	0609.52	002.66	003.47	Ring bend
604	617	625	0600.87	053.53	000.97	Benzene ring: quadrant out-of-Plane
–	–	399	0383.59	000.37	000.18	O–H asymmetric stretch of alcohol
–	–	238	0228.81	000.51	002.15	Lattice vibration
–	–	99	0095.17	001.15	000.71	Lattice vibration

frontier orbital molecular calculations, a model of two molecules bonded by hydrogen bond was chosen, as shown in Fig. 7. This model approaches the crystalline structure of DHPMP.

The molecular electrostatic potential surface was determined by DFT calculations. For organophosphorus compounds, the total electron density surface mapped with electrostatic potential indicates the presence of a high negative charge on phosphorus and oxygen atoms [36,37]. The total electron density mapped with electrostatic potential surface of DHPMP and the electrostatic potential contour map for negative and positive potentials are shown in Fig. 7. The negative charge is indicated by red color, the blue

region indicates the partially positive charge, the light blue region shows electron deficiency, the yellow region reveals the slightly rich electron and the green region shows neutral. The electrostatic potential of DHPMP is in the range -10.710^{-2} V to $+10.710^{-2}$ V.

3.5. Frontier molecular orbitals (FMOs)

The electron donor distribution in the highest occupied molecular orbital (HOMO) and the electron acceptor distribution in the lowest unoccupied molecular orbital (LUMO) are calculate and the result is shown in Fig. 8. The calculated energies values of HOMO

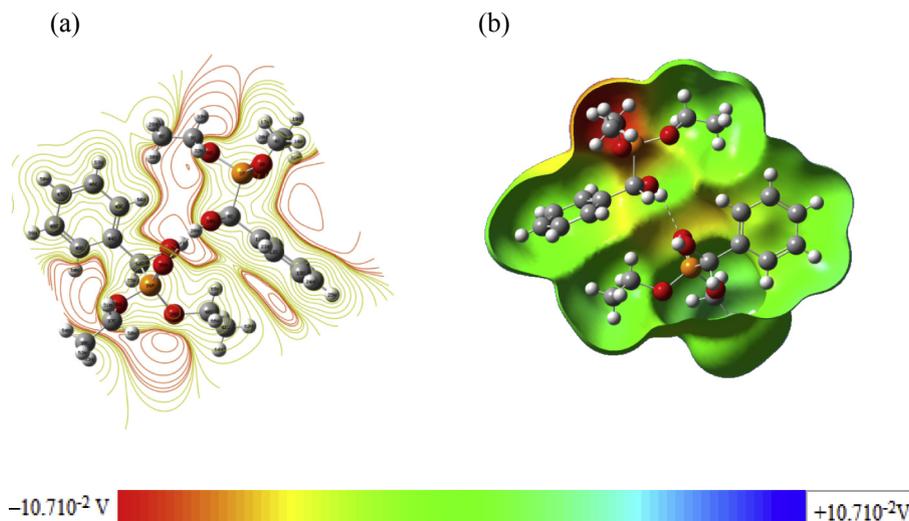


Fig. 7. (a) The contour map of electrostatic potential (b) The total electron density mapped with electrostatic potential.

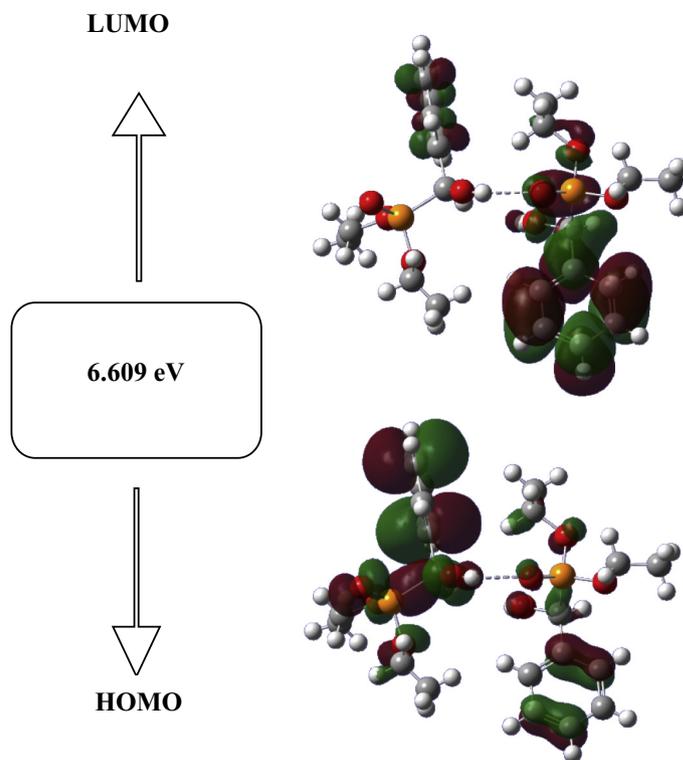


Fig. 8. Molecular orbitals.

Table 5
Calculated quantum chemical and thermodynamic parameters.

Quantum chemical parameters	
Etot (eV)	-29163.27
E _{HOMO} (eV)	-6.785
E _{LUMO} (eV)	-0.175
E _{gap} (Δ)	6.609
Ionization potentiel (I)	6.785
Electron affinity (A)	0.175
Global hardness (η)	3.304
Global softness (σ)	0.302
Electronegativity (χ)	3.480
Global electrophilicity (ω)	1.833
Chemical potentiel (μ)	-0.072
Thermodynamic parameters	
SCF energy (a. u.)	-2141.41
Total energy (thermal)	
Total	328.802
Electronic	0.0000
Translational	0.889
Rotational	0.889
Vibrational	327.025
Heat capacity at const volume (cal.mol ⁻¹ .K ⁻¹)	
Total	99.56
Electronic	0.0000
Translational	2.981
Rotational	2.981
Vibrational	93.598
Entropy (cal. mol ⁻¹ .K ⁻¹)	
Total	159.291
Electronic	0.0000
Translational	44.444
Rotational	36.658
Vibrational	78.189
Zero-point vibrational energy E ₀ (Kcal. mol ⁻¹)	313.99
Rotational constants (GHz)	
X	0.18486
Y	0.10176
Z	0.07627

$$I = -E_{\text{HOMO}}, A = -E_{\text{LUMO}}, \chi = -[1/2(E_{\text{LUMO}} + E_{\text{HOMO}})], \eta = 1/2(E_{\text{LUMO}} - E_{\text{HOMO}}), \omega = \chi^2/2\eta, \sigma = 1/\eta, \mu = -1/[2(I + A)].$$

and LUMO were -6.785 eV and -0.175 eV respectively. The difference between them was the energy gap is found to be 6.609 eV.

Table 5 shows some calculated chemical properties of DHPMP such as: energies values of HOMO, LUMO levels and the gap, ionization potential (I), electron affinity (A), Global hardness (η), Global softness (σ), electronegativity (χ), Global electrophilicity (ω), Chemical potentiel (μ), and thermodynamic parameters. The results obtained for DHPMP are comparable to those found in the literature for organophosphorus compounds [36–38].

3.6. Thermal analysis

The TGA and DTA curves of DHPMP are shown in Fig. 9. First the

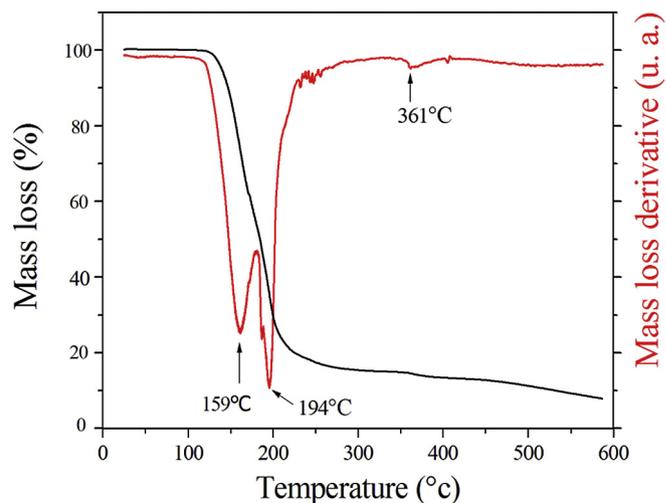


Fig. 9. TGA-DTA thermograms of DHPMP.

DHPMP crystals exhibit a thermal stability until to 125 °C; no mass loss observed around 100 °C, which indicates the absence of water molecule, which is due to water evaporation. Then, three stages weight loss process is observed: the first stage takes place in the temperature range of 125–172 °C, with DTA peak at 159 °C. These results are probably due to a break of the alkoxy group (O–C₂H₅) chemical bond [39]. The second stage is situated at the temperature range 172–210 °C with the corresponding TDA peak at 194 °C, which is assigned to P–C_{aromatic} decomposition. The two stages are characterized by a significant weight loss about 80%. The third stage takes place in the temperature range of 210–600 °C with the corresponding DTA peak at 361 °C this behavior could be assigned to phosphorus elimination [40].

4. Conclusion

Diethyl [hydroxy (phenyl) methyl] phosphonate (DHPMP) single crystal was synthesized and grown by slow solvent evaporation technique, its molecular formula was confirmed using single crystal X-ray diffraction to be C₁₁H₁₇O₄P, The mono-clinic unit cell is centro-symmetric with space group P2₁/n, containing four molecules Z = 4. The geometric parameters calculated by DFT confirmed the title crystalline structure. Theoretically predicted IR and Raman frequencies compared with experimental values were well assigned for the grown crystal, the obtained results are in good agreement with those found in the literature. It is to be noted that DHPMP possesses hydrogen bonds, those hydrogen bonds, responsible of the crystal chirality. These structural properties offer to the compound the possibility to deviate the polarized light. The spectrum shows that the absorption is negligible within the visible domain, with a 292 nm cut off wavelength. The latter value is sufficient for laser frequency doubling and other related optoelectronic applications in ultra violet domain. Another advantage for DHPMP crystal is its thermal stability, achieving experimentally up to 125 °C.

References

- [1] H. Ait Youcef, S. Chafaa, R. Doufnoune, T. Douadi, *J. Mol. Struct.* 1123 (2016) 138–143.
- [2] Z. Karimi-Jabiri, H. Zare, M. Amiri, N. Sadeghi, *Chin. Chem. Lett.* 22 (2011) 559–562.
- [3] M. Juribasic, L. Tasek-Bosic, *J. Mol. Struct.* 924–926 (2009) 66–72.
- [4] K.A. Schug, W. Lindner, *Chem. Rev.* 105 (2005) 67–114.
- [5] K. Moonen, I. Lauryn, C.V. Stevens, *Chem. Rev.* 104 (2005) 6177–6215.
- [6] R.L. Hildebrand, T.O. Henderson, In *The Role of Phosphonate in Living Systems*, CRC press, Boca Raton, 1983.
- [7] S.R. Mandadapu, M.R. Gunnam, A.C.G. Kankanamalage, R.A.Z. Uy, K.R. Alliston, G.H. Lushington, Y. Kim, K-Ok Chang, W.C. Groutas, *Bioorg. Med. Chem. Lett.* 23 (2013) 5941–5944.
- [8] G.S. Prasad, M. Manjunath, K.R.K.K. Reddy, O.V.S. Reddy, C.S. Reddy, *Arkivoc* (2006) 128–135.
- [9] K.D. Karlin, *Progress in Inorganic Chemistry*, vol. 47, 1998, pp. 371–510. New York.
- [10] K. Maeda, *Micro. Meso. Mater.* 73 (2004) 47–55.
- [11] J.G. Mao, *Coord. Chem. Rev.* 251 (2007) 1493–1506.
- [12] Q. Li, C.J. Hou, Y.J. Liu, R.F. Yang, X.P. Hu, *Tetrahedron Asymmetry* 26 (2015) 617–622.
- [13] N.Z. Kiss, A. Kaszás, L. Drahos, Z. Mucsi, G. Keglevich, *Tetrahedron Lett.* 53 (2012) 207–209.
- [14] L. Nagarapu, R. Mallepalli, U.N. Kumar, P. Venkateswarlu, R. Bantu, L. Yeramanchi, *Tetrahedron Lett.* 53 (2012) 1699–1700.
- [15] V.K. Yadav, *Synth. Commun.* 20 (1990) 239–246.
- [16] E.V. Mataveeva, I.L. Odinets, V.A. Kazlov, A.S. Shaplov, T.A. Mastryukova, *Tetrahedron Lett.* 47 (2006) 7645–7648.
- [17] P.Y. Renard, P. Varon, E. Leclerc, A. Vallex, C. Mioskowski, *Chem. Int. Ed.* 42 (2003) 2389–2392.
- [18] Ye-Q. Wen, R. Hertzberg, C. Moberg, *J. Orga. Chem.* 79 (2014) 6172–6178.
- [19] S.K. De, *Heteroat. Chem.* 19 (2008) 592–595.
- [20] S.K. De, *Tetrahedron Lett.* 45 (2004) 1035–1036.
- [21] F. Fringuelli, F. Pizzo, L. Vaccaro, *Synthesis* 5 (2000) 646–650.
- [22] R.R. Srivastava, G.W. Kabalka, *Tetrahedron Lett.* 33 (1992) 593–594.
- [23] A.A. Dabbawala, D.U. Parmar, H.C. Bajaj, R.V. Jasra, *J. Mol. Catal. A Chem.* 282 (2008) 99–106.
- [24] B. Kaboudin, *Tetrahedron Lett.* 41 (2000) 3169–3171.
- [25] P.W. Betteridge, J.R. Carruthers, R.I. Cooper, K. Prout, D.J. Watkin, *J. Appl. Cryst.* 36 (2003), 1487–1487.
- [26] W. Kohn, L.J. Sham, *Phys. Rev.* 140 (1965) 1133–1138.
- [27] A.D. Becke, *J. Chem. Phys.* 98 (1993) 5648–5652.
- [28] C. Lee, W. Yang, R.G. Parr, *Phys. Rev.* 37 (1998) 785–789.
- [29] B. Miehlich, A. Savin, A. Stoll, H. Preuss, *Chem. Phys. Lett.* 157 (1989) 200–206.
- [30] L.T. An, G.X. Gong, X. Liu, M. Xia, J.F. Zhou, *Acta Cryst. E* 64 (2008) 1320–1327.
- [31] R.P. Gillespie, *J. Chem. Educ.* 40 (1963) 295–301.
- [32] R.I. Cooper, A.L. Thompson, D.J. Watkin, *J. Appl. Cryst.* 43 (2010) 1100–1107.
- [33] K. Kirubavathi, K. Selvaraju, S. Kumararaman, *Spectrochim. Acta A* 71 (2008) 1–4.
- [34] G. Madhurambal, B. Ravindran, M. Mariappan, S.C. Mojudmar, *J. Therm. Anal. Calorim.* 100 (2010) 811–815.
- [35] Y. Le Fur, R. Masse, M.Z. Cherkaoui, J.F. Nicoud, *Z. Krist.* 210 (1995) 856–860.
- [36] A. Hellal, S. Chafaa, N. Chafai, *J. Mol. Struct.* 1103 (2017) 110–124.
- [37] N. Chafai, S. Chafaa, K. Benbouguerra, D. Daoud, A. Hellal, M. Mehri, *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.* 70 (2016) 331–344.
- [38] V. Arjunan, M. Kalaivani, M.K. Marchewka, S. Mohan, *J. Mol. Struct.* 1045 (2013) 160–170.
- [39] M.A. De Souza Rios, S.E. Mazzetto, *Fuel Process. Technol.* 96 (2012) 1–8.
- [40] A.I. Balabanovich, V.P. Prokopovich, *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 76 (2006) 169–177.

المخلص:

خصص هذا العمل في المرحلة الأولى لاصطناع مجموعة من مشتقات الهيدروكسيفوسفونات وذلك بواسطة تفاعل Pudovik و استخدام محفز، كما تم تحديد خصائص هذه المركبات بواسطة طرق التحليل الكروماتوغرافي، التحليل الطيفي، و الرنين المغناطيسي. احد هذه المركبات DHPMP له بنية بلورية أحادية، و قد دل العدد الكبير من انعكاسات الأشعة السينية على التبلور الجيد لهذا المركب، وتحتوي شبكته البلورية على أربعة جزيئات مرتبطة معا بواسطة روابط هيدروجينية من النوع O-H...O ، ولقد بينت انكسارات الأشعة السينية أن لديه خاصية كيرالية، وهذه الخاصية تعطي لهذا المركب القدرة على تغيير مسار الضوء المستقطب.

في المرحلة الثانية قمنا بدراسة تطبيقية للمركبات المحضرة، وذلك بتقييم فعاليتها المثبطة للتآكل تجاه الحديد الصلب XC48 في محلول حمض الهيدروكلوريك بتطبيق طريقة نقصان الكتلة وطريقة منحنيات الاستقطاب وكذلك طريقة الممانعة الكهروكيميائية. النتائج المحصلة بينت أن المركبات المحضرة هي عبارة عن مثبطات مختلطة، وكفاءتها تزداد مع زيادة تركيزها، يتبع امتزاز هذه المركبات على سطح XC48 ايزوترام لونغمير وقد تم أيضا حساب العوامل الترموديناميكية. كما انه تم فحص سطح الصلب بعد وضعه في المحاليل المختبرة باستعمال مجهر القوة الذرية (AFM) والمجهر الإلكتروني الماسح (MEB). هذه النتائج تم التأكد منها باستخدام نظرية الكثافة الوظيفية DFT. تم أيضا دراسة التفاعلات بين هذه المثبطات و سطح الحديد (100) Fe بواسطة محاكاة الديناميكية الجزيئية . بينا في الختام أن للمركبات المحضرة فعالية ضد بعض البكتيريا و كذا بعض الفطريات.

، حسابات الكلمات المفتاحية: هيدروكسيفوسفونات، اصطناع، البلورة مشط DFT محاكاة الديناميكية الجزيئية. مضاد البكتيريا، مضاد الفطريات، التآكل أحادي

Résumé :

Une série de composés α -hydroxyphosphonates ont été synthétisés et caractérisés par les méthodes spectroscopiques : UV-Vis, FT-IR, RMN ^1H , RMN ^{13}C , RMN ^{31}P . L'un des composés synthétisé le DHPMP présente une structure cristalline monoclinique et possède des liaisons hydrogène O-H...O, ces liaisons sont responsables de la chiralité cristalline. Ces propriétés structurales offrent au composé la possibilité de dévier la lumière polarisée. L'activité inhibitrice de corrosion des composés synthétisés vis-à-vis de l'acier en solution d'acide chlorhydrique a été étudiée en utilisant l'analyse gravimétrique, l'analyse des courbes de polarisation et la spectroscopie d'impédances électrochimiques. Les résultats montrent que les deux esters et les deux acides sont des inhibiteurs mixtes, leurs efficacités augmentent en fonction de la concentration, l'adsorption de ces composés sur la surface de l'acier obéit à l'isotherme de Langmuir à partir de laquelle on a calculé les paramètres thermodynamiques. La microstructure de la surface de l'acier immergé dans la solution agressive est caractérisée par l'AFM et le MEB. Les résultats expérimentaux sont confirmés en utilisant la théorie de la fonctionnelle de la densité DFT. Des simulations de la dynamique moléculaire ont été appliquées pour rechercher les énergies de configuration et d'adsorption les plus stables pour l'interaction des inhibiteurs de corrosion α -hydroxyphosphonate sur l'interface Fe (100) / H₂O. Les composés synthétisés présentent une bonne activité antibactérienne et antifongique.

Mots clés : α -Hydroxyphosphonates, Synthèse, Monocristal, Chiralité, Calcul DFT, inhibiteur de corrosion, Simulation de la dynamique moléculaire. Antibactérien, Antifongique.

Abstract:

A series of four α -hydroxyphosphonate derivatives were synthesized and were characterized by spectroscopic methods: UV-Vis, FT-IR, ^1H NMR, ^{13}C NMR and ^{31}P NMR. One of the synthesized compounds, the DHPMP crystallizes into mono-clinic system. It is to be noted that this compound possesses hydrogen bonds O-H...O, which are responsible of the crystal chirality. These structural properties offer to the compound the possibility to deviate the polarized light. The corrosion inhibition activity of carbon steel XC48 in hydrochloric acid solution was studied using gravimetric analysis, polarization curves and electrochemical impedance spectroscopy. The results indicated that the studied compounds are an efficient mixed-type inhibitors and its inhibition efficiency increased with increasing inhibitor concentration, the adsorption of these compounds on the surface of the carbon steel obeys the Langmuir isotherm from which thermodynamic parameters have been calculated. The microstructure of the surface of the steel immersed in the aggressive solution is characterized by AFM and SEM. The experimental results are confirmed using the DFT method. Molecular dynamics simulations were applied to search for the most stable configuration and adsorption energies for the interaction of α -hydroxyphosphonate corrosion inhibitors on the Fe (100) / H₂O interface. Finally were showed that the synthesized compounds exhibit good antimicrobial and antifungal activity.

Keywords: α -Hydroxyphosphonates, Synthesis, Single Crystal, Chirality, DFT Calculation, Corrosion Inhibitor, Molecular Dynamics Simulation, Antibacterial, Antifungal.