

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

UNIVERSITÉ FERHAT ABBAS-SÉTIF-1

FACULTÉ DES SCIENCES

DÉPARTEMENT DE CHIMIE

Thèse

Présentée par :

M^{elle} **BENBOUGUERRA Khalissa**

En vue de l'obtention du diplôme de

DOCTORAT EN SCIENCES

Option : **Chimie Appliquée**

THÈME

**Synthèse, caractérisation, mise en évidence de l'efficacité
inhibitrice de corrosion et des propriétés biologiques d'une
nouvelle série de dérivées α -aminophosphonates: Etude
expérimentale et théorique.**

Soutenue le :/...../2018

Devant le jury composé de :

Président:	Ali SAHARI	Professeur	U.F.A. Sétif-1
Rapporteur:	Salah CHAFAA	Professeur	U.F.A. Sétif-1
Examinatrice:	Hassina HARKAT	Professeur	U.H.L. Batna 2
Examineur:	Laid TELLI	Professeur	U.M.B. de M'Sila
Examineur:	Saifi ISSAADI	MCA	U.F.A. Sétif-1
Examineur:	Nabil. MESSIKH	MCA	U. 20 Août 1955 Skikda
Invité :	Nadjib CHAFAI	MCB	U.F.A. Sétif-1

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

Je Dédie ce modeste Travail :

À mes très chers parents.

À mon frère et mes sœurs.

À tous les enseignants et professeurs qui m'ont enseigné depuis l'école primaire jusqu'à ce jour, à qui je suis infiniment reconnaissante. C'est grâce à leurs efforts et leurs instructions que mon parcours a été couronné par cette thèse de doctorat.

À tous ceux qui me sont chers.

...Khalissa BENBOUGUERRA...

REMERCIEMENTS

Cette thèse de doctorat en sciences a été réalisée au laboratoire d'Electrochimie des Matériaux Moléculaires et Complexes (LEMMC) de l'université Ferhat ABBAS Sétif-1 sous la direction du Professeur Salah CHAFAA.

Je tiens à remercier le Professeur Salah CHAFAA de m'avoir accueilli dans son laboratoire et de m'avoir proposé ce sujet de thèse. L'intérêt qu'il a porté à mon travail et la confiance qu'il m'a constamment témoignée ont été pour moi très motivants.

J'adresse mes sincères remerciements à monsieur Ali SAHARI, professeur à l'université Ferhat ABBAS Sétif-1, pour avoir accepté d'évaluer mon travail et de présider le jury de ma thèse.

Je tiens également à adresser mes vifs remerciements à Mme Hassina HARKAT, professeur à l'université Hadj LAKHDER Batna 2 pour l'honneur qu'elle a fait en acceptant de contribuer à l'évaluation de mon travail de thèse.

J'exprime toute ma gratitude à Mr. Laid TELLI, Professeur à l'université Mohamed BOUDIAF M'Sila, qui a accepté de participer à l'examen et l'enrichissement des travaux de thèse.

J'exprime mes vifs remerciements à monsieur Saïfi ISSAADI, maître de conférences classe A à l'université Ferhat ABBAS Sétif-1 pour l'honneur qu'il m'a fait en acceptant de faire partie du jury.

Que monsieur Nabil MESSIKH, maître de conférences classe A à l'université 20 Aout 1955 Skikda trouve mes sincères considérations pour sa contribution à l'expertise et à l'enrichissement de ma thèse.

J'adresse mes remerciements particuliers à Monsieur Nadjib CHAFAI pour ses précieux conseils.

Nous remercions chaleureusement les ingénieurs de laboratoire M^{me} S. RECHIDI et M^{me} F. BOUDJEMAA pour la prise en charge des analyses physicochimiques.

Mes remerciements sont adressés également aux ingénieurs du laboratoire de biochimie de l'université de Bordj Bou Arreridj : Mr F. MIHOUB et Mr Kh. RABAI pour avoir aidé à la réalisation de l'étude biologique présentée dans ce travail.

La petite famille du laboratoire d'Electrochimie des matériaux Moléculaires et Complexes (LEMMC) de l'UFA-Sétif-1, qui m'a accueilli et intégré pendant toute la durée de ma thèse.

Je remercie en particulier et spécialement M^{elle} Mouna MEHRI et M^{elle} Wahiba MOUMENI pour leurs amitiés et pour leurs discussions judicieuses.

Je remercie mes parents et tous les membres de ma famille pour leur soutien permanent, tout au long de ma vie et de mon parcours scientifique.

Enfin je remercie tous mes amis et toute personne qui m'a aidé de près ou de loin.

.....Khalissa.....

SOMMAIRE

SOMMAIRE	I
LISTE DES FIGURES	V
LISTE DES TABLEAUX	XI
LISTE DES ABREVIATIONS	XII
INTRODUCTION GÉNÉRALE.....	01

Chapitre I. ÉTUDE BIBLIOGRAPHIQUE

I.1. Introduction	06
I.2. Définition	06
I.3. Les dérivées des phosphonates	06
I.3.1. Les α -aminophosphonates.....	06
I.3.2. Les Bisphosphonates	07
I.3.3. Les nucléosides phosphonates	07
I.3.4. Les α -hydroxyphosphonates	08
I.3.5. Les alkyles-phosphonates et les aryles-phosphonates.....	08
I.3.6. Les polyphosphonates.....	08
I.4. Synthèse des phosphonates	09
I.4.1. Réaction de Michaelis-Arbuzov	09
I.4.2. Réactions d'Abramov et Pudovik	12
I.4.3. Réaction de Kabachnik-Fields	15
I.5. Domaines d'applications des phosphonates	22
I.5.1. Protection des métaux contre la corrosion.....	22
I.5.2. Applications des phosphonates dans la biologie et la médecine	26
I.5.3. Complexation des métaux et traitement des eaux par les phosphonates	32
I.6. Conclusion	35
Références	36

Chapitre II. SYNTHÈSE ET CARACTÉRISATION

II.1. Introduction	44
II.2. Synthèses et caractérisation d'une série de molécules	44
II.2.1. Synthèse de l'imine (E)-N, N-diméthyl-4-((phénylimino)méthyl) aniline (E-NDPIMA)	44
II.2.2. Synthèse de l'ester, diéthyle(4 (diméthylamino)phényl)(phénylamino)méthyl) phosphonate (α -APD1)	45
II.2.3. Synthèse de l'imine (E)-8-((2-nitrobenzylidene)amino)naphthalen-1-amine (E-NBANA)	45
II.2.4. Synthèse de l'ester α -aminophosphonate diéthyl(((8-aminonaphthalèn-1-yl)amino)(2-nitrophényl)méthyl)phosphonate (α -APD2)	46
II.3. Mécanismes réactionnels	47
II.4. Caractérisation des produits synthétisés	50
II.4.1. Mesure du point de fusion des molécules synthétisées	50
II.4.2. Spectrophotométrie UV - Vis	51
II.4.3. Spectroscopie infrarouge (IR).....	53
II.4.4. Résonance Magnétique Nucléaire (RMN).....	57
II.4.4.1. RMN ^1H	58
II.4.4.2. RMN ^{13}C	60
II.4.4.3. RMN ^{31}P	63
II.5. Conclusion	64
Références	65

Chapitre III. PROPRIETES INHIBITRICES DE CORROSION

III.1. Introduction	66
III.2. Matériaux et méthodes	66
III.3. Les testes gravimétriques	66
III.3.1. Principe et mode opératoire	66
III.3.2. Effet de la concentration	67

III.3.3. Isotherme d'adsorption et paramètres thermodynamiques	69
III.4. Les mesures électrochimiques	71
III.4.1. Montage électrochimique et conditions opératoires	71
III.4.2. Relations utilisées pour calculer l'efficacité inhibitrice	72
III.4.3. Les courbes de polarisation potentiodynamiques	72
III.4.4. Les impédances électrochimiques	76
III.5. La microscopie à force atomique (AFM)	79
III.6. Les calculs de la chimie quantique	81
III.6.1. Détails computationnels	81
III.6.2. Paramètres de la chimie quantique des inhibiteurs étudiés	81
III.6.2.1. L'orbitale moléculaire frontière HOMO	83
III.6.2.2. L'orbitale moléculaire frontière LUMO	84
III.6.2.3. Différence d'énergie entre LUMO et HOMO (ΔE_{gap})	85
III.6.2.4. Distribution de la densité électronique totale	86
III.6.2.5. Potentiel électrostatique moléculaire (MEP)	86
III.6.2.6. Contours du potentiel électrostatique (ESP)	87
III.6.2.7. Moment dipolaire (μ)	88
III.6.2.8. Dureté globale (η) et mollesse (σ)	89
III.6.2.9. Nombre d'électrons transférés (ΔN)	90
III.6.2.10. Charges de Mullikan	91
III.7. Les simulations de la dynamique moléculaire	92
III.7.1. Détails, conditions et données utilisés dans la simulation	93
III.7.2. Configurations d'adsorption et énergies obtenues	93
III.8. Conclusion	95
Références	96

Chapitre IV. APPLICATIONS BIOLOGIQUES

IV.1. Evaluation de l'activité antioxydante des molécules synthétisées.....	100
IV.1.1. Méthode DPPH	100
IV.1.1.1. Principe de la méthode	100
IV.1.1.2. Mode opératoire	101
IV.1.1.3. Effet de la concentration sur le pourcentage d'inhibition ($I\% = f(C)$).....	102
IV.1.1.4. La détermination des valeurs de l'IC ₅₀ des molécules étudiées.....	103
IV.1.2. Pouvoir réducteur du fer ferrique (FRAP)	106
IV.1.2.1. Principe de la méthode	106
IV.1.2.2. Mode opératoire	106
IV.1.2.3. Effet de la concentration	106
IV.1.2.4. Détermination de la valeur de l'EC ₅₀ des molécules étudiées	107
IV.2. Corrélation entre structure moléculaire et l'activité antioxydante	109
IV.2.1. Corrélation IC ₅₀ - Structure moléculaire	109
IV.2.2. Corrélation Abs et EC ₅₀ - Structure moléculaire des molécules synthétisées	110
IV.3. Conclusion.....	112
Références	113
CONCLUSION GÉNÉRALE.....	114

LISTE DES FIGURES

Figure I.1 : La structure chimique des phosphonates	06
Figure I.2 : Structures des acides α -aminophosphoniques et des acides aminés	07
Figure I.3: Structure des Bisphosphonates	07
Figure I.4: Les nucléosides phosphonates	07
Figure I.5: Structure des α -hydroxyphosphonates	08
Figure I.6 : Structures chimiques des alkyles-phosphonates et des aryles-phosphonates	08
Figure I.7 : Structure générale des polyphosphonates	08
Figure I.8 : Réaction de Michaelis-Arbuzov	09
Figure I.9 : Le mécanisme réactionnel expliquant la réaction de Michaelis-Arbuzov	09
Figure I.10 : La réaction de synthèse de la famille des acides phosphoniques à base de phénol	10
Figure I.11 : La réaction de synthèse des tétraéthyl alkylènediphosphonates de Griffith et al	10
Figure I.12 : Synthèse d'arylphosphonates selon la réaction de Michaelis-Arbuzov catalysée par le CuI	11
Figure I.13 : La réaction de synthèse des dérivés étudiés par Rao et al en utilisant le $CeCl_3 \cdot 7H_2O-SiO_2$ comme catalyseur	11
Figure I.14 : La réaction de synthèse du diéthylbenzylphosphonate contrôlé par l'UF-RMN en temps réel	12
Figure I.15 : Les réactions d'Abramov et Pudovik	13
Figure I.16: Schéma réactionnel de synthèse des α -hydroxyphosphonates et des α -acétyloxyphosphonates étudiés par Pokalwar et al	13
Figure I.17 : L'utilisation des radiations ultrasons pour activer la réaction de synthèse des α -hydroxyphosphonates et des α -aminophosphonates	14
Figure I.18 : Schéma réactionnel utilisé par Ramanarivo et al pour synthétiser les α -hydroxyphosphonates	14
Figure I.19 : Le schéma réactionnel de synthèse du DHPMP	14

Figure I.20 : Le schéma réactionnel de Kabachnik-Fields	15
Figure I.21 : Le mécanisme réactionnel de la réaction de Kabachnik-Fields	15
Figure I.22 : Synthèse des acides α -aminophosphoniques par addition des dialkylephosphites à des imines	16
Figure I.23 : Synthèse de l'acide aminométhanephosphonique.....	17
Figure I.24 : Acides α -aminophosphoniques synthétisés par <i>Iveson</i> et al selon la méthode de Moedritzer-Irani	17
Figure I.25 : Schéma réactionnel de synthèse des monoesters alkyles d'acides aminophosphoniques N-substitués	18
Figure I.26 : Synthèse des α -aminophosphonates en utilisant la réaction de Kabachnik-Fields catalysé par $AlCl_3$	18
Figure I.27 : Synthèse des composés étudiés par Kraicheva et al en utilisant la réaction de Kabachnik-Fields catalysé par l'alcoxyde de sodium (NaOR)	19
Figure I.28 : Synthèse des α -aminophosphonates en présence du $CeCl_3 \cdot 7H_2O$	20
Figure I.29 : Les acides α -aminophosphoniques synthétisés par Hellal et al	21
Figure I.30 : La nouvelle stratégie de synthèse des esters α -aminophosphonates en utilisant les acides naturels comme catalyseurs	21
Figure I.31 : Les structures chimiques des inhibiteurs ATMP et HMDTMP	22
Figure I.32 : Les inhibiteurs étudiés par Verma et al	23
Figure I.33 : Structure de l'acide Bipéridine-1-yl phosphonique (PPA)	23
Figure I.34 : Structure de l'acide polyéthylèneimineméthylène phosphonique	24
Figure I.35 : Les inhibiteurs étudiés par To et al	24
Figure I.36 : Les inhibiteurs DMMP et DPMP étudiés par Yadav et al	25
Figure I.37 : Schéma réactionnel de synthèse de l'inhibiteur étudié par Chafai et al	25
Figure I.38 : Structures moléculaires des inhibiteurs étudiés par Gupta et al	26
Figure I.39 : Réaction de synthèse des α -aminophosphonates étudiés par Chinnam et al ...	27
Figure I.40 : Structures chimiques des bisphosphonates utilisés dans le traitement de l'ostéoporose	29

Figure I.41 : L'acide alendronique (Fosamax[®])	29
Figure I.42 : L'acide [(2R,3S)-3-méthylloxiran-2-yl]phosphonique (Fosfocine[®])	29
Figure I.43 : Le (S)-1-(3-hydroxy-2-phosphonylméthoxypropyl) cytosine (cidofovir, Vistide[®] et HPMPC)	30
Figure I.44 : L'Adefovir dipivoxil (Hepsera[®])	30
Figure I.45 : Les médicaments utilisés pour soigner les infections du VIH (SIDA)	31
Figure I.46 : Structures chimiques des ligands étudiés par Möller et al	34
Figure I.47 : Les antitartres étudiés par Lo Re et Gill	34
Figure II.1 : Séquence réactionnelle de préparation de l'imine (E)-N, N-diméthyl-4-((phénylimino)méthyl) aniline (E-NDPIMA)	44
Figure II.2 : Séquence réactionnelle de synthèse de l'ester diéthyle(4-(diméthylamino)phényl)(phénylamino)méthylphosphonate (α-APD1)	45
Figure II.3 : Séquence réactionnelle de préparation de l'imine (E)-8-((2-nitrobenzylidene)amino)naphthalen-1-amine (E-NBANA)	46
Figure II.4 : Séquence réactionnelle de synthèse de l'ester α -aminophosphonate α-APD2 ..	47
Figure II.5 : Mécanisme réactionnel proposé pour la synthèse du composé E-NDPIMA	47
Figure II.6 : Mécanisme réactionnel proposé pour la synthèse du composé α-APD1	48
Figure II.7 : Mécanisme réactionnel proposé pour la synthèse du composé E-NBANA	48
Figure II.8 : Mécanisme réactionnel proposé pour la synthèse du composé α-APD2	49
Figure II.9 : Spectres UV-vis de l'aniline, du DMABA , d' E-NDPIMA et du α-APD1 enregistré en milieu méthanol	51
Figure II.10 : Spectres UV-vis du DAN , du NBA , d' E-NBANA et du α-APD2 enregistré en milieu méthanol	52
Figure II.11 : Spectres IR caractéristique des produits de départ (aniline, DMAPA)	53
Figure II.12 : Spectres IR caractéristique des produits synthétisés (α-APD1 , E-NDPIMA)	54
Figure II.13 : Spectres IR caractéristique des produits de départ (DAN , NBA)	55
Figure II.14 : Spectres IR des produits des produits synthétisés (α-APD2 , E-NBANA).....	56
Figure II.15 : Spectre RMN ¹ H caractéristique de la molécule E-NDPIMA	58

Figure II.16: Spectre RMN ^1H caractéristique de la molécule α -APD1.....	59
Figure II.17 : Spectre RMN ^1H caractéristique de la molécule E-NBANA	59
Figure II.18 : Spectre RMN ^1H caractéristique à α -APD2	60
Figure II.19: Spectre RMN ^{13}C caractéristique d'E-NDPIMA	61
Figure II.20: Spectre RMN ^{13}C caractéristique du α -APD1	61
Figure II.21: Spectre RMN ^{13}C caractéristique de la molécule E-NBANA	62
Figure II.22: Spectre RMN ^{13}C caractéristique de la molécule du α -APD2	63
Figure II.23: Spectre RMN ^{31}P caractéristique de la molécule du α -APD1	63
Figure II.24: Spectre RMN ^{31}P caractéristique de la molécule du α -APD2	64
Figure III.1 : Détermination gravimétrique de la vitesse et l'efficacité inhibitrice de corrosion des molécules synthétisées en milieu H_2SO_4 0.5M et à 25°C	68
Figure III.2: Isotherme d'adsorption de Langmuir des inhibiteurs étudiés sur la surface de l'acier au carbone XC48 en milieu H_2SO_4 0.5M et à 25°C obtenus par l'étude gravimétriques.....	70
Figure III.3 : Courbes de polarisation potentiodynamique de l'acier au carbone XC48 en milieu H_2SO_4 0.5M en absence et en présence de l'inhibiteur α -APD2 à différentes concentrations et à 25°C	73
Figure III.4 : Courbes de polarisation potentiodynamique de l'acier au carbone XC48 en milieu H_2SO_4 0.5M en absence et en présence de l'inhibiteur α -APD1 à différentes concentrations et à 25°C	73
Figure III.5 : Courbes de polarisation potentiodynamique de l'acier au carbone XC48 en milieu H_2SO_4 0.5M en absence et en présence de l'inhibiteur E-NBANA à différentes concentrations et à 25°C	74
Figure III.6 : Courbes de polarisation potentiodynamique de l'acier au carbone XC48 en milieu H_2SO_4 0.5M en absence et en présence de l'inhibiteur E-NDPMA à différentes concentrations et à 25°C	74
Figure III.7 : Diagrammes de Nyquist de l'acier au carbone XC48 dans H_2SO_4 0.5M contenant différentes concentrations de l'inhibiteur α -APD2 et à 25°C	76
Figure III.8 : Diagrammes de Nyquist de l'acier au carbone XC48 dans H_2SO_4 0.5M contenant différentes concentrations de l'inhibiteur α -APD1 et à 25°C	76

Figure III.9 : Diagrammes de Nyquist de l'acier au carbone XC48 dans H ₂ SO ₄ 0.5M contenant différentes concentrations de l'inhibiteur E-NBANA et à 25°C	77
Figure III.10 : Diagrammes de Nyquist de l'acier au carbone XC48 dans H ₂ SO ₄ 0.5M contenant différentes concentrations de l'inhibiteur E-NDPIMA et à 25°C	77
Figure III.11: Circuit électrique équivalent utilisé pour modéliser l'interface métal/solution	78
Figure III.12: Images AFM de la surface de l'acier au carbone XC48 avant et après 24 h d'immersion dans H ₂ SO ₄ 0.5M en absence et en présence de 10 ⁻³ M des inhibiteurs étudiés.	80
Figure III.13: Structures moléculaires optimisées des inhibiteurs étudiés	82
Figure III.14: Orbitales moléculaires HOMO des inhibiteurs étudiés	83
Figure III.15: Les énergies E_{HOMO} calculées pour les inhibiteurs étudiés	84
Figure III.16: Orbitales moléculaires LUMO des inhibiteurs étudiés	84
Figure III.17: L'énergie E_{LUMO} calculées pour les inhibiteurs étudiés	85
Figure III.18: Les valeurs de ΔE_{gap} calculées des inhibiteurs étudiés	85
Figure III.19: Distribution de la densité électronique totale des inhibiteurs étudiés	86
Figure III.20: Cartographies du potentiel électrostatique moléculaire (MEP) des inhibiteurs étudiés	87
Figure III.21: Les contours du potentiel électrostatique des inhibiteurs étudiés	88
Figure III.22: Histogramme des valeurs des moments dipolaires calculés pour les inhibiteurs étudiés	89
Figure III.23: Valeurs de la dureté (η) et de la mollesse (σ) calculées pour les inhibiteurs étudiés	90
Figure III.24 : Histogramme des valeurs de ΔN obtenues pour les inhibiteurs étudiés	91
Figure III.25: Les configurations finales des molécules inhibitrices adsorbées sur la surface de Fe (100): (a) α -APD1, (b) E-NDPIMA, (c) α -APD2 et (d) E-NBANA	94
Figure IV.1 : Réaction du DPPH [•] avec un antioxydant	101
Figure IV.2 : Variation du pourcentage d'inhibition du DPPH [•] en fonction de la concentration du standard BHT et du BHA	102
Figure IV.3 : Pouvoir anti-radicalaire d'E-NDPIMA et de α -APD1 obtenu par le test DPPH103	

Figure IV.4 : Evaluation du pourcentage d'inhibition du DPPH' en fonction de la concentration d'E-NBANA et α -APD2	103
Figure IV.5 : Droites de régression linéaires utilisées pour déterminer les valeurs de l'IC ₅₀ de BHA et BHT	104
Figure IV.6 : Droites de régression linéaires utilisées pour déterminer les valeurs de l'IC ₅₀ d'E-NBANA et α -APD2	104
Figure IV.7 : Droites de régression linéaires utilisées pour déterminer les valeurs de l'IC ₅₀ d'E-NDPIMA et α -APD1	104
Figure IV.8 : Histogramme des valeurs de l'IC ₅₀ des molécules étudiées et des standards.	105
Figure IV.9 : Pouvoir réducteur des molécules synthétisées et des standards	107
Figure IV.10 : Droites de régression linaires utilisés pour déterminer les valeurs de l'EC ₅₀	108
Figure IV.11 : Pouvoir réducteur des ions ferriques exprimé en EC ₅₀ des molécules étudiées	109
Figure IV.12 : Corrélation entre IC ₅₀ et structures moléculaires des molécules étudiées ..	110
Figure IV.13 : Corrélation entre Abs _{max} et structures moléculaires des molécules synthétisées	111
Figure IV.14 : Corrélation entre l'EC ₅₀ et les structures moléculaires des molécules synthétisées	111

LISTE DES TABLEAUX

Tableau I.1 : Quelques médicaments à base des bisphosphonates	28
Tableau II.1: Points de fusions des produits de départ et des produits synthétisés	50
Tableau II.2 : Fréquences vibrationnelles des groupements fonctionnels caractéristiques de l'E-NDPIMA, α -APD1, E-NBANA et α -APD2	57
Tableau III.1: Paramètres caractéristiques des propriétés inhibitrices de corrosion établit en milieu H_2SO_4 0.5M, en présence et en absence de différentes concentrations des molécules étudiées et à 25°C	69
Tableau III.2: Les principaux parametres caractéristique de la corrosion de l'acier au carbone XC48 en absence et en présence de différentes concentrations en inhibiteurs exploités en milieu H_2SO_4 0.5M et à 25°C	75
Tableau III.3: Les paramètres obtenus par les mesures des impédances électrochimiques de la corrosion de l'acier au carbone XC48 en solution H_2SO_4 0.5M en absence et présence de différents concentrations des inhibiteurs étudiés et à 25°C	78
Tableau III.4 : Les valeurs de la rugosité obtenues par AFM de la surface de l'acier au carbone XC48 en milieu H_2SO_4 0.5M en absence et en présence des inhibiteurs étudiés à une concentration de 10^{-3} M et à 25°C	79
Tableau III.5: Paramètres de chimie quantique obtenus pour les inhibiteurs étudiés	82
Tableau III.6: Charges de Mullikan atomiques obtenus pour les inhibiteurs étudiés.	92
Tableau III.7: Les énergies d'interaction et de liaison calculées entre les inhibiteurs étudiés et la surface de Fe (100)	95
Tableau IV.1: Valeurs de l'IC ₅₀ des molécules synthétisées et des standards	105

LISTE DES ABREVIATIONS

A_c : Absorbance du contrôle.

A_{corr}^0 : La vitesse de corrosion en absence d'inhibiteur.

A_{corr} : La vitesse de corrosion en présence d'inhibiteur.

AFM : Microscopie à force atomique

Ar : Aromatique

A_t : Absorbance du test - Absorbance du blanc du test.

BHA : Hydroxyanisol butylé.

BHT : Butylhydroxytoluène.

CCM : Chromatographie sur couche mince

$CDCl_3$: Chloroforme deutéré

d : Doublet

DAN : 1,8-diamino-naphtalène

DFT : Théorie de densité fonctionnelle

DMABA : 4-(diméthylamino) benzaldéhyde

DMSO- d_6 : Diméthylsulfoxyde deutéré

DPPH : 2,2-diphényl-2-picryl-hydrazyle.

EC_{50} : Concentration effective à laquelle l'absorbance de 0.5.

E_{corr} : Potentiel de corrosion.

ECS : Electrode au calomel saturé.

EDX : Rayons X à dispersion d'énergie

EIS: Spectroscopie de l'impédance électrochimique.

E_{HOMO} : Energie de la plus haute orbitale moléculaire occupée.

E_{LUMO} : Energie de la plus basse orbitale moléculaire inoccupée.

E-NDPIMA: (E)-N, N-diméthyl-4-((phénylimino)méthyl) aniline

E-NBANA: (E)-8-((2-nitrobenzylidene)amino)naphthalen-1-amine

α -APD1: diéthyle(4 (diméthylamino)phényl)(phénylamino)méthyl)phosphonate

α -APD2 : diéthyl(((8-aminonaphthalèn-1-yl)amino)(2-nitrophényl)méthyl)phosphonate

J : Constante de couplage

Hz : Hertz

I%: Pourcentage d'inhibition.

IC₅₀: Concentration d'un antioxydant nécessaire pour neutraliser 50% du radical libre DPPH.

IR: Infrarouge

K_{ads} : Constante d'équilibre d'adsorption.

m : Multiplier

MDS : Les simulations de la dynamique moléculaire.

MEB : Microscopie électronique à balayage

MEP : Potentiel électrostatique moléculaire.

MHz : Milli Hertz

Na@FAP: Fluorapatite modifiée au sodium

NBA: 2-nitro-benzaldéhyde

nm : Nanomètre

ppm : Partie par million

R² : Coefficient de corrélation moyen.

RMN ¹H : Résonance magnétique nucléaire

RMN ¹³C : Résonance magnétique nucléaire

RMN ³¹P : Résonance magnétique nucléaire

s : Singulier

S : Surface de la pièce métallique.

t : Temps d'immersion.

t : Triplet

TCA : Acide trichloracétique.

T_f : Point de fusion

TMSCl : Chloro(triméthyl)silane

UV-vis : Ultraviolet visible

VIH : Virus de l'immunodéficience humaine

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

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

$^{\circ}\text{C}$: Degré Celsius

λ_{max} : Longueurs d'onde

$\bar{\nu}$: Nombre d'onde

δ : Déplacement chimique

ΔW : La perte de masse.

η_w (%) : Efficacité inhibitrice obtenue par gravimétrie.

θ : Le taux de recouvrement.

$\Delta G_{\text{ads}}^{\circ}$: Energie libre standard d'adsorption.

η_p (%) : Efficacité inhibitrice obtenue par courbes de polarisation.

η_R (%) : Efficacité inhibitrice obtenue par spectroscopie d'impédances électrochimiques.

β_a et β_c : Pentas des droites de Tafel anodiques et cathodiques, respectivement.

i_{corr} : Densité de courant de corrosion.

ΔE_{gap} : Gap énergétique.

η : Dureté globale.

σ : mollesse globale.

χ : Electronégativité absolue.

ω : Indice global d'électrophilicité.

ΔN : Fraction d'électrons transférés.

E_T : Energie totale.

μ : Moment dipolaire.

INTRODUCTION
GENERALE

Introduction Générale

Les composés organophosphorés de type phosphonates, sont des matériaux multidisciplinaires qui recouvrent un large domaine d'applications dans les différents secteurs industriels en raison de leurs propriétés physico-chimiques et de leurs structures flexibles et riches en hétéroatomes [1 - 3].

La corrosion des métaux est l'un des problèmes majeurs qui cause des dégâts économiques et environnementaux inacceptables, ce problème ne dérange pas seulement les industriels, mais ils soulèvent aussi les préoccupations de toute la communauté humaine, ce qui a demandé de déployer des efforts concertés pour inciter les chercheurs à redoubler d'efforts pour apporter des solutions efficaces à ce fléau grave.

Le développement de nouvelles générations d'inhibiteurs écologiques synthétisés à base des phosphonates, en particulier la catégorie des α -aminophosphonates est l'une des solutions avantageées par un grand nombre de chercheurs [4 - 8]. Le mode de protection des métaux contre la corrosion par les phosphonates consiste à inhiber les réactions d'oxydation effectuées en surfaces métalliques, en formant une couche protectrice des molécules adsorbées [9].

Les dérivés α -aminophosphonates trouvent également des applications importantes dans le domaine de la complexation des métaux, où ils sont largement utilisés dans la complexation des métaux de transition [10], les métaux alcalins et alcalinoterreux [11] et les métaux lourds ainsi que dans les domaines de traitement des eaux et de la protection de l'environnement [12].

Les applications des dérivés α -aminophosphonates dans l'inhibition de la corrosion et de la complexation peut être expliquées par la présence des hétéroatomes N, O, P et des noyaux aromatiques dans leurs structures moléculaires, ce qui augmente leur affinité à former des complexes métalliques et des couches protectrices sur les surfaces métalliques et par conséquent améliore leurs efficacités inhibitrices de corrosion.

Les catégories α -aminophosphonates et bis-phosphonates sont également utilisés en biologie [13 - 16] et en médecine [17], il existe actuellement un grand nombre de médicaments synthétisés à base des phosphonates et utilisés dans le traitement de différentes maladies chroniques comme le cancer et le SIDA [18, 19]. Parmi ces médicaments on cite a

titre d'exemple le Viread[®] ou le Viread[®] combiné avec le Truvada[®] ou avec le Atripla[™] [20, 21].

A cause de l'importance primordiale des phosphonates, plusieurs méthodes et procédures de synthèse de ces molécules ont été découvertes et développées [22 - 25]. La principale voie de synthèse des α -aminophosphonates reste l'Hydrophosphonylation d'imines, celle-ci est réalisée par l'une des deux voies: la réaction de Kabachnik-Fields, qui combine la formation d'imine in situ par condensation d'une amine avec un aldéhyde ou une cétone, avec l'étape d'Hydrophosphonylation ou par la réaction de Pudovik [26, 27]. Dans la plupart des cas, les réactions mises en jeu pour la synthèse des α -aminophosphonates sont réalisées en présence d'un catalyseur [28 - 30].

L'objectif de ce travail est la synthèse de nouvelles molécules α -aminophosphonates et la mise en évidence de leurs efficacités inhibitrices de corrosion de l'acier au carbone XC48 et d'évaluer leurs activités antioxydantes.

Pour ce faire nous avons synthétisé deux catégories de molécules, deux imines appartenant à la famille de base de Schiff, ensuite nous avons phosphonylé les molécules obtenues par le diéthylephosphites, ce qui a conduit à l'obtention de deux nouvelles phosphonates. Les molécules obtenues ont été évaluées en tant qu'inhibiteurs de corrosion et en tant qu'antioxydants.

Nous avons présenté les résultats obtenus en quatre chapitres.

Le chapitre I, révèle une synthèse bibliographique sur les phosphonates, notamment la catégorie des α -aminophosphonates et leurs applications.

Le chapitre II a été consacré à la synthèse et à la caractérisation physico-chimique et structurale des molécules visées par le plan de travail de cette thèse.

Dans le chapitre III, nous avons présenté les résultats de l'étude de l'effet inhibiteur de corrosion de l'acier au carbone XC48 par les molécules synthétisées.

Les résultats de l'étude biologique portés sur l'évaluation de l'activité antioxydante par les méthodes DPPH et FRAP sont exposés dans le chapitre IV.

Le manuscrit de cette thèse est encadré par une introduction et une conclusion générale sur les résultats obtenus et les perspectives proposées.

Références:

- [1] B. Nowack, The behavior of phosphonates in wastewater treatment plants of Switzerland, *Water Research* 32 (1998) 1271–1279.
- [2] B. Boduszek, Synthesis and biological activity of heterocyclic aminophosphonates, *Phosphorus* 146 (1999) 433 - 436.
- [3] M. Salasi, T. Shahrabi, E. Roayaei, M. Alifkhazraei, The electrochemical behaviour of environment-friendly inhibitors of silicate and phosphonate in corrosion control of carbon steel in soft water media, *Mater Chem Phys* 104 (2007) 183–190.
- [4] S. Ramesh, S. Rajeswari, S. Maruthamuthu, Corrosion inhibition of copper by new triazole phosphonate derivatives, *Appl Surf Sci* 229 (2004) 214–225.
- [5] N. Chafai, S. Chafaa, K. Benbougerra, D. Daoud, A. Hellal, M. Mehri, Synthesis, characterization and the inhibition activity of a new α -aminophosphonic derivative on the corrosion of XC48 carbon steel in 0.5 M H₂SO₄: Experimental and theoretical studies, *J Taiwan Inst Chem E* 70 (2017) 331–344.
- [6] H. Amar, J. Benzakour, A. Derja, D. Villemin, B. Moreau, T. Braisaz, Piperidin-1-yl-phosphonic acid and (4-phosphono-piperazin-1-yl) phosphonic acid: a new class of iron corrosion inhibitors in sodium chloride 3% media, *Appl Surf Sci* 252 (2006) 6162–6172.
- [7] M. Yadav, D. Sharma, S. Kumar, S. Kumar, I. Bahadur, E.E. Ebenso, Electrochemical and theoretical studies on amino phosphonates as efficient corrosion inhibitor for N80 steel in hydrochloric acid solution, *Int. J. Electrochem. Sci.* 9 (2014) 6580 - 6593.
- [8] M. Prabakaran, K. Vadivu, S. Ramesh, V. Periasamy, Corrosion protection of mild steel by a new phosphonate inhibitor system in aqueous solution, *Egyptian Journal of Petroleum* 23 (2014) 367–377.
- [9] X.H. To, N. Pebere, N. Pelaprat, B. Boutevin, Y. Hervaud, A corrosion-protective film formed on a carbon steel by an organic phosphonate, *Corros. Sci.* 39 (1997) 1925–1934.
- [10] M.K. Mao, J.E. Franz, A facile general synthesis of thiocarboxylate S-esters of glyphosate and its derivatives, *Synthesis* 11 (1991) 920–922.
- [11] F. Fredoueil, M. Evain, D. Massiot, M. Bujoli-Doeuff, P. Janvier, A. Clearfield, B. Bujoli, Synthesis and characterization of two new cadmium phosphonocarboxylates

$\text{Cd}_2(\text{OH})(\text{O}_3\text{PC}_2\text{H}_4\text{CO}_2)$ and $\text{Cd}_3(\text{O}_3\text{PC}_2\text{H}_4\text{CO}_2)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, *J. Chem. Soc., Dalton Trans* 3 (2002) 1508–1512.

[12] J.G. Mao, Z.K. Wang, A. Clearfield, Synthesis, characterization, and crystal structures of two divalent metal diphosphonates with a layered and a 3d network structure, *Inorg. Chem* 41 (2002) 2334–2340.

[13] T. Kiss, I. Lazar, V.P. Kukhar, H. R. Hudson, *Aminophosphonic and aminophosphinic acids chemistry and biological activity*, John Wiley & Sons Ltd., 2000.

[14] G.S. Reddy, K.U.M. Rao, C.S. Sundar, S.S. Sudha, B. Haritha, S. Swapna, C.S. Reddy, Neat synthesis and antioxidant activity of α -aminophosphonate, *Arabian Journal of Chemistry* 7 (2014) 833–838.

[15] Y. Qin, R. Xing, S. Liu, H. Yu, K. Li, L. Hu, P. Li, Synthesis and antifungal properties of (4-tolyloxy)-pyrimidyl- α -aminophosphonates chitosane derivatives, *International Journal of Biological Macromolecules* 63 (2014) 83–91.

[16] A. Hellal, S. Chafaa, N. Chafai, Synthesis, antibacterial and antifungal screening of three new of α -aminophosphonic acids, *International Journal of Scientific & Engineering Research* 6 (2015) 1622 - 1627.

[17] J.P. Bilezikian, Efficacy of bisphosphonates in reducing fracture risk in postmenopausal osteoporosis, *Am J Med.* 122 (2009) 14 - 21.

[18] H. Fleisch, Bisphosphonates: a new class of drugs in diseases of bone and calcium metabolism, *Recent Results Cancer Res* 116 (1989) 1–28.

[19] E. De Clercq, Acyclic nucleoside phosphonates: Past, present and future Bridging chemistry to HIV, HBV, HCV, HPV, adeno-, herpes-, and poxvirus infections: The phosphonate bridge, *Biochemical pharmacology* 773 (2007) 911–922.

[20] J. Iwamoto, T. Takeda, Y. Sato, Efficacy and safety of alendronate and risedronate for postmenopausal osteoporosis, *Curr Med Res Opin.* 22 (2006) 919 - 928.

[21] E. De Clercq, T. Sakuma, M. Baba, R. Pauwels, J. Balzarini, I. Rosenberg, A. Holý, Antiviral activity of phosphonylmethoxyalkyl derivatives of purine and pyrimidines, *Antivir Res* 8 (1987) 261–272.

[22] V.P. Kukhar, H.R. Hudson, *Aminophosphonic and aminophosphinic acids*, John Wiley & Sons, Chichester, 2000.

- [23] X.J. Mu, M.Y. Lei, J.P. Zou, W. Zhang, Microwave-assisted solvent-free and catalyst-free Kabachnik–Fields reactions for α -amino phosphonates, *Tetrahedron Lett* 47 (2006) 1125–1127.
- [24] K. Moedritzer, R.R. Irani, Synthesis and properties of mono- and poly-methylene-diphosphonic acids and esters, *J Inorg Nucl Chem* 22 (1961) 297–304.
- [25] A. Hellal, S. Chafaa, N. Chafai, L. Touafri, Synthesis, antibacterial screening and DFT studies of series of α -amino-phosphonates derivatives from aminophénols, *J. Mol. Struct.* 1134 (2017) 217–225.
- [26] E.K. Fields, The synthesis of esters of substituted amino phosphonic acids, *J. Am. Chem. Soc.* 74 (1952) 1528–1531.
- [27] D. Redmore, Chemistry of phosphorous acid: new routes to phosphonic acids and phosphate esters, *J. Org. Chem.* 43 (1978) 992–996.
- [28] A. Hellal, S. Chafaa, N. Chafai, Synthesis, characterization and computational studies of three α -amino-phosphonic acids derivatives from Meta, Ortho and Para aminophenol, *J. Mol. Struct.* 1103 (2016) 110–124.
- [29] K. Moedritzer, R.R. Irani, Direct synthesis of α -aminomethylphosphonic acids. Mannich-Type reactions with orthophosphorous acid, *J. Org. Chem.* 31 (1966) 1603–1607.
- [31] L. Ouksel, S. Chafaa, R. Bourzami, N. Hamdouni, M. Sebais, N. Chafai, Crystal structure, vibrational, spectral investigation, quantum chemical DFT calculations and thermal behavior of Diethyl [hydroxy (phenyl) methyl] phosphonate, *J. Mol. Struct.* 1144 (2017) 389–395.

Chapitre I

ETUDE

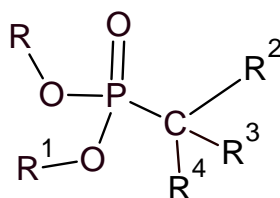
BIBLIOGRAPHIQUE

I.1. Introduction

Dans ce chapitre, des généralités sur les phosphonates seront exposées. En premier temps, nous nous intéresserons à présenter les travaux de la littérature concernant les différentes méthodes et procédures de synthèse des phosphonates et leurs dérivés. Ensuite, les travaux portant sur leurs applications dans les différents domaines.

I.2. Définition

Les phosphonates sont considérés parmi les familles des composés phosphorés les plus importants dans les différents domaines industriels, elles sont caractérisées par la liaison **P - C** et portent le groupement fonctionnel **C - PO(OR)(OR¹)** (Figure I.1).



R, R¹, R², R³, R⁴ : H, alkyle ou aryl.

Figure I.1 : La structure chimique des phosphonates.

I.3. Les dérivées des phosphonates

Les phosphonates sont généralement subdivisées en six grandes classes :

I.3.1. Les α -aminophosphonates

Les composés α -aminophosphonates constituent une famille spécifique de phosphonates largement diffusés, elles participent à de nombreux processus biologiques importants, la présence de l'atome d'azote dans les α -aminophosphonates augmente leur pouvoir chélatant vis-à-vis les métaux et la stabilité des complexes formés.

Parmi cette catégorie d'aminophosphonates les acides α -aminophosphoniques sont les membres les plus importants en raison de leurs structures analogues à celles des acides aminés (Figure I.2) dans laquelle le groupe carboxylique **-COOH** est remplacé par l'acide phosphonique **-P(O)(OH)₂**:

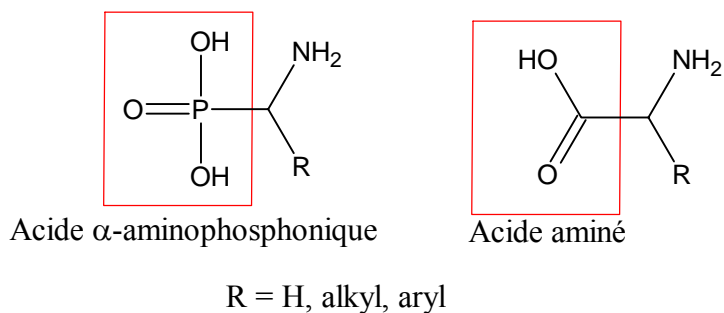


Figure I.2 : Structures des acides α -aminophosphoniques et des acides aminés.

I.3.2. Les bisphosphonates

Les bisphosphonates sont des dérivés organophosphorés caractérisés par un squelette structurel P - C - P, leur structure générale est présentée comme suite (Figure I.3) :

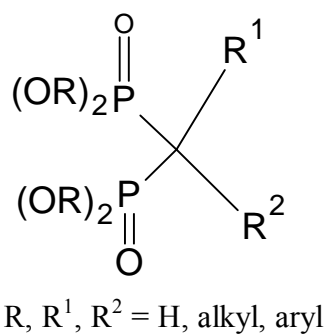


Figure I.3: Structure des Bisphosphonates.

I.3.3. Les nucléosides phosphonates

Les nucléosides phosphonates présentent des structures moléculaires analogues aux celles des nucléosides naturels et des acides nucléiques (Figure I.4).

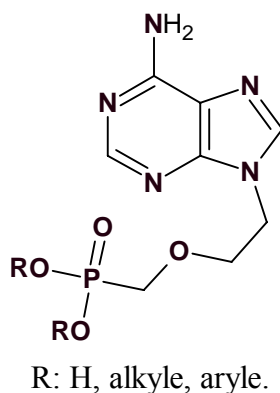


Figure I.4: Les nucléosides phosphonates.

I.3.4. Les α -hydroxyphosphonates

Dans cette famille d'organophosphonates l'atome α -carbone lié au phosphore porte un groupement hydroxyle (- OH) (Figure I.5).

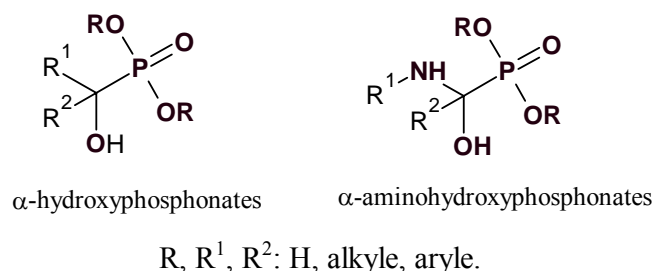


Figure I.5: Structure des α -hydroxyphosphonates.

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

Sont des dérivés organophosphorés où le groupement phosphonates est lié à un radicale alkyle ou aryle (Figure I.6).

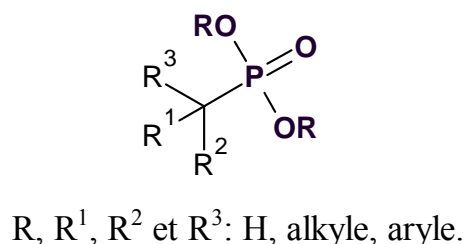
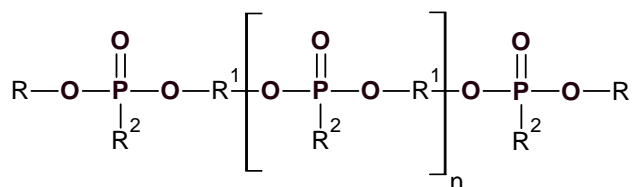


Figure I.6 : Structures chimiques des alkyles-phosphonates et des aryles-phosphonates.

I.3.6. Les polyphosphonates

Cette catégorie des macromolécules organophosphorées est caractérisée par la répétition d'un ou plusieurs types de motifs monomères qui portent un ou plusieurs groupements phosphoniques (Figure I.7).



R¹: alkylène, arylène.

R, R²: H, alkyle, aryle.

Figure I.7 : Structure générale des polyphosphonates.

I.4. Synthèse des phosphonates

A ce jour, l'importance des phosphonates encourage de nombreux chercheurs à découvrir de nouvelles méthodes de synthèse de ces composés. Dans ce contexte plusieurs voies et procédures de préparation des phosphonates et de leurs dérivés ont été développées et décrites dans la littérature. On cite quelques uns :

I.4.1. Réaction de Michaelis-Arbuzov

Cette réaction est découverte en premier fois en 1898 par **Michaelis** et développée en 1906 par **Arbuzov** [1,2], c'est l'une des réactions les plus employées dans la préparation des esters de phosphonates. Elle consiste à faire réagir un trialkylephosphite avec un halogénure d'alkyle (Figure I.8).

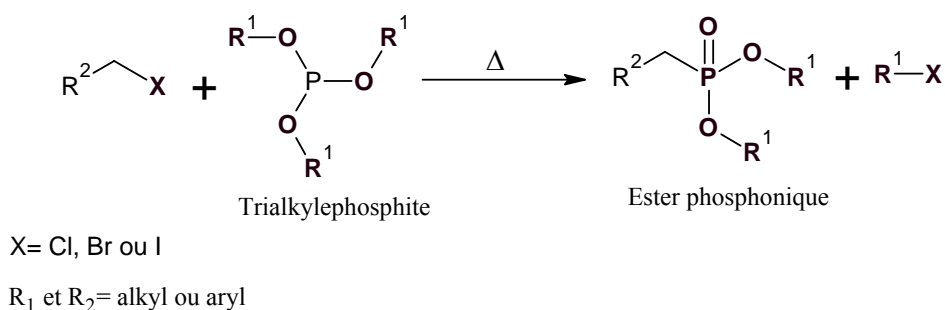


Figure I.8 : Réaction de Michaelis-Arbuzov.

Le mécanisme réactionnel de cette réaction est basé sur la substitution nucléophile (SN2), où le doublet non liant du trialkylephosphite attaque l'halogénure d'alkyle pour former l'intermédiaire trialkoxyphosphonium. Ensuite, à chaud l'un des groupes alkoxy est attaqué par l'halogénure libéré pour former le phosphonate désiré et un halogénure d'alkyle. Ce mécanisme est illustré par la Figure I.9.

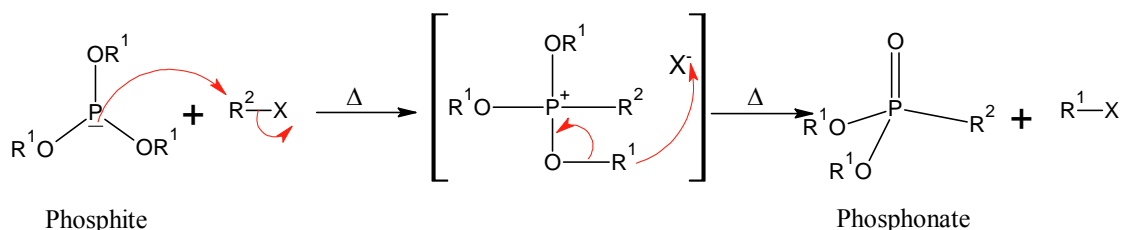


Figure I.9 : Le mécanisme réactionnel expliquant la réaction de Michaelis-Arbuzov.

Plusieurs travaux ont été publiés impliquant cette réaction afin de préparer une large gamme de phosphonates. Ci-après, on présente quelques uns :

En 1957, **Jacobson** et *al* ont synthétisé l'ester β -kétophosphonate en réagissant le α -iodoacétone avec le triéthylephosphite [3]. Six ans après, **Ford-Moore** et **Perry** ont préparé le diisopropyleméthyl phosphonate par une réaction entre l'iodure de méthyle et le triisopropyle phosphite [4].

Chafaa et *al* ont synthétisé une nouvelle classe d'acides phosphoniques dérivées de phénol en se basant sur la réaction de Michaelis-Arbuzov (Figure I.10). La réaction de synthèse suivi pour obtenir les composés ciblés consiste en première étape de réagir une série des dérivés phénoliques avec le triméthyle phosphite. En deuxième étape, les esters phosphoniques obtenus ont été hydrolysés en présence de l'eau à 80°C [5].

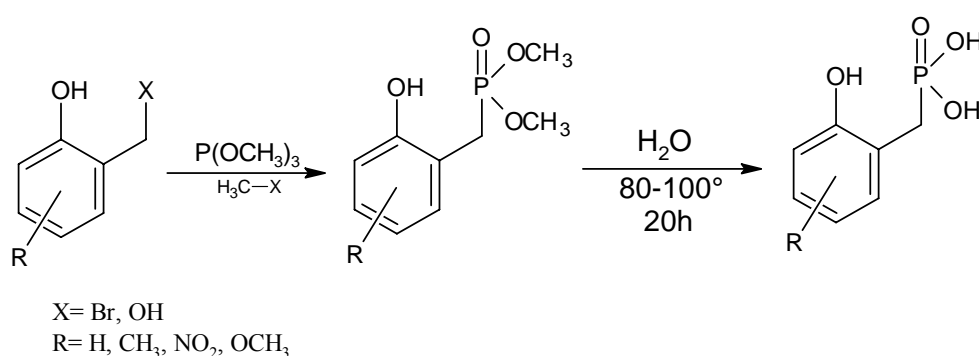


Figure I.10 : La réaction de synthèse de la famille des acides phosphoniques à base du phénol.

Griffith et *al* ont réalisé une synthèse de haut rendement des tétraéthyl alkylènediphosphonates en employant la réaction de Michaelis-Arbuzov (Figure I.11). Ils ont établi des conditions opératoires optimisées sur cette réaction pour la synthèse d'une large série d'alkylènediphosphonates [6].

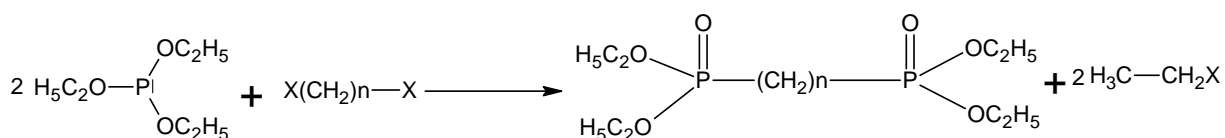


Figure I.11 : La réaction de synthèse des tétraéthyl alkylènediphosphonates de **Griffith** et *al*.

Diverses séries d'esters d'alkylphosphonates et d'arylphosphonates ont été préparées par **Kiddle** et *al* en utilisant un four à micro-ondes domestique. Les résultats obtenus indiquent que la réaction de Michaelis-Arbuzov est améliorée après l'utilisation de la micro-onde et ceci traduit par une accélération remarquable de la vitesse de la réaction sous irradiation micro-onde ce qui permet de faciliter la synthèse des alkyles et des arylphosphonates [7].

Ballester et *al* ont rapporté la réaction de Michaelis-Arbuzov avec un nouveau système catalytique, où ils ont utilisé l'iodure de cuivre (CuI) comme catalyseur pour améliorer le rendement de la réaction de synthèse des arylphosphonates (Figure I.12). Cette procédure est une alternative intéressante à l'utilisation de métaux de transition coûteux et toxiques (nickel, palladium) traditionnellement utilisés comme catalyseurs dans les réactions de Michaelis-Arbuzov. Les auteurs ont choisi de synthétiser cette famille de composés en raison de leur importance respective dans la chimie bio-organique et médicale, de leur applicabilité en tant que retardateurs de flamme et de leur utilisation dans la chimie de coordination et la catalyse [8].

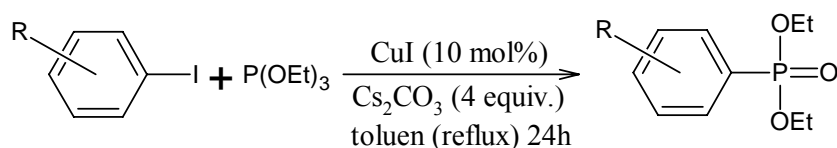


Figure I.12 : Synthèse d'arylphosphonates selon la réaction de Michaelis-Arbuzov catalysée par le CuI.

Une nouvelle procédure de préparation d'arylméthylephosphonates et d'hétéroaryle phosphonates a été développée par **Rao** et *al* en appliquant la réaction de Michaelis-Arbuzov catalysée par un acide de Lewis, notamment le $\text{CeCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$ (Figure I.13). Dans cette étude, les dérivés synthétisés ont été obtenus avec des rendements élevés allant de 85% jusqu'à 94% en présence du catalyseur examiné. Le protocole de synthèse présenté a démontré que le Ce(III) supporté par de la silice est un catalyseur facile à préparer, recyclable et catalyse la formation des liaisons C-P avec des rendements élevés et à un temps de réaction minimal [9].

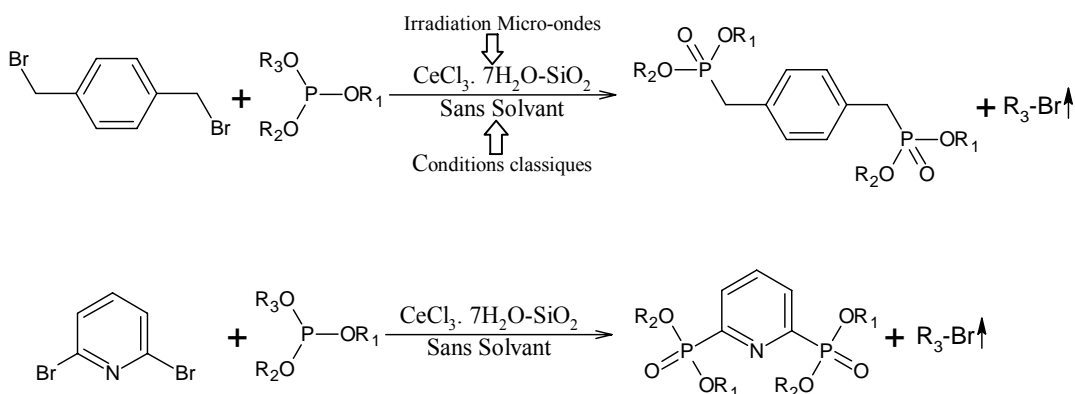


Figure I.13 : La réaction de synthèse des dérivés étudiés par **Rao** et *al* en utilisant le $\text{CeCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$ comme catalyseur.

En 2015, **Fernández-Valle** et *al* ont introduit une nouvelle technique permettant de surveiller la réaction de Michaelis-Arbuzov en temps réel pour donner un aperçu sur leur mécanisme et la nature des composés intermédiaires formés. Cette technique qui est appelée la spectroscopie RMN ultrarapides (UF-NMR), est appliquée dans cette étude pour contrôler l'évolution d'une réaction spécifique entre le bromure de benzyle et le triéthylphosphite pour produire du diéthylbenzylphosphonate (Figure I.14). Dans cette étude, les spectres RMN 2D de ^1H et de ^{31}P obtenus par UF-NMR à 25 et 70°C permettent d'étudier la réaction de Michaelis-Arbuzov spécifiée. Les résultats obtenus indiquent qu'à 70°C la réaction a lieu directement, sans détection de la formation d'un intermédiaire par ^1H , ^{31}P UF-HMBC. Au contraire, les résultats obtenus à 25 °C après l'ajout du bromure de zinc à la réaction, révèlent la formation de bromure de benzyltriéthoxyphosphonium comme une espèce intermédiaire. Les expériences effectuées dans cette étude montrent à nouveau que l'UF-RMN est une technique très puissante pour étudier les mécanismes des réactions contenant différentes espèces chimiques du phosphore [10].

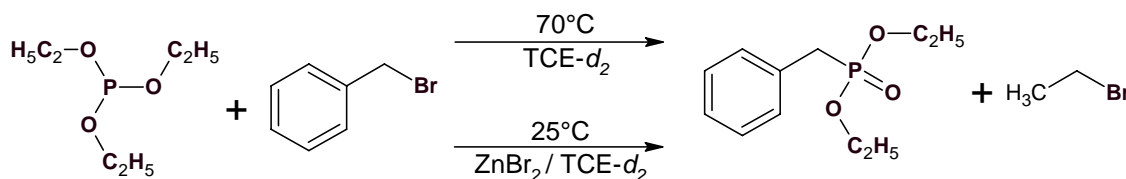


Figure I.14 : La réaction de synthèse du diéthylbenzylphosphonate contrôlée par l'UF-RMN en temps réel.

I.4.2. Réactions d'Abramov et Pudovik

Ces deux réactions sont destinées à la synthèse des α -hydroxyphosphonates en réagissant un trialkylephosphite ou un dialkylephosphite avec un dérivé carbonyle (Figure I.15). La réaction d'**Abramov** consiste d'ajouter un trialkylephosphite riche en électrons à l'atome du carbone d'un composé carbonyle. En outre, dans le cas de la réaction de **Pudovik** le dialkylephosphite est additionné à un dérivé carbonyle en présence d'une base [11,12].

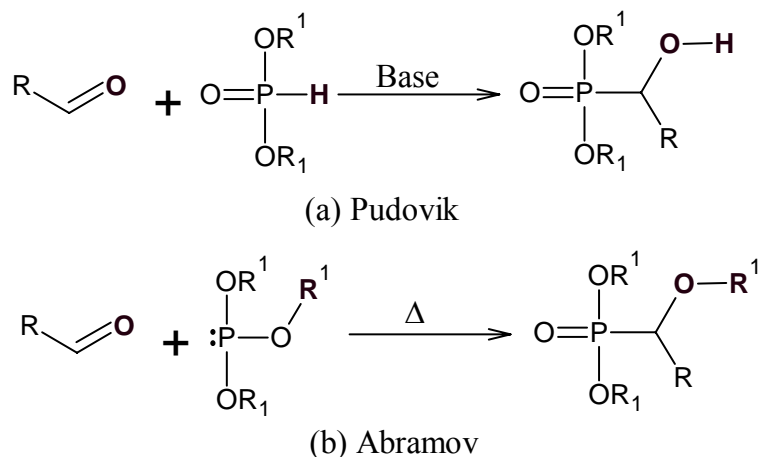


Figure I.15 : Les réactions d'Abramov et Pudovik.

Parmi les travaux impliquant les réactions d'Abramov et Pudovik, on peut citer :

En 2006, **Pokalwar** et *al* ont préparé une série d' α -hydroxyphosphonates et d' α -acétyloxyphosphonates en utilisant la réaction d'Abramov-Pudovik entre une série de 2-chloroquinolin-3-carbaldehydes et le triéthylephosphite en présence de chloro(triméthyl)silane (TMSCl) comme catalyseur. Cette réaction est suivie par une acétylation des composés obtenus par l'anhydride acétique en présence du 1,8-Diazabicyclo-undec-7-ène (DBU) pour conduire aux produits finals désirés (Figure I.16). Les résultats de l'évaluation de l'activité antibactérienne des produits obtenus indiquent que ces composés montrent des propriétés prometteuses contre le Streptomycine [13].

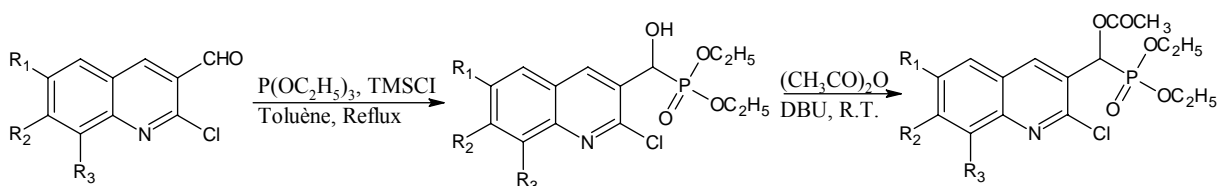


Figure I.16: Schéma réactionnel de synthèse des α -hydroxyphosphonates et des α -acétyloxyphosphonates étudiés par **Pokalwar** et *al*.

L'application des radiations ultrasons dans la synthèse des α -hydroxyphosphonates et des α -aminophosphonates est adopté par **Shinde** et *al* afin d'améliorer leurs vitesses de réaction en absence du solvant (Figure I.17). En outre, l'utilisation d'un nouveau catalyseur, notamment l'acide camphosulfonique en combinaison avec la technique ultrasonique est rapporté pour la première fois dans cette étude qui présente aussi une étude comparative de la synthèse des α -hydroxyphosphonates et des α -aminophosphonates en utilisant la méthode ultrasonique est discutée [14].

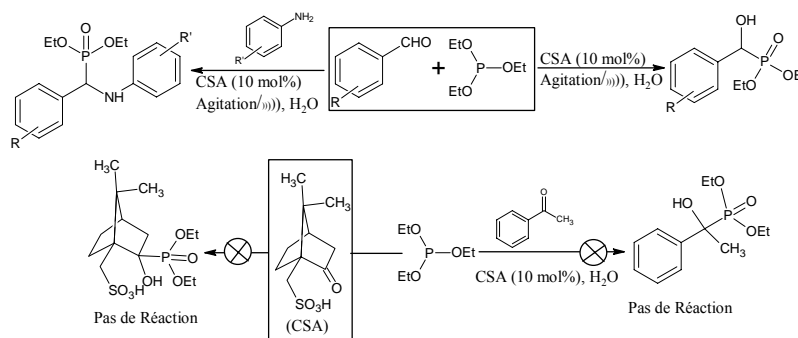


Figure I.17 : L'utilisation des radiations ultrasons pour activer la réaction de synthèse des α -hydroxyphosphonates et des α -aminophosphonates.

Dans une publication assez récente, **Ramanarivo et al** ont développé une méthode polyvalente et écologique pour la synthèse des composés organophosphorés en utilisant la catalyse hétérogène. À cette effet, ils ont synthétisé une série d' α -hydroxyphosphonates via la réaction de Pudovik entre une série de dialkylephosphites et une série d'aldéhydes ou de cétones en employant la fluorapatite modifiée au sodium (Na@FAP) comme catalyseur hétérogène efficace et ce la à température ambiante et sans solvants (Figure I.18). Le procédé suivi dans cette synthèse est distingué par la facilité de séparation d'un produit pure avec des rendements élevés et par la réutilisation des catalyseurs [15].

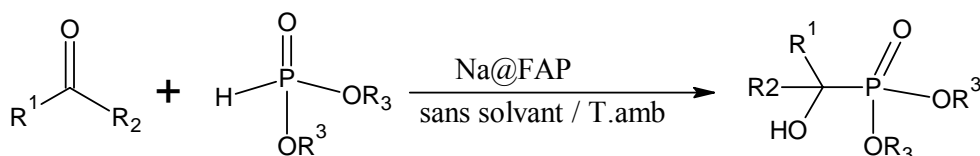


Figure I.18 : Schéma réactionnel utilisé par **Ramanarivo et al** pour synthétiser les α -hydroxyphosphonates.

Plus récemment, **Ouksel et al** ont synthétisé le diéthyle [hydroxy (phényle) méthyle] phosphonate (DHPMP) via la réaction de Pudovik catalysée par $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Figure I.19). Cette méthode a permis d'obtenir un produit cristallin, ce qui a facilité sa caractérisation par analyse des monocristaux par diffraction aux rayons X, UV-Vis, TF-IR, TF-Raman et analyse thermogravimétrique [16].

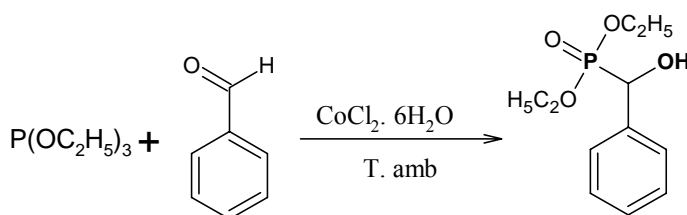


Figure I.19 : Le schéma réactionnel de synthèse du DHPMP.

I.4.3. Réaction de Kabachnik-Fields

Cette réaction, multi composants est la plus utilisée pour synthétiser les α -aminophosphonates, la Figure I.20 représente le déroulement de la réaction de trois composants à une seule étape (one-pote trois composants), une amine avec un dérivé carbonyle et un dialkylephosphite [17,18]. Généralement, la réaction de Kabachnik-Fields nécessite l'utilisation d'un catalyseur, notamment les acides de Lewis pour accélérer leur vitesse [19 - 21]. En outre, on peut synthétiser les α -aminophosphonates en utilisant les réactions d'Arbuzov ou d'Abramov et Pudovik qui consistent d'ajouter un trialkylephosphite ou un dialkylephosphite sur une imine ($-C=N$).

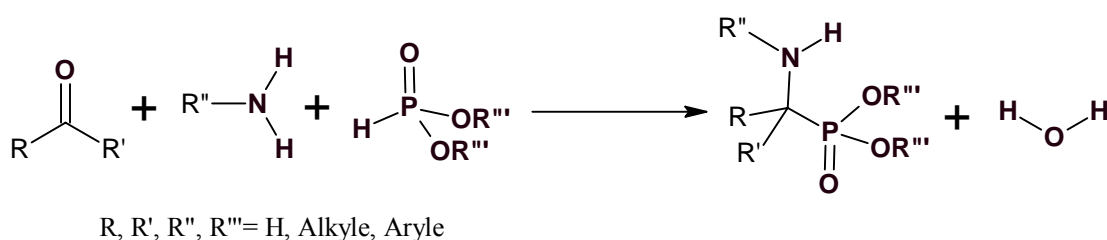


Figure I.20 : Le schéma réactionnel de Kabachnik-Fields.

Le mécanisme qui explique le déroulement de cette réaction est complexe et se réaliser en plusieurs étapes comme le montre la Figure I.21.

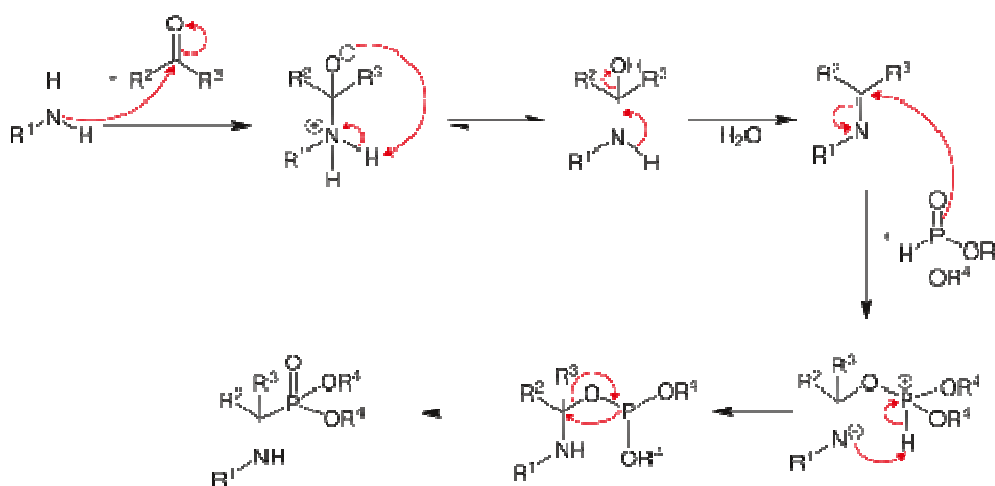


Figure I.21 : Le mécanisme réactionnel de la réaction de Kabachnik-Fields.

Plusieurs travaux ont été publiés sur l'application de la réaction de Kabachnik-Fields dans la synthèse des α -aminophosphonates. À cet effet, on présente dans la suite quelques publications.

L'histoire de l'application de la réaction de Kabachnik-Fields commence en 1961 par **Moedritzer** et **Irani** où ils ont synthétisé une série de dérivés acides et esters mono- et polyméthylène-diphosphoniques. Les structures des composés synthétisés ont été identifiées par les méthodes spectroscopiques IR, RMN ^{31}P et diffraction des rayons-X [22]. Après cinq ans, **Moedritzer** et **Irani** ont découvert une nouvelle méthode de synthèse des acides α -aminophosphoniques en s'appuyant sur la réaction de Kabachnik-Fields. Cette méthode consiste de préparer une série d'acides α -aminométhylphosphoniques en réagissant une série d'amines avec l'acide phosphoreux et le formaldéhyde [23]. Depuis leur découverte jusqu'à ce jour, plusieurs chercheurs ont largement adopté cette méthode de synthèse des acides α -aminophosphoniques directement en une seule étape.

Quatre ans plus tard, **Tyka** a développé une méthode générale pour synthétiser une série d'acides N-benzyle- α -aminophosphoniques par addition du diéthylephosphite sur une série d'imines suivi par hydrolyse des esters obtenus (Figure I.22). La caractérisation structurale des dérivés synthétisés a été effectuée par spectroscopie infra rouge et analyse élémentaire [24].

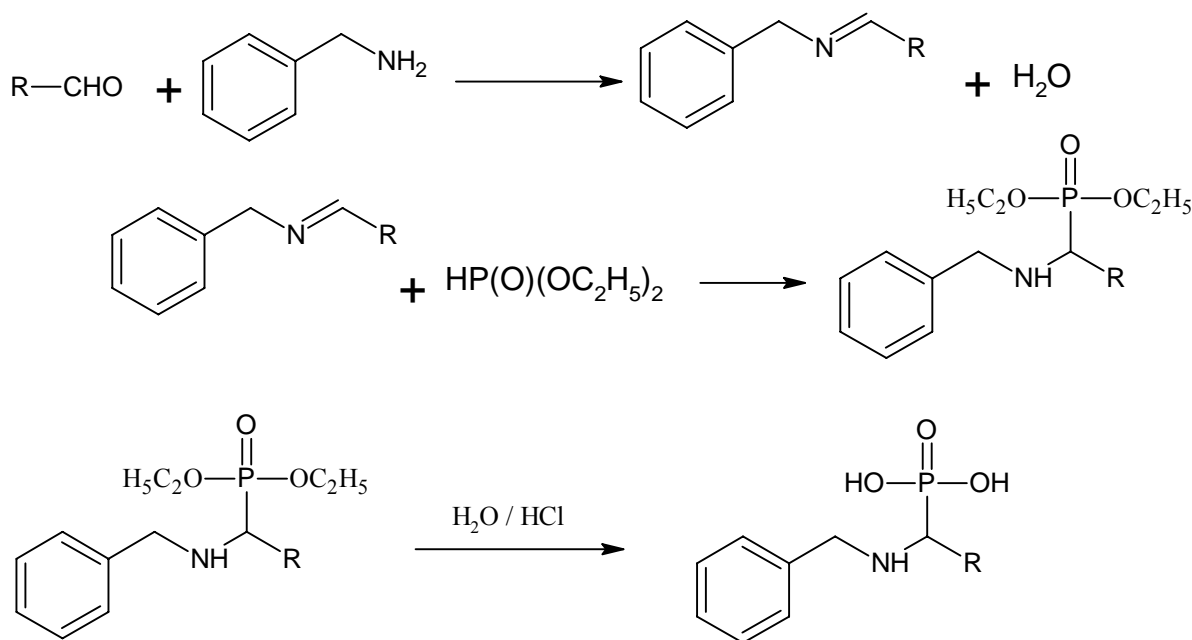


Figure I.22 : Synthèse des acides α -aminophosphoniques par addition des dialcylephosphites à des imines.

En 1978, **Kahovec** et *al* ont synthétisé l'acide aminométhane phosphonique par une méthode simple qui consiste de réagir l'ammoniac aqueuse avec l'acide chlorométhane phosphonique à une température de 140-150°C pendant 25 heures (Figure

I.23). Le produit obtenu est purifié en utilisant la chromatographie par échange de cations fortement acide, puis caractérisé par analyse élémentaire et RMN ^1H [25].

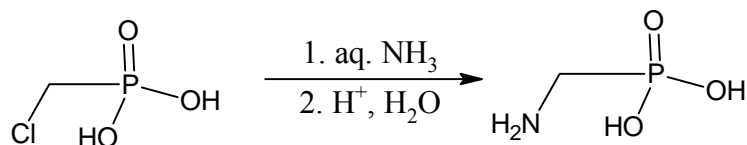


Figure I.23: Synthèse de l'acide aminométhanephosphonique.

Une série d'acides α -aminophosphoniques a été synthétisée par **Iveson et al** en appliquant la méthode de Moedritzer-Irani sur une série d'amines qui réagissent avec le formaldéhyde et l'acide phosphoreux en milieu acide chlorhydrique (Figure I.24). Les produits synthétisés sont caractérisés par RMN ^1H , RMN ^{13}C et RMN ^{31}P [26].

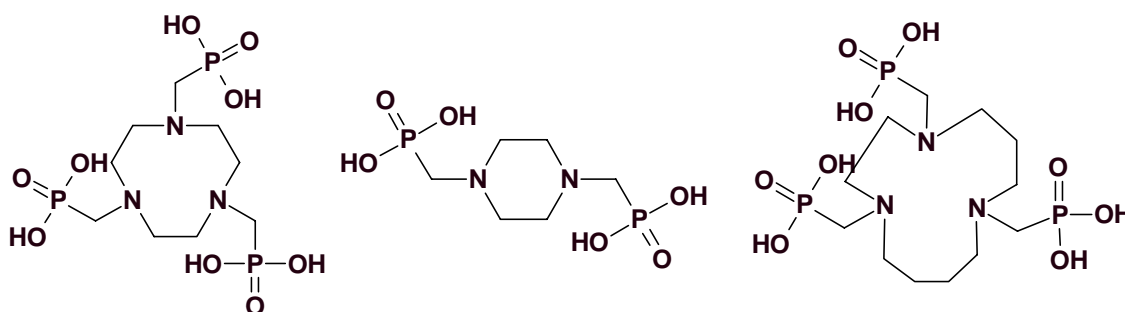


Figure I.24: Acides α -aminophosphoniques synthétisés par Iveson et al selon la méthode de Moedritzer-Irani.

En 1993, **Lacoste et al** ont synthétisé l'acide aminoxyéthylphosphonique (AOMP), l'acide 1-aminoxyéthylphosphonique (1-AOEP) et l'acide 2-aminoxyéthylphosphonique (2-AOEP) en se basant sur la réaction de Kabachnik-Fields. Les composés synthétisés ont été caractérisés par spectroscopie IR et RMN ^1H et leurs activités inhibitrice d'enzymes a été évaluée vis-à-vis l'aspartate- aminotransférases et alanine-aminotransférases. Les paramètres cinétiques des aminoxyphosphonates étudiés ont été comparés avec ceux de leurs analogues carboxyliques et aminophosphoniques [27].

En 1998, **Kraicheva** a préparé le 1,4-bis [N-méthyl (dibutoxyphosponyl) -1- (2-furyl)] diaminobenzène et la 4,4'-bis [N-méthyl (dibutoxyphosponyl) -1-phényl] benzidine par addition de dibutylphosphite aux bases de Schiff (N, N'-difurfurylidène-p-phénylènediamine et N, N'-dibenzylidène-benzidine, respectivement) en présence de butoxyde de sodium ou de triéthylamine. Les composés synthétisés ont été caractérisés par CCM, analyse élémentaire, spectroscopie IR et RMN ^1H (1D et COSY) [28].

Boduszek et *al* ont préparé les dérivés monoesters alkyles d'acides aminophosphoniques N-substitués par chauffage des sels d'oxalates des dialkyle aminophosphonates correspondants dans l'eau (Figure I.25). Les monoesters formés ont été séparés du mélange réactionnel aqueux sous forme de solides cristallins [29].

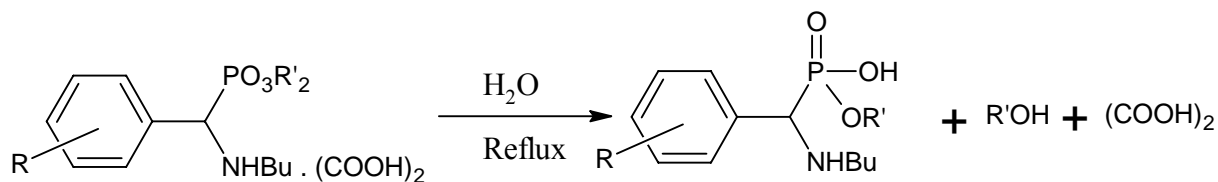


Figure I.25 : Schéma réactionnel de synthèse des monoesters alkyles d'acides aminophosphoniques N-substitués.

En 2003, **Manjula** et *al* ont réalisé la réaction de Kabachnik-Fields catalysée par le chlorure d'aluminium pour préparer une série d' α -aminophosphonates en réagissant selon la procédure de réaction de trois composants à une seule étape entre un aldéhyde, une amine et le triméthylphosphite à température ambiante (Figure I.26) [30].

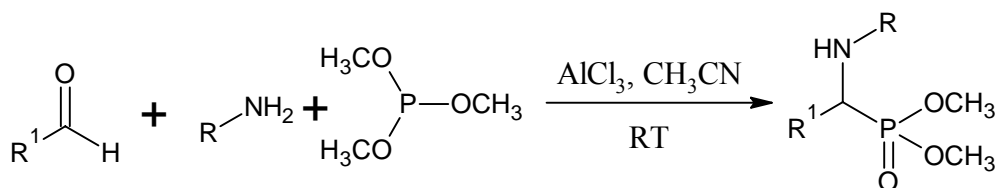


Figure I.26 : Synthèse des α -aminophosphonates en utilisant la réaction de Kabachnik-Fields catalysée par AlCl_3 .

La synthèse de deux nouveaux bis(aminophosphonates)furyles contenant du 1,5-bis [N-méthyl(diméthoxyphosphonyl)-1-(2-furyl)] diamidonaphtalène et du 1,5-bis[N-méthyl (diéthoxyphosphonyl)-1- (2-furyl)] diamidonaphtalène par addition des dialkyle phosphites à l'imine N, N'-difurfurylidène-1,5-naphtalènediamine a été effectuée par **Kraicheva** et *al*. La réaction de synthèse des composés étudiés a été réalisée à température ambiante en présence d'alcoxyde de sodium comme catalyseur (Figure I.27). Les composés obtenus ont été caractérisés par analyse spectrale, CCM, IR, RMN ^1H , RMN ^{13}C et RMN ^{31}P et analyse élémentaire [31].

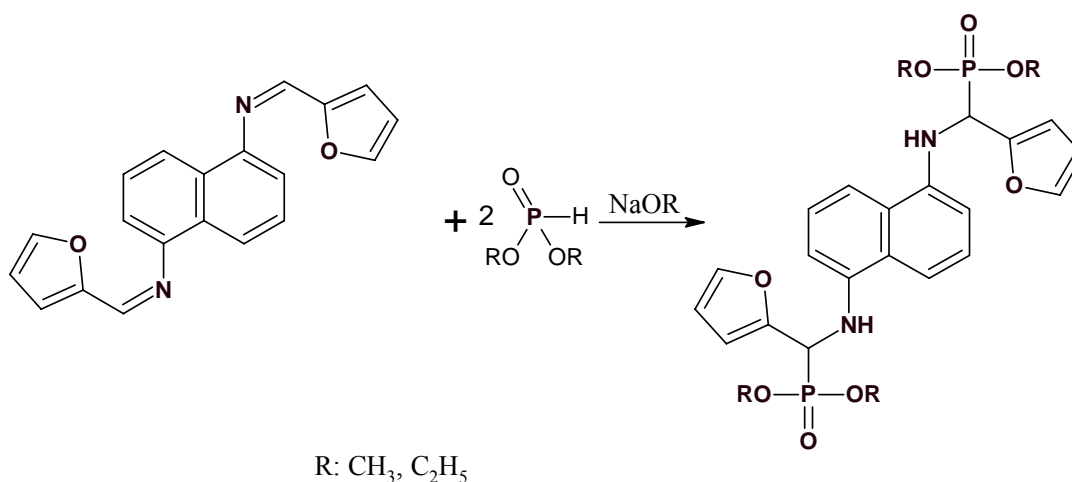


Figure I.27 : Synthèse des composés étudiés par **Kraicheva et al** en utilisant la réaction de Kabachnik-Fields catalysé par l'alcoxyde de sodium (NaOR).

Une méthode simple, facile avec des hauts rendements a été développée par **Pokalwar et al** pour la synthèse de nouveaux α -aminophosphonates en réagissant les imines obtenus à partir du 2-chloroquinoline-3-carbaldéhyde, avec le triéthylphosphite en présence de chlorotriméthylsilane (TMSCl). Comme avantage, la méthode développée dans cette étude pour la synthèse des α -aminophosphonates donne d'excellents rendements [32].

En 2009, **Sonar et al** ont utilisé une méthode de synthèse efficace pour préparer une série de nouveaux α -aminophosphonates, qui consiste de réagir une série de quino[2,3-b][1,5]benzoxazepines et le triéthylphosphite en présence de l'acide p-toluène sulfonique (p-TSA) comme un catalyseur disponible, peu coûteux et non toxique. Dans cette méthode le mélange réactionnel est met sous l'irradiation ultrasons sans solvant, ceci permet d'accéder aux α -aminophosphonates désirés dans des temps de réaction courts (4-6 min), des rendements élevés (80-90%) et avec une pureté améliorée. Les α -aminophosphonates synthétisés montrent une activité antibactérienne remarquable contre les bactéries à Gram-positives et à Gram-négatives [33].

Fang et al ont préparé des liquides ioniques acycliques acides afin de les utiliser comme catalyseurs pour la synthèse des α -aminophosphonates en utilisant une réaction à trois composants en une seul fois entre des aldéhydes, des amines et le triméthylphosphite dans l'eau à température ambiante. Les produits obtenus sont facilement séparés du système catalyseur/eau, et les catalyseurs peuvent être réutilisés au moins six fois sans diminuer sensiblement l'activité catalytique [34].

Varalakshmi et *al* ont préparé une série d' α -aminophosphonates en employant la réaction de Kabachnik-Fields entre trois composés le 4-amino-2,6-dibromophénol, une série d'aldéhydes hétérocyclique/phényle substitués et le diéthylphosphite, et catalysée par le $\text{CeCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (5 mol%) sous irradiation micro-ondes (Figure I.28). Les résultats observés indiquent que l'activation des réactions de synthèse des α -aminophosphonates par irradiation micro-ondes est une méthode plus facile, efficace et avantageuse pour le temps de réaction et les rendements. Les structures de tous les composés synthétisés dans cette étude ont été déterminées par : IR, RMN ^1H , RMN ^{13}C , RMN ^{31}P et spectroscopie de masse. D'autre part, les activités antimicrobiennes et antioxydantes des dérivés synthétisés ont été évaluées *in vitro* [35].

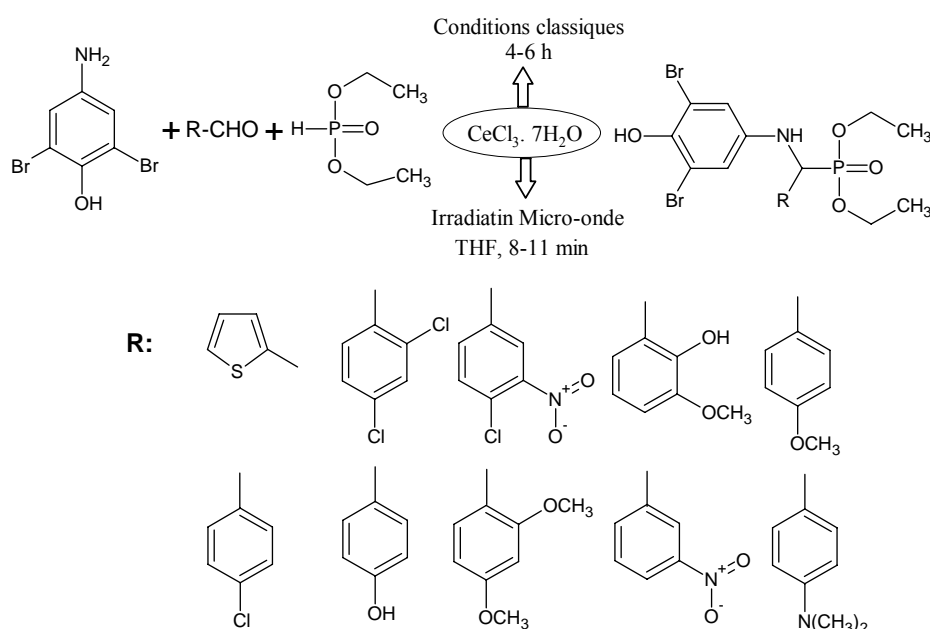
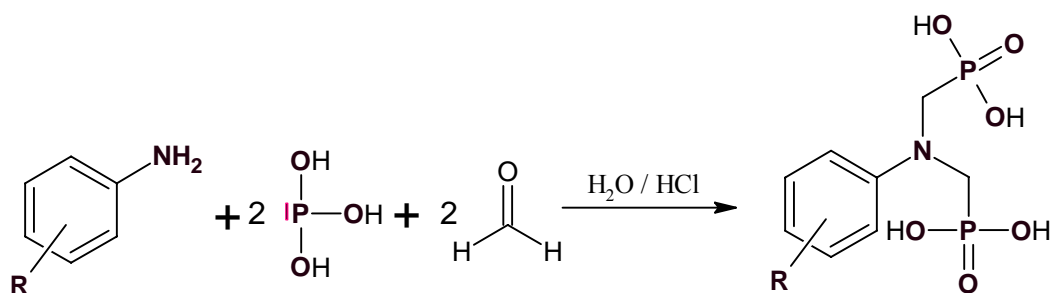


Figure I.28: Synthèse des α -aminophosphonates en présence du $\text{CeCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$.

Une nouvelle série d'acides α -aminophosphoniques dérivés d'aminophénols a été préparée par **Hellal** et *al* en 2016, en utilisant la procédure de Moedritzer-Irani. La stratégie de synthèse consiste à réagir l'acide phosphoreux et le formaldéhyde avec une série d'aminophénols en présence de l'acide chlorhydrique concentré (Figure I.29). Les structures moléculaires des composés obtenus ont été identifiées par IR-TF RMN ^1H , RMN ^{13}C , RMN ^{31}P et analyse élémentaires. En outre, les calculs de la chimie quantique ont été effectués par la méthode DFT sur la base B3LYP/6-31G (d,p) afin de déterminer d'une part les structures géométriques optimisées, les propriétés électroniques, les fréquences vibrationnelles et les propriétés thermodynamiques des molécules synthétisées et d'autre part de trouver une corrélation entre ces paramètres et les résultats expérimentaux obtenus [36].



R : o-OH, m-OH, p-OH

Figure I.29: Les acides α -aminophosphoniques synthétisés par **Hellal et al.**

Une année après, **Hellal et al.**, ont développé une nouvelle stratégie écologique pour synthétiser une série d'esters α -aminoéthylephosphonates (Figure I.30). En se basant sur la réaction de Kabachnik-Fields. Les auteurs ont fait réagir en une seule fois une série d'aldéhydes aromatiques et d'aminophénols avec le diéthylephosphite en utilisant une série d'acides naturels (acide citrique, acide malique, acide tartrique et acide oxalique) comme catalyseurs. Les structures finales des composés obtenus ont été déterminées par les méthodes spectroscopiques IR-TF, RMN¹H, RMN¹³C, RMN³¹P et analyse élémentaires. Les résultats de cette étude montrent que l'utilisation des acides naturels comme catalyseurs améliore le rendement de la réaction de Kabachnik-Fields à des valeurs très élevées [37].

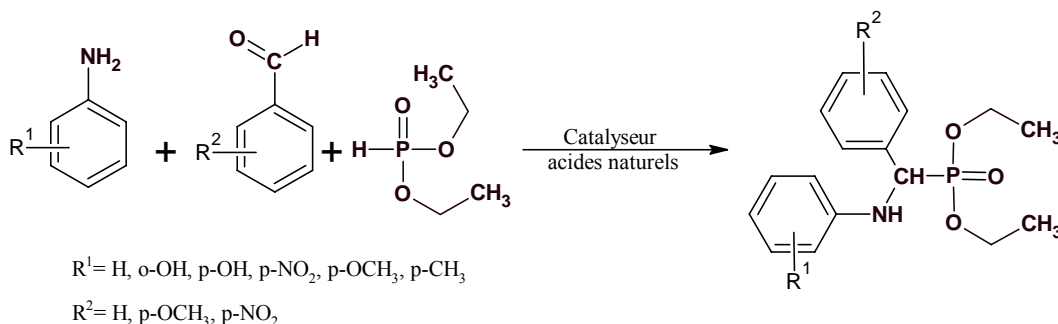


Figure I.30: La nouvelle stratégie de synthèse des esters α -aminophosphonates en utilisant les acides naturels comme catalyseurs.

Plus récemment, une série de nouveaux dérivés d'arylpzazole contenant des groupements aminométhane phosphonate et phénylfurane ont été synthétisés par **Chen et al** et caractérisés par spectroscopie RMN ¹H, RMN ³¹P, IR et analyses élémentaires. Les essais biologiques préliminaires effectués sur les dérivés α -aminophosphoniques synthétisés montrent que ces phosphonates présentent des activités insecticides satisfaisantes contre le *Culex pipiens* et le *Musca domestica*. En outre, l'un de ces composés présente une valeur de

KT50 plus prometteuse, et supérieure à celle de Dextraltetramethrin[®] et similaire à Prallehrin[®] [38].

I.5. Domaines d'applications des phosphonates

Depuis longtemps, les phosphonates et en particulier les α -aminophosphonates sont considérés parmi les composés les plus utilisés dans les différents domaines de la vie. À cet effet, nous présentons dans la suite quelques domaines d'application.

I.5.1. Protection des métaux contre la corrosion

Aujourd'hui, la littérature est riche en travaux concernant l'application des phosphonates comme des inhibiteurs de corrosion. Ci-après, on cite à titre d'exemple certains travaux importants.

En 2010, **Labjar** et *al* ont évalué les activités inhibitrices de corrosion et antibactériennes de l'acide aminotriméthylène phosphonique (ATMP, Figure I.31). Les propriétés inhibitrices de l'ATMP vis-à-vis la corrosion de l'acier au carbone en solution HCl 1M ont été étudiées par les essais gravimétriques et les techniques électrochimiques. Les résultats de cette étude montrent que l'ATMP est un inhibiteur mixte très efficace et son mode de protection se fait par adsorption physique des molécules inhibitrices sur la surface de l'acier au carbone et cette adsorption obéit à l'isotherme de Langmuir. En fin, une modélisation des résultats de l'EIS a été effectuée pour déterminer le circuit électrique équivalent analogue du système étudié [39]. Une année après, en 2011, **Laamari** et *al*, ont examiné le pouvoir protecteur de corrosion de l'acide hexaméthylène diamine tétraméthyl phosphonique (HMDTMP, Figure I.25) par utilisation des essais gravimétriques, les techniques électrochimiques et la microscopie électronique à balayage (MEB). Les résultats obtenus à partir des courbes de polarisation indiquent que le HMDTMP est un inhibiteur mixte et il s'adsorbe sur la surface du métal selon l'isotherme de Langmuir. Les images obtenues par MEB montrent la formation d'une couche protectrice de l'inhibiteur étudié sur la surface de l'acier [40].

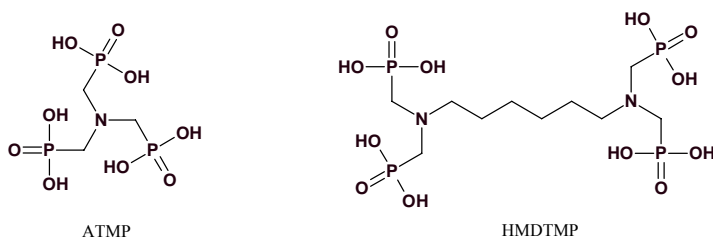


Figure I.31 : Les structures chimiques des inhibiteurs ATMP et HMDTMP.

Verma et al ont préparé et caractérisé cinq dérivés aryles sulfonamidométhyl phosphonates (Figure I.32), ensuite ils ont testé l'activité inhibitrice de corrosion de l'acier doux des composés synthétisés en milieu acide chlorhydrique en employant les techniques gravimétriques, électrochimiques et microscopiques, supporté par les calculs de la chimie quantique. Les résultats obtenus montrent que les composés examinés sont des inhibiteurs efficaces et leurs activités augmentent avec l'augmentation de la concentration. Les courbes de polarisation indiquent que les dérivés étudiés sont des inhibiteurs de type mixte et ils s'adsorbent sur la surface de l'acier suivant l'isotherme de Langmuir. Enfin, les paramètres de la chimie quantique calculés sont en bon accord avec les résultats expérimentaux [41].

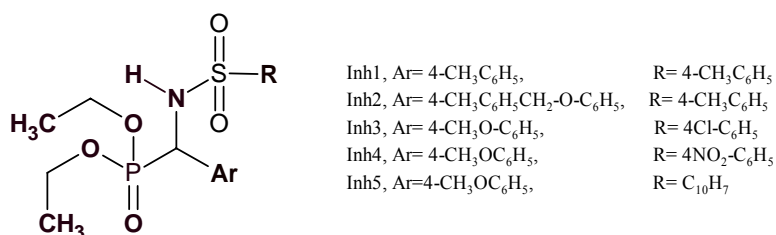


Figure I.32 : Les inhibiteurs étudiés par Verma et al.

L'effet inhibiteur de l'acide Bipéridine-1-yl-phosphonique (PPA, Figure I.33) sur la corrosion de l'acier au carbone en solution H₂SO₄ 1M a été étudié par Laamari et al en utilisant les essais gravimétriques, la technique de polarisation potentiodynamique et la technique de spectroscopie d'impédances électrochimiques. Les auteurs ont étudié aussi l'effet de la température sur le comportement de la corrosion du Fer en présence du PPA. Les résultats obtenus révèlent clairement que le PPA se comporte comme un inhibiteur mixte et son adsorption sur la surface de l'acier au carbone obéit à l'isotherme de Langmuir [42].

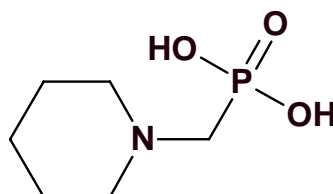


Figure I.33 : Structure de l'acide Bipéridine-1-yl phosphonique (PPA).

Une nouvelle classe d'inhibiteurs de corrosion polymériques a été étudiée par Salah et al, où ils ont synthétisé l'acide polyéthylèneimineméthylène phosphonique (PEIMPA, Figure I.34). L'action inhibitrice de PEIMPA sur la corrosion de l'acier au carbone C38 en milieu HCl 1M à 30°C a été examinée par la méthode de mesures de perte de masse, les méthodes électrochimiques et la microscopie électronique à balayage (MEB). Les résultats de cette

étude montrent que le PEIMPA agit comme un inhibiteur de type mixte et leur adsorption sur la surface de l'acier obéit à l'isotherme de Langmuir. Les images MEB obtenues confirment la formation d'un film protecteur du PEIMPA sur la surface de l'acier au carbone [43].

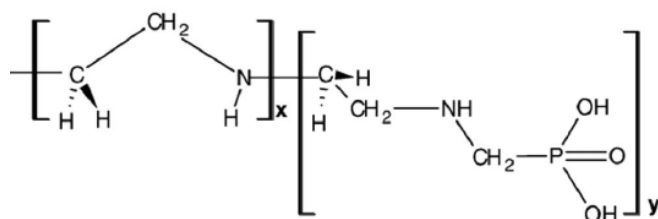


Figure I.34 : Structure de l'acide polyéthylèneimineméthylène phosphonique.

Une étude comparative de l'activité inhibitrice de corrosion de trois dérivés α -aminophosphoniques : l'acide laurylphosphonique (LPA), l'éthyllaurylphosphonate (ELP) et le diéthyllaurylphosphonates (DELP, Figure I.35) vis-à-vis l'acier au carbone XC35, a été effectuée par **To** et **al**, en employant les techniques électrochimiques et la spectroscopie IR. Après un temps d'immersion de 24h des pièces de l'acier dans des solutions contenant 5% des inhibiteurs étudiés, la révélation de la surface montre que le ELP présente la meilleure efficacité inhibitrice par rapport aux LPA et DELP. Les résultats obtenus par IR montrent la formation des sels métalliques sur la surface de l'acier, ceci indique que les trois dérivés étudiés sont réagis avec les atomes de fer afin de former un film protecteur en surface [44].

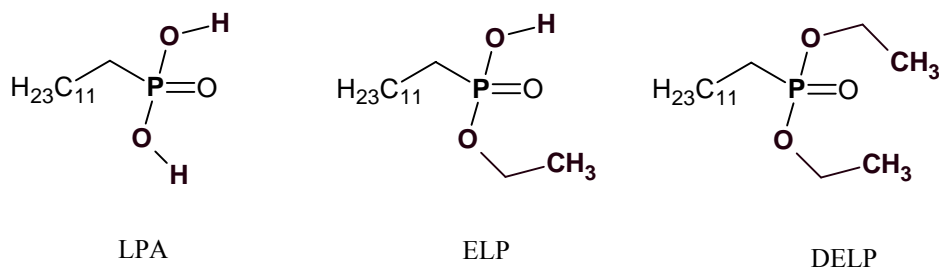


Figure I.35 : Les inhibiteurs étudiés par **To** et **al**.

Yadav et **al** ont préparé deux esters α -aminophosphoniques : le diméthyl-(4-méthoxyphényl)(phénylamino)méthyl phosphonate (DMMP) et le diméthyl phényl (phénylamino)méthyl phosphonate (DPMP, Figure I.36). Les propriétés inhibitrices du DMMP et DPMP vis-à-vis la corrosion de l'acier N80 en milieu HCl 15% ont été étudiées par deux méthodes : les courbes de polarisation et la spectroscopie d'impédances électrochimiques. La morphologie de la surface de l'acier après l'immersion dans la solution agressive en absence et en présence des inhibiteurs a été analysée par la microscopie électronique à balayage (MEB), la microscopie à force atomique (AFM) et la spectroscopie

des rayons X à dispersion d'énergie (EDX). En fin, les paramètres de la chimie quantique ont été calculés en utilisant la théorie de densité fonctionnelle (DFT) [45].

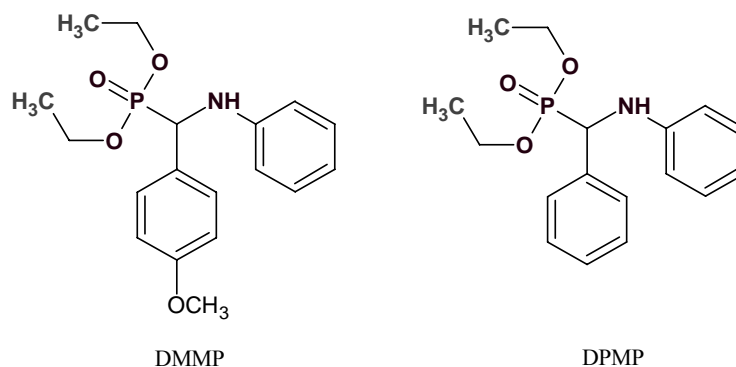


Figure I.36 : Les inhibiteurs DMMP et DPMP étudiés par **Yadav et al.**

Récemment, **Chafai et al** ont synthétisé et caractérisé une nouvelle molécule mixte acide/ester α -aminophosphonique à partir d'une hydrazine aromatique (Figure I.37). Par la suite, ils ont évalué l'activité inhibitrice de corrosion de la molécule synthétisée vis-à-vis l'acier au carbone XC48 en milieu H_2SO_4 0.5M en utilisant les méthodes gravimétriques, électrochimiques, microscope à force atomique (AFM), les calculs de la chimie quantiques et les simulations de la dynamique moléculaire. Les résultats obtenus montrent d'une part que la molécule étudiée est un inhibiteur mixte et présente une activité inhibitrice de corrosion importante, d'autre part les paramètres de la chimie quantiques calculés et les simulations de la dynamique moléculaire effectuées montrent une bonne corrélation avec les résultats expérimentaux [46].

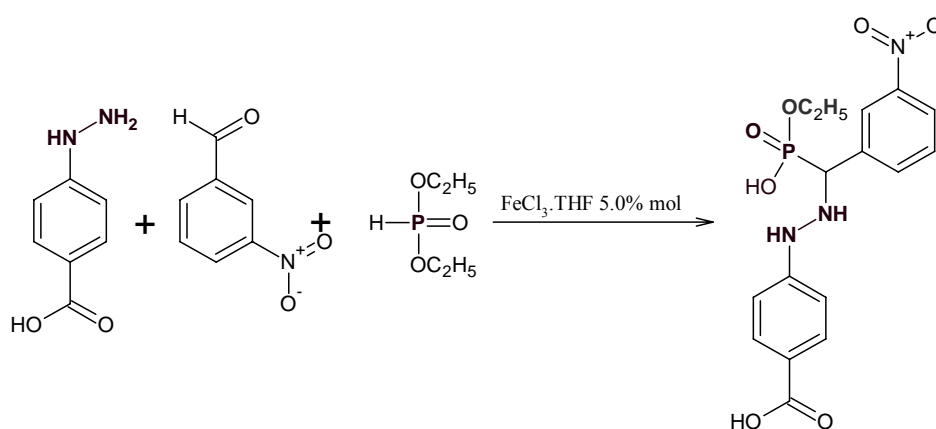


Figure I.37: Schéma réactionnel de synthèse de l'inhibiteur étudié par **Chafai et al.**

Plus récemment, **Gupta et al** ont synthétisé en premier temps une série de trois α -aminophosphonates : diethyl (((4-chlorophenyl)amino) (phenyl)methyl) phosphonate (APCI-1), diethyl (((4-chlorophenyl)amino) (4-methoxyphenyl)methyl) phosphonate (APCI-2) et

diethyl (1-((4-chlorophenyl)amino)-3-phenylallyl)phosphonate (APCI-3) (Figure I.38). En deuxième temps, l'étude de l'effet inhibiteur des trois dérivés vis-à-vis la corrosion de l'acier doux en milieu HCl 1M a été effectuée en utilisant des méthodes expérimentales et théoriques. Les résultats obtenus montrent que l'efficacité inhibitrice des trois composés augmente avec l'augmentation de la concentration et l'APCI-3 présente la meilleure efficacité. L'adsorption des molécules des trois inhibiteurs sur la surface du métal est confirmée par la microscopie électronique à balayage (MEB) et la microscopie à force atomique (AFM). L'étude théorique effectuée montre d'une part qu'il y a une bonne corrélation entre les valeurs expérimentale de l'efficacité inhibitrice et les paramètres de la chimie quantique calculés et d'autre part les simulations de la dynamique moléculaire indiquent que les molécules inhibitrices adsorbent sur la surface de l'acier en mode presque parallèle ou plat [47].

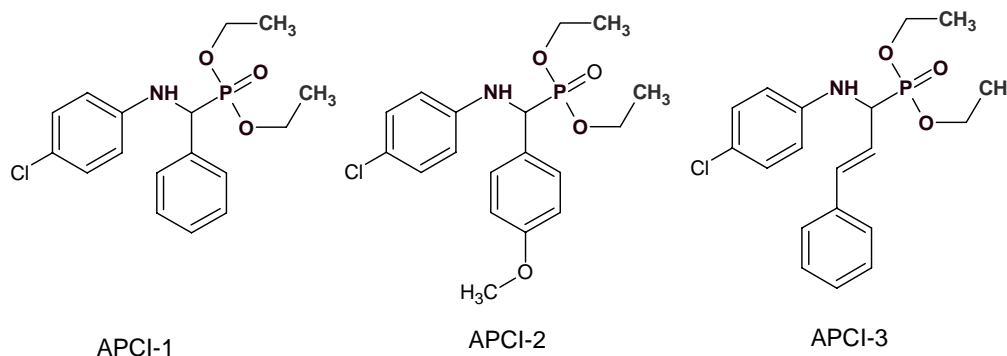


Figure I.38 : Structures moléculaires des inhibiteurs étudiés par **Gupta et al.**

I.5.2. Applications des phosphonates dans la biologie et la médecine

Les phosphonates, particulièrement les α -aminophosphonates sont largement utilisés dans la biologie et dans la médecine. Ainsi, les phosphonates couvrent un large domaine d'applications allant des herbicides, insecticides et fongicides à des composés plus intéressants pour l'être humain, tels que : anti-HIV, anticancéreux, antibactériens et antioxydants. Aujourd'hui, le marché est riche en médicaments préparés à partir des phosphonates et leurs dérivés. Dans la suite, on cite quelques travaux concernant l'application de ces composés dans la biologie et quelques médicaments à base des phosphonates déjà commercialisés dans le marché.

Chinnam et al ont évalué l'activité antibactérienne et antifongique de nouveaux α -aminophosphonates synthétisés à partir d'une réaction entre le sulfathiazole, le diméthyle phosphite et divers aldéhydes aromatiques (Figure I.39). Les résultats de l'étude biologique

montrent que tous les composés synthétisés présentent des activités antibactériennes et antifongiques prometteuses [48].

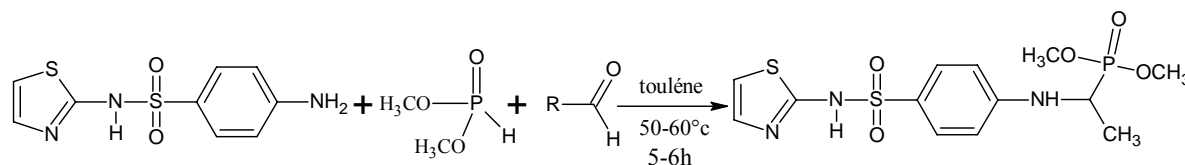


Figure I.39 : Réaction de synthèse des α -aminophosphonates étudiés par **Chinnam et al.**

Une série de douze dérivés α -aminophosphoniques ont été préparés et caractérisés par **Onita et al.** Puis, l'activité biologique potentielle notamment l'activité antioxydante et herbicide des composés synthétisés, a été testée en utilisant la technique DPPH et les essais de destruction de la membrane des globules rouges (RBC), respectivement. Comme le montrent les résultats de cette étude, les dérivés α -aminophosphoniques testés sont des antioxydants efficaces et présentent une capacité de fonctionnement en tant que herbicides [49].

Une nouvelle classe d' α -aminophosphonates a été synthétisée avec des rendements importants par **Reddy et al** en réagissant des quantités équimolaires des bases de Schiff avec le diéthyl, le diméthyl ou diphenyl phosphite. Ensuite, Les structures moléculaires des composés synthétisés ont été établies par les méthodes spectroscopiques IR, analyse élémentaire, RMN ^1H , RMN ^{13}C , RMN ^{31}P et spectroscopie de masse. En fin, les activités antibactériennes et antioxydantes des dérivés synthétisés ont été évaluées et les résultats obtenus montrent que les composés examinés présentent des activités très importantes [50].

En 2015, **El Gokha et al** ont préparé une nouvelle série d'analogues α -aminophosphoniques de l'aminophénylaminoquinoline à partir du 4,7 dichloroquinoline et p-phenylenediamine, o-phenylenediamine ou m-phenylenediamine. Les composés synthétisés sont caractérisés par les méthodes spectroscopiques, leur activité antibactérienne a été évaluée *in vitro*, la plupart d'entre eux ont montré un effet très important contre les deux bactéries à gram positives et à gram négatives [51].

Hellal et al ont synthétisé, caractérisé et évalué *in vitro* l'activité antibactérienne et antifongique d'une nouvelle série de trois acides α -aminophosphoniques. En effet, ils ont utilisés quatre souches bactériennes à Gram positif (*Bacillus subtilis* (ATCC 6633), *Bacillus megaterium* (ATCC 14581), *Staphylococcus aureus* (ATCC 25923) et *Enterobacter aerogenes* (ATCC13048)), quatre souches bactériennes à Gram négatif (*Escherichia coli* (ATCC 25922), *Pseudomonas aeruginosa* (ATCC 27853), *Salmonella typhimurium* (ATCC

23564) et *Klebsiella pneumoniae* (ATCC 700603) et trois fungi *Candida albicans* (ATCC 90028), *Aspergillus fumigatus* (ATCC 204305) et *Aspergillus flavus* (ATCC 204304)). Ensuite, la technique de dilution en série a été utilisée pour déterminer la concentration minimale d'inhibition (MIC) et la concentration bactérienne minimale (MBC). Cette étude montre que les composés étudiés sont des agents antibactériens et antifongiques très intéressants [52].

Aujourd'hui, plusieurs médicaments préparés à base des bisphosphonates qui sont largement appliqués dans le traitement des maladies osseuses (Tableau I.1). D'un point de vue thérapeutique les bisphosphonates sont divisés en deux catégories, ceux qui sont appliqués dans les hypercalcémies malignes et les ostéolyses tumorales et ceux qui sont utilisés dans l'ostéoporose [53].

Tableau I.1 : Quelques médicaments à base des bisphosphonates.

Médicament à base du bisphosphonates	Nom commerciale
Etidronate	DIDRONEL [®] Cp 200
Clodronate	CLASTOBAN [®] Gélules 400 mg, Inj LYTOS [®] Cp 520 mg
Tiludronate	SKELID [®] Cp 200 mg
Pamidronate	ARÉDIA [®] Inj 15, 60 et 90 mg
Ibandronate	BONDRONAT [®] Inj 2 mg
Zolédronate	ZOMETA [®] , Inj 4 mg ACLASTA [®] Inj
Risédrionate	ACTONEL [®] , Cp 30 mg

La Figure I.40 représente les structures chimiques des principaux bisphosphonates utilisés en thérapeutique, notamment dans l'inhibition de l'activité des ostéoclastes [54,55].

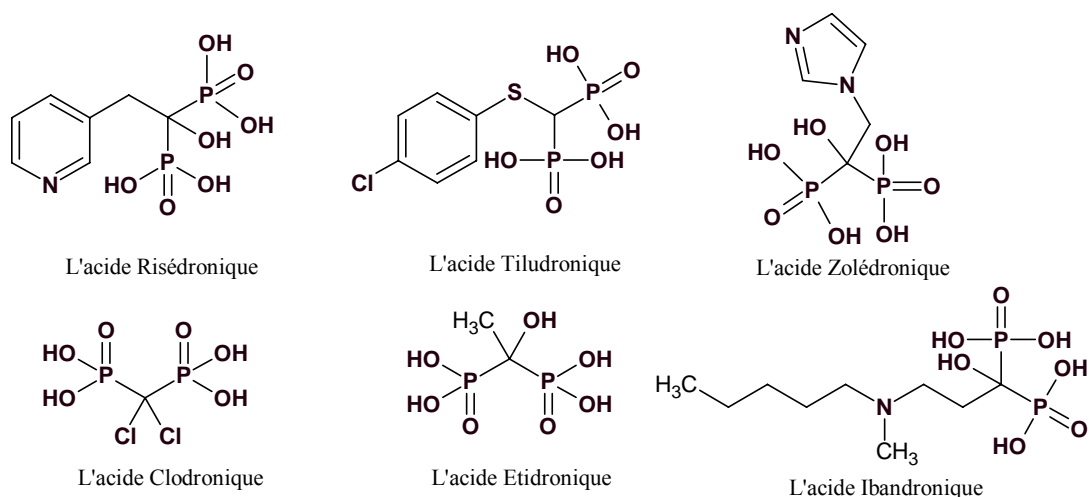


Figure I.40 : Structures chimiques des bisphosphonates utilisés dans le traitement de l'ostéoporose.

En plus des médicaments précédents, l'acide alendronique est un autre médicament synthétisé à partir des bisphosphonates et commercialisé sous le nom de **Fosamax[®]** (Figure I.41). Ce médicament est très employé dans le traitement de l'ostéoporose [56].

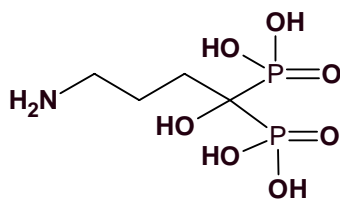


Figure I.41 : L'acide alendronique (**Fosamax[®]**).

L'acide [(2*R*,3*S*)-3-méthylloxiran-2-yl]phosphonique (**Fosfocine[®]**, Figure I.42) est un antibiotique préconisé dans le traitement de certaines infections bactériennes sévères à germes sensibles. La fosfomycine est utilisée dans les méningites à staphylocoques méti-R en association avec un autre antibiotique ou dans le traitement des infections des voies urinaires liées à quelques bactéries tel que E.coli, Proteus, Klebsiella, Enterobacter, Pseudomonas, Serratia et Enterococcus [57].

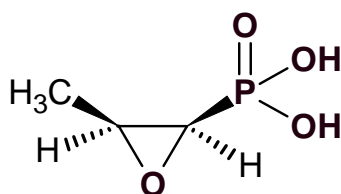


Figure I.42 : L'acide [(2*R*,3*S*)-3-méthylloxiran-2-yl] phosphonique (**Fosfocine[®]**).

En 1987, **De Clercq** et *al* ont déterminés l'activité antivirale de la (S)-1-(3-hydroxy-2-phosphonylméthoxypropyl) cytosine (HPMPC, cidofovir, **Vistide**[®], Figure I.43). Ensuite, Antonín Holý a développé le HPMPC comme un médicament antiviral. Le cidofovir est un analogue de la cytidine qui présente une activité *in vitro* et *in vivo* contre le cytomegalovirus humain (CMV). Ce médicament est indiqué chez les adultes atteints de syndrome d'immunodéficience acquise (SIDA) ne présentant pas d'insuffisance rénale. Le mécanisme d'action du cidofovir consiste d'empêcher la réplication du CMV par inhibition sélective de la synthèse de l'ADN viral de tous les virus à ADN, y compris les polyomavirus, les papillomavirus, les adénovirus, les herpèsvirus et les poxvirus [58 - 60].

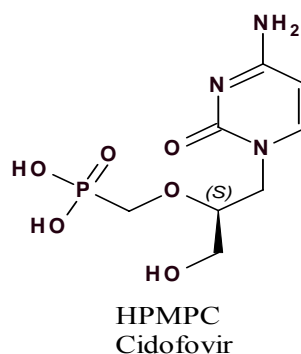


Figure I.43 : Le (S)-1-(3-hydroxy-2-phosphonylméthoxypropyl) cytosine (cidofovir, **Vistide**[®] et HPMPC).

L'adéfovir dipivoxil (**Hepsera**[®], Figure I.44) est un médicament antiviral développé par **De Clercq** et **Holý** à partir des nucléosides phosphonates, il est très utilisé pour traiter les malades de l'hépatite B chronique. Ce médicament agit en empêchant le virus de l'hépatite B de se reproduire. Généralement, l'adéfovir ne traite pas une infection par l'hépatite B, il parvient à diminuer la quantité du virus dans le corps et par conséquent à freiner le dommage causé au foie par le virus de l'hépatite B [61 - 63].

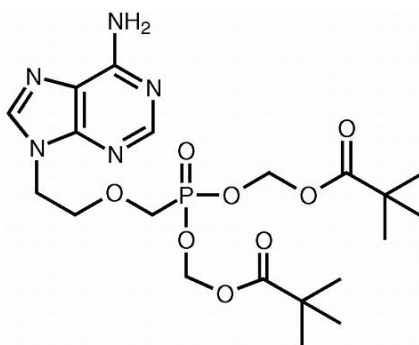


Figure I.44 : L'Adéfovir dipivoxil (**Hepsera**[®]).

Le ténofovir ou le L (R)-9-(2-phosphonylméthoxy-propyl) adénine (**Viread**[®]) est un médicament antirétroviral exposée dans le marché en 1993 comme un nucléotide inhibiteur de la transcriptase inverse (NITI). Aujourd'hui, le ténofovir est utilisé en association avec d'autres médicaments, notamment le **Truvada**[®] qu'est le **Viread**[®] combiné avec l'**Emtriva**[®], l'**Atripla**[®] qu'est le **Viread**[®] combiné avec l'**Emtriva**[®] et le **Sustiva**[®] (Figure I.45) pour soigner l'infection causée par le virus de l'immunodéficience humaine (VIH). Le VIH est le virus responsable du syndrome d'immunodéficience acquise (SIDA). En outre, la transcriptase inverse est une enzyme du VIH nécessaire au virus pour infecter les cellules. Le ténofovir prévient la transcriptase inverse d'agir comme elle le devrait, et par conséquent entraîne une baisse de la quantité de VIH dans le sang. En réalité, le ténofovir ne guérit pas le SIDA, mais il aide à en ralentir l'évolution [64,65].



Figure I.45 : Les médicaments utilisés pour soigner les infections du VIH (SIDA).

En 2013, **Bhagat et al** ont synthétisé et évalué *in vitro* la cytotoxicité et l'activité anti-leishmanienne d'une série de vingt-six dérivés α -aminophosphonates en utilisant le test MTT. Les résultats obtenus indiquent que parmi les produits synthétisés, sept composés ont montré

une activité anti-leishmanienne importante contre la donovani promastigote avec des valeurs d'IC50 très faibles de l'ordre des micromolaires. Les relations entre l'activité et les structures moléculaires des dérivés étudiés ont été quantitativement évaluées par le modèle statistique CoMFA avec des capacités prédictives élevées [66].

1.5.3. Complexation des métaux et traitement des eaux par les phosphonates

Les phosphonates sont une famille de composés organiques qui présentent des propriétés complexantes prometteuses vis-à-vis les cations métalliques. L'insertion d'une amine pour conduire aux α -aminophosphonates ($-\text{NH}-\text{C}-\text{PO}(\text{OR})_2$) augmente d'une part le pouvoir chélatant des phosphonates et d'autre part améliore la stabilité des complexes formés. Dans la suite, on présente quelques travaux publiés dans ce contexte.

Les premiers pas de l'application des phosphonates comme des agents de chélation des métaux ont été faits en 1949 par **Schwarzenbach** et *al*, où ils ont déterminé les propriétés complexantes d'une série d'acides aminoalkylphosphoniques [67]. Après sept ans, **Martell** et *al* ont étudié par la méthode potentiométrique les propriétés acides et complexantes des ions métalliques Ca(II), Mn(II), Cu(II) et Fe(III) par une série d'acides aminoalkylphosphoniques [68].

En 1958, **Kabachnik** et *al* ont synthétisé et caractérisé une série d'acides éthylènediaminobisphosphoniques. Les propriétés complexantes des dérivés synthétisés vis-à-vis l'Ytterbium et l'Yttrium ont été testés et évalués en utilisant la méthode chromatographique. Les résultats obtenus montrent que les acides phosphoniques testés forment des complexes très stables avec l'Yb(III) et l'Y(III) [69].

Motekaitis et *al* ont effectués une étude sur la synthèse et les propriétés chélatants des métaux d'une nouvelle série de ligands : l'acide éthylène diamine-N,N'-di(méthylénephosphinique) (EDDPI) et l'acide éthylène diamine-N,N'-di(méthylénephosphonique) (EDDPO). Les constantes de protonation des trois ligands et les constantes de formation de leurs complexes avec les ions Mg(II), Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II), Fe(III) et La(III) ont été calculées par un programme Fortran basé sur l'algorithme de Newton-Raphson, en analysant les données expérimentales obtenus par la méthode potentiométrique. Cette étude montre que les ligands à base des phosphonates forment de fortes liaisons avec les ions métalliques qui présentent des charges ioniques élevées [70].

Les propriétés complexantes d'une nouvelle série d'acides phosphoniques dérivés de phénol vis-à-vis les métaux de transition et alcalinoterreux ont été déterminées par **Chafaa** et

al en employant la méthode potentiométrique et la spectroscopie UV-vis. Les résultats de cette étude montrent que les ligands examinés présentent un pouvoir chélatant très élevé pour les métaux testés et les complexes formés en solution sont très stables [71].

Un nouvel agent complexant, l'acide 2-diméthylaminoéthylidènediphosphonique, a été synthétisé par **Matveev** et *al*. Leurs propriétés acido-basiques et complexantes ont été étudiées par titrage potentiométrique en milieu aqueux à 25°C et comparées à celles de l'acide 2-amino-1-hydroxyéthylidènediphosphonique et du α -aminoalkylidènediphosphoniques. Les paramètres d'efficacité et de sélectivité de complexation ont été déterminés. En outre, L'influence de la longueur de la chaîne alkylidène sur les propriétés complexantes dans une série d'acides α -aminoalkylidènediphosphoniques a été étudiée [72].

Les complexes à l'état solide de l'acide méthylphosphonique (MPA) et l'acide aminométhylphosphonique (AMPA) avec le Fe(III) ont été préparés sous formes de poudres fines par **Barja** et *al*. La caractérisation structurales des poudres obtenus par analyse élémentaire, UV-Vis, ATR-FTR, spectrométrie d'émission à plasma induit à haute fréquence (ICP) et la diffraction des rayons-X montrent l'obtention des complexes suivantes: $\text{Fe}_2(\text{CH}_3\text{PO}_3)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ et $\text{FeOH}(\text{NH}_3\text{CH}_2\text{PO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$. En solution aqueuse, les deux ligands forment aussi des complexes avec le Fe(III), les structures proposées sont le monodentate protoné $[\text{FeO}-\text{PO}(\text{OH})\text{CH}_3]^{2+}$ et le chélate déprotoné $[\text{FeO}_2-\text{POCH}_2\text{NH}_3]^{2+}$, respectivement [73].

En 2007, une série de cinq bisphosphonates contenant un groupe amine en position α , γ ou δ de la chaîne carbonée ont été synthétisés par **Kubíček** et *al* et leurs propriétés acido-basiques et complexantes avec les ions Cu^{2+} , Zn^{2+} , Ca^{2+} , Mg^{2+} et Na^+ ont été étudiés par potentiométrie. Les structures cristallines des ligands étudiés avec différents degrés de protonation ont été également déterminées. Les résultats de cette étude montrent un effet négligeable du groupe hydroxyle en position α sur les propriétés acido-basiques et complexantes des ligands [74].

Möller et *al* ont déterminé la capacité de complexation d'une série d'acides α -aminophosphonates, à savoir l'acide amino tris(méthylène phosphonique) (ATMP), l'acide éthylène di-amine tetra(méthylène phosphonique) (EDTMP), et l'acide diéthylène tri-amine penta (méthylène phosphonique) (DTPMP) (Figure I.46), vis-à-vis les ions de cobalt, de cuivre et de zinc en utilisant la polarographie différentielle impulsionnelle. Les résultats

obtenus montrent que le DTPMP est le meilleur agent chélatant pour ces trois ions métalliques [75].

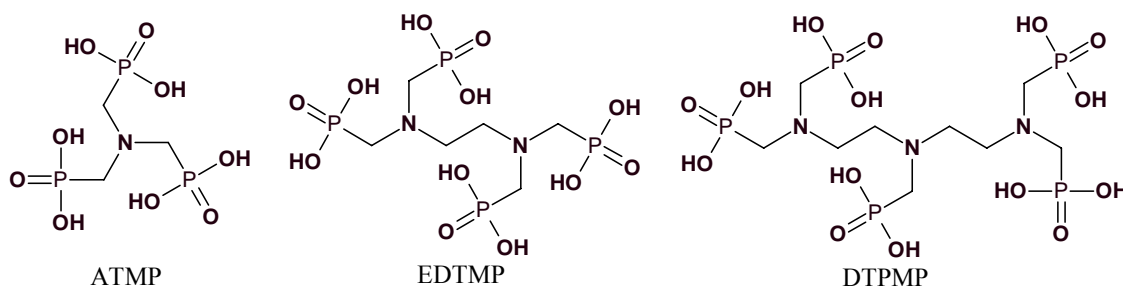


Figure I.46: Structures chimiques des ligands étudiés par Möller *et al.*

En Suisse, **Nowack** a évalué le comportement environnemental de l'acide amino-triméthylène phosphonique (ATMP), l'acide éthylènediaminotétraméthylène phosphonique (EDTMP) et l'acide diéthylènetriaminépéntaméthylène phosphonique (DTPMP) dans les stations de traitement des effluents des eaux usées des usines de l'industrie textile [76].

Une autre étude sur l'application des phosphonates, dans le traitement des eaux de refroidissement utilisées dans les chaudières en tant qu'inhibiteurs de tartre a été effectuée par **Lo Re et Gill**. À cet effet, une étude comparative sur la cinétique d'inhibition de précipitation des carbonates de calcium en solution aqueuse en présence du polyamino polyetherméthylène phosphonate (PAPEMP) et de l'acide hydroxyéthylidène-1,1-diphosphonique (HEDP) a été effectuée (Figure I.47). Cette étude montre que l'inhibition de la précipitation des carbonates de calcium en présence du PAPEMP est très importante que celle en présence de l'HEDP [77].

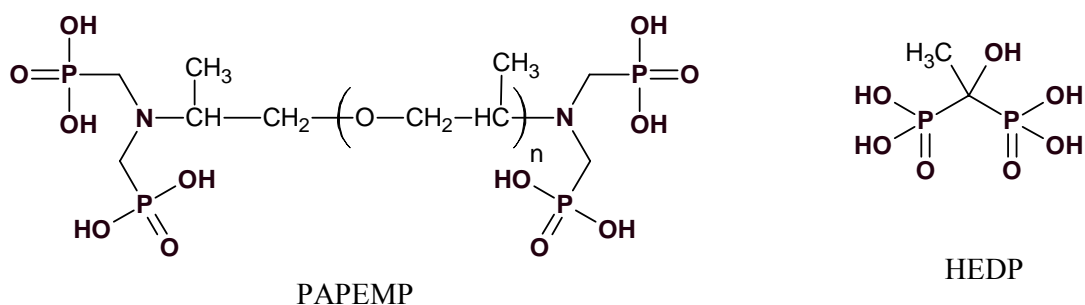


Figure I.47 : Les antitartres étudiés par Lo Re et Gill.

Une autre étude sur l'application des phosphonates comme des inhibiteurs de tartre est effectuée par **Amjad et al** où ils ont testé l'activité inhibitrice de précipitation des sulfates de calcium de l'acide polyacrylique (PAA), le polyamino polyetherméthylène phosphonate (PAPEMP) et le mélange équimolaire PAA/PAPEMP (1:1). Ensuite, le pouvoir antitartre des

trois inhibiteurs étudiés est comparé avec celui de l'acide aminotriméthylène phosphonique (AMP), l'acide hydroxyphosphono acétique (HPA), l'acide hydroxyéthylidène 1,1-diphosphonique (HEDP) et l'acide 2-phosphonobutane 1,2,4-tricarboxylic (PBTC). L'étude effectuée indique que le PAPEMP a un effet synergétique avec PAA dans l'inhibition de précipitation des sulfates de calcium [78].

I.6. Conclusion

À partir de cette étude bibliographique qu'on a effectuée sur les phosphonates et leurs dérivés, notamment leurs procédures de synthèse et leurs applications prometteuses, on peut dire que cette famille de composés montre une importance primordiale dans les différents domaines. Ceci nous a permis de penser à synthétiser et de caractériser des nouvelles molécules dérivées α -aminophosphonates qui seront présentées dans le chapitre II, ensuite, on va étudier leurs propriétés inhibitrices de corrosion et leur activité antioxydante.

Références:

- [1] A. Michaelis, R. Kaehne, Ueber das Verhalten der Jodalkyle gegen die sogen. Phosphorigsäureester oder O-Phosphine, *Berichte*. 31(1898) 1048–1055.
- [2] A.E. Arbuzov, Reactions of alkyl halides with phosphites, *J. Russ. Phys. Chem. Soc.* 38 (1906) 687–688.
- [3] H.I. Jacobsen, M.J. Griffin, S. Preis, E.V. Jensen, Phosphonic Acids. IV. Preparation and reactions of β -ketophosphonate and enol phosphate esters, *J. Am. Chem. Soc.* 79 (1957) 2608 - 2612.
- [4] A.H. Ford-Moore, B.J. Perry, Diisopropyl methylphosphonate, *Organic Syntheses* 31 (1951) 33 - 34.
- [5] S. Chafaa, J. Meullemeestre, M.J. Schwing, F. Vierling, V. Bohmer, (o-Hydroxyphenyl)methylphosphonic acids: spectrophotometric determination of their pKa values and of the deprotonation sequence, *Helv. Chim. Acta* 76 (1993) 1425 - 1434.
- [6] J.A. Griffith, D.J. McCauley, R.E. Barrans Jr, A.W. Herlinger, High yield synthesis of tetraethyl alkylene-diphosphonates via the Michaelis-Arbuzov reaction, *Synthetic Communications* 28 (1998) 4317 - 4323.
- [7] J.J. Kiddle, A.F. Gurley, Microwave irradiation in organophosphorus chemistry 1: the michaelis-arbuzov reaction, *Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements* 160 (2000) 195 - 205.
- [8] J. Ballester, J. Gatignol, G. Schmidt, C. Alayrac, A.C. Gaumont, M. Taillefer, A Copper-catalyzed variant of the Michaelis–Arbuzov reaction, *Chem Cat Chem* 6 (2014) 1549–1552.
- [9] D.S. Rao, S.K.T. Basha, C.N. Raju, $\text{CeCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$: A heterogeneous catalyst for Michaelis-Arbuzov reaction: High yield synthesis of arylmethyl/heteroaryl phosphonates, *Der Pharmacia Lettre* 5 (2013) 341–349.
- [10] M.E. Fernández-Valle, R. Martínez-Álvarez, D. Molero-Vílchez, Z.D. Pardo, E. Sáez-Barajas, A. Herrera, 2D ultrafast HMBC ^1H , ^{31}P : obtaining mechanistic details on the Michaelis–Arbuzov reaction, *J Org Chem.* 16 (2015) 799 - 805.
- [11] V.S. Abramov, Reaction of dialkyl phosphites with aldehydes and ketones. A new method of preparation of esters of hydroxyalkanephosphonic acids, *Zh Obshch Khim* 22 (1952) 647 - 652.

- [12] A.N. Pudovik, G.A. Zametaeva, New method for the synthesis of phosphonic and phosphinic esters and their thio analogs communication 13. Addition of o,o-diethyl hydrogen phosphorothidite to ketones and aldehydes, Russian Chemical Bulletin 1 (1952) 825 - 830.
- [13] R.U. Pokalwar, R.V. Hangarge, P.V. Maske, M.S. Shingare, Synthesis and antibacterial activities of α -hydroxyphosphonates and α -acetyloxyphosphonates derived from 2-chloroquinoline-3-carbaldehyde, ARKIVOC XI (2006) 196 - 204.
- [14] P.V. Shinde, A.H. Kategaonkar, B.B. Shingate, M.S. Shingare, An organocatalyzed facile and rapid access to α -hydroxy and α -amino phosphonates under conventional/ultrasound technique, Tetrahedron Letters 52 (2011) 2889 - 2892.
- [15] H.R. Ramanarivo, A. Solhy, Jalila Sebti, A. Smahi, M. Zahouily, J. Clark, S. Sebti, An eco-friendly Paradigm for the synthesis of α -hydroxyphosphonates using Sodium-modified fluorapatite under solvent less conditions, ACS Sustainable Chem. Eng. 1 (2013) 403–409.
- [16] L. Ouksel, S. Chafaa, R. Bourzami, N. Hamdouni, M. Sebais, N. Chafai, Crystal structure, vibrational, spectral investigation, quantum chemical DFT calculations and thermal behavior of Diethyl [hydroxy (phenyl) methyl] phosphonate, J. Mol. Struct. 1144 (2017) 389–395.
- [17] M.I. Kabachnik, T.Y. Medved, Новый метод синтеза α -аминофосфиновых кислот, Dokl Akad Nauk SSSR. 83 (1952) 689 - 692.
- [18] E.K. Fields, The synthesis of esters of substituted amino phosphonic acids, J. Am. Chem. Soc. 74 (1952) 1528–1531.
- [19] B.C. Ranu, A. Hajra, U. Jana, General procedure for the synthesis of α -amino phosphonates from aldehydes and ketones using indium(III) chloride as a catalyst, Organic Letters 1 (1999) 1141–1143.
- [20] N. Azizi, M.R..Saidi, Lithium perchlorate-catalyzed three-component coupling: a facile and general method for the synthesis of α -aminophosphonates under solvent-free conditions, European Journal of Organic Chemistry 23 (2003) 4630–4533.
- [21] A.K. Bhattacharya, K.C. Rana, Amberlite-IR 120 catalyzed three-component synthesis of α -amino phosphonates in one-pot, Tetrahedron Letters 49 (2008) 2598–2601.
- [22] K. Moedritzer, R.R. Irani, Synthesis and properties of mono- and poly-methylene-diphosphonic acids and esters, Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry 22 (1961) 297 - 304.

- [23] K. Moedritzer, R.R.Irani, The direct synthesis of α -aminomethylphosphonic acids. Mannich-Type reactions with orthophosphorous acid, *J. Org. Chem.* 31 (1966) 1603–1607.
- [24] R. Tyka, Novel synthesis of α -aminophosphonic acids, *Tetrahedron Letters* 11 (1970) 677 - 680.
- [25] J. Kahovec, F. Švec, M. Marhol, Simple preparation of aminomethanephosphonic acid, *Organic Preparations and Procedures International* 10 (1978) 285 - 288.
- [26] P.B. Iveson, M.P. Lowe, J.C. Lockhart, Monitoring the Moedritzer-Irani synthesis of aminoalkyl phosphonates, *Polyhedron* 12 (1993) 2313 - 2323.
- [27] A.M. Lacoste, C. Dumora, J. ZoÑ, Aminooxyphosphonates as slow binding inhibitors of aspartate and alanine aminotransferases from porcine heart, *Journal of Enzyme Inhibition* 7 (1993) 237 - 248.
- [28] I. Kraicheva, Addition products of dibutyl phosphite to Schiff bases, *Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements* 134 (1998) 287 - 294.
- [29] B. Boduszek, A. Halama, R. Latajka, A simple one-step synthesis of monoesters of aminophosphonic, *Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements* 158 (2000) 141 - 149.
- [30] A. Manjula, B.V. Rao, P. Neelakantan, One-Pot synthesis of α -aminophosphonates: An inexpensive approach, *Synthetic Communications* 33 (2003) 2963 - 2969.
- [31] I. Kraicheva, P. Finocchiaro, S. Failla, Synthesis and NMR spectroscopic study of new furan-derived bis(aminophosphonates), *Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements* 182 (2007) 57 - 64.
- [32] R.U. Pokalwar, R.V. Hangarge, B.R. Madje, M.N. Ware, M.S. Shingare, Simple and high yielding synthesis of new α -aminophosphonates from imines, *Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements* 183 (2008) 1461 - 1470.
- [33] S.S. Sonar, S.A. Sadaphal, V.B. Labade, B.B. Shingate, M.S. Shingare, An efficient synthesis and antibacterial screening of novel oxazepine α -aminophosphonates by ultrasound approach, *Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements* 185 (2009) 65 - 73.

- [34] D. Fang, C. Jiao, B. Ji, One-Pot, three-component synthesis of α -aminophosphonates catalyzed by acyclic acidic ionic liquids, Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements 185 (2010) 2520 - 2526.
- [35] M. Varalakshmi, D. Srinivasulu, D. Rajasekhar, C. Naga Raju, S. Sreevani, $CeCl_3 \cdot 7H_2O$ catalyzed, microwave-assisted high-yield synthesis of α -aminophosphonates and their biological studies, Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements 189 (2014) 106 - 112.
- [36] A. Hellal, S. Chafaa, N. Chafai, Synthesis, characterization and computational studies of three α -amino-phosphonic acids derivatives from Meta, Ortho and Para aminophenol, J. Mol. Struct. 1103 (2016) 110–124.
- [37] A. Hellal, S. Chafaa, L. Touafri, An eco-friendly procedure for the efficient synthesis of diethyl α -aminophosphonates in aqueous media using natural acids as a catalyst, Korean J. Chem. Eng. 33 (2016) 2366–2373.
- [38] F. Chen, X. Wang, Z. Wang, Z. Han, X. Fu, P. Jiang, R. Wan, Design, synthesis, crystal structure and bioactivity evaluation of novel diethyl(arylfuranyl)(arylpyrazolylamino) methane phosphonates, Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements 192 (2017) 1127 - 1133.
- [39] N. Labjar, M. Lebrini, F. Bentiss, N.E. Chihib, S. El Hajjaji, C. Jama, Corrosion inhibition of carbon steel and antibacterial properties of aminotris-(methylenephosphonic) acid, Materials Chemistry and Physics 119 (2010) 330–336.
- [40] R. Laamari, J. Benzakour, F. Berrekhis, A. Abouelfida, A. Derja, D. Villemin, Corrosion inhibition of carbon steel in hydrochloric acid 0.5 M by hexa methylene diaminetetramethyl-phosphonic acid, Arabian Journal of Chemistry 4 (2011) 271–277.
- [41] C.B. Verma, A. Singh, G. Pallikonda, M. Chakravarty, M.A. Quraishi, I. Bahadur, E.E. Ebenso, Aryl sulfonamidomethylphosphonates as new class of green corrosion inhibitors for mild steel in 1 M HCl: Electrochemical, surface and quantum chemical investigation, Journal of Molecular Liquids 209 (2015) 306–319.
- [42] M.R. Laamari, J. Benzakour, F. Berrekhis, M. Bakasse, D. Villemin, Investigation of the effect of piperidin-1-yl-phosphonic acid on corrosion of iron in sulfuric acid, Arabian Journal of Chemistry 9 (2016) S1218–S1224.

- [43] S. Merah, L. Larabi, O. Abderrahim, Y. Harek, Study of corrosion inhibition of C38 steel in 1 M HCl solution by polyethyleneiminemethylene phosphonic acid, *Int J Ind Chem*, 8 (2017) 263–272.
- [44] X.H. To, N. Pebere, N. Pelaprat, B. Boutevin, Y. Hervaud, A corrosion-protective film formed on a carbon steel by an organic phosphonate, *Corrosion Science* 39 (1997) 1925 - 1934.
- [45] M. Yadav, D. Sharma, S. Kumar, S. Kumar, I. Bahadur, E.E. Ebenso, Electrochemical and theoretical studies on amino phosphonates as efficient corrosion inhibitor for N80 steel in hydrochloric acid solution, *Int. J. Electrochem. Sci.* 9 (2014) 6580 - 6593.
- [46] N. Chafai, S. Chafaa, K. Benbougerra, D. Daoud, A. Hellal, M. Mehri, Synthesis, characterization and the inhibition activity of a new α -aminophosphonic derivative on the corrosion of XC48 carbon steel in 0.5 M H₂SO₄: Experimental and theoretical studies, *J Taiwan Inst Chem E* 70 (2017) 331–344.
- [47] N.K. Gupta, C. Verma, R. Salghi, H. Lgaz, A.K. Mukherjee, M.A. Quraishi, New phosphonate based corrosion inhibitors for mild steel in hydrochloric acid useful for industrial pickling process: Experimental and Theoretical approach, *New J. Chem.* 41(2017) 13114 - 13129.
- [48] S. Chinnam, C. Potturi, S. Maddila, V.B.R. Muttana, A. Ediga, V. Chinnam, Synthesis, spectral characterization and antimicrobial evaluation of novel α -aminophosphonates, *Der Pharma Chemica* 5 (2013) 327 - 333.
- [49] N. Onița, I. Șișu, M. Penescu, V.L. Purcarea, L. Kurunczi, Synthesis, characterization and biological activity of some α -aminophosphonates, *Farmacia* 58 (2010) 531 - 545.
- [50] S.S. Reddy, V.K. Rao, B.S. Krishna, C.S. Reddy, P.V. Rao, C.N. Raju, Synthesis, antimicrobial, and antioxidant activity of new α -aminophosphonates, *Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements*, 186 (2011) 1411 - 1421.
- [51] A.A. El Gokha, I.M.S. Ghanim, A.E. Abdel Megeed, E. Shaban, I.E. El Sayed, Synthesis and antibacterial activity of novel α -aminophosphonates bearing a quinoline moiety, *Int J Pharm Sci Res* 7 (2016) 181 - 189.
- [52] A. Hellal, S. Chafaa, N. Chafai, Synthesis, antibacterial and antifungal screening of three new of alpha-aminophosphonic acids, *International Journal of Scientific & Engineering Research* 6 (2015) 1622 - 1627.

- [53] R. Zarychanski, E. Elphee, P. Walton, J. Johnston, Osteonecrosis of the jaw associated with pamidronate therapy, *Am J Hematol* 81 (2006) 73–75.
- [54] O. Hiroyuki, Clinical efficacy of risedronate in improving the quality of life of patients with primary osteoporosis, *Journal of Rural Medicine* 2 (2005) 24 - 29.
- [55] F. Bauss, R.C. Schimmer, Ibandronate: the first once-monthly oral bisphosphonate for treatment of postmenopausal osteoporosis, *Therapeutics and clinical risk management* 2 (2006) 3–18.
- [56] J. Iwamoto, T. Takeda, Y. Sato, Efficacy and safety of alendronate and risedronate for postmenopausal osteoporosis, *Curr Med Res Opin.* 22 (2006) 919 - 928.
- [57] S. Kirkiacharian, *Guide de chimie médicinale et médicaments*. Editions TEC & DOC. Paris : Lavoisier; 2010, p. 366 - 364.
- [58] E. De Clercq, T. Sakuma, M. Baba, R. Pauwels, J. Balzarini, I. Rosenberg, Antiviral activity of phosphonylmethoxyalkyl derivatives of purine and pyrimidines, *Antivir Res* 8 (1987) 261–272.
- [59] E. De Clercq, Antivirals and antiviral strategies, *Nature Rev Microbiol* 2 (2004) 704–720.
- [60] E. De Clercq, A. Holy', Acyclic nucleoside phosphonates: a key class of antiviral drugs, *Nat Rev Drug Discov* 4 (2005) 928–940.
- [61] E. De Clercq, A. Holy', I. Rosenberg, T. Sakuma, J. Balzarini, P.C. Maudgal, A novel selective broad-spectrum anti-DNA virus agent, *Nature* 323 (1986) 464–467.
- [62] P. Marcellin, T.T. Chang, S.G. Lim, M.J. Tong, W. Sievert, M.L. Shiffman, et al, Adefovir dipivoxil for the treatment of hepatitis B e antigen-positive chronic hepatitis B, *N Engl J Med* 348 (2003) 808–816.
- [63] S.J. Hadziyannis, N.C. Tassopoulos, E.J. Heahcote, T.T. Chang, G. Kitis, M. Rizzetto, P. Marcellin, S.G. Lim, Z. Goodman, J. Ma, S. Arterburn, S. Xiong, G. Currie, C.L. Brosgart, Long-term therapy with adefovir dipivoxil for HBeAg-negative chronic hepatitis B, *N Engl J Med* 352 (2005) 2673–2681.
- [64] J. Balzarini, A. Holy', J. Jindrich, L. Naesens, R. Snoeck, D. Schols, E. De Clercq, Differential antiherpesvirus and antiretrovirus effects of the (S) and (R) enantiomers of

acyclic nucleoside phosphonates: potent and selective in vitro and in vivo antiretrovirus activities of (R)-9-(2-phosphonomethoxypropyl)-2,6-diaminopurine, *Antimicrob Agents Chemother* 37 (1993) 332–338.

[65] E. De Clercq, Acyclic nucleoside phosphonates: Past, present and future Bridging chemistry to HIV, HBV, HCV, HPV, adeno-, herpes-, and poxvirus infections: The phosphonate bridge, *Biochemical pharmacology* 73 (2007) 911–922.

[66] S. Bhagat, P. Shah, S.K. Garg, S. Mishra, P.K. Kaur, S. Singhb, A.K. Chakraborti, α -Aminophosphonates as novel anti-leishmanial chemotypes: synthesis, biological evaluation, and CoMFA studies, *Med. Chem. Commun.* 5 (2014) 665 - 670.

[67] G. Schwarzenbach, H. Ackermann, P. Ruckstuhl, Complex ions. Part 15. New derivatives of iminodiacetic acid and their alkaline earth complexes. Connection between acidity and complex formation, *Helv.Chim.Acta* 32 (1949)1175 - 1186.

[68] S. Westerback, A.E. Martell, Ethylenediaminetetra(methylenephosphonic acid), *Nature* 178 (1956) 321 - 322.

[69] M.I. Kabachnik, T.I. Medved, G.K. Kozlova, V.S. Balabukha, M.M. Seniavin, L.I. Tikhonova, Synthesis and evaluation of the complex-forming ability of some organophosphorus compounds, *Russ Chem Bull* 7 (1958) 1038–1043.

[70] R.J. Motekaitis, I. Murase, A.E. Martelli, Synthesis and chelating tendencies of ethylenediamine-n,n'-di(methylenephosphinic) acid, ethylenediamine-n,n,n',n'-tetra(methylenephosphinic)acid and ethylenediamine-n,n'-di(methylenephosphonic) acid, *J. inorg. nucl. Chem.* 33 (1971) 3353–3365.

[71] S. Chafaa, Nouvelle génération de chélatants acides phénols méthylphosphoniques propriétés thermodynamiques et spectroscopiques. Thèse de doctorat en chimie, Université Louis Pasteur, Strasbourg 1 (France), 1993.

[72] S.V. Matveev, F. L. Bel'skii, A.G. Matveeva, A.Y. Gukasova, Y.M. Pofikarpov, M.L. Kabachnik, N-Substituted 2-aminoethylidenediphosphonic acids as eomplexones, *Russ. Chem. Bull.* 47 (1998) 1736 - 1740.

[73] B.C. Barja, J. Herszage, M.S. Afonso, Iron(III)–phosphonate complexes, *Polyhedron* 20 (2001) 1821–1830.

- [74] V. Kubíček, J. Kotek, P. Hermann, I. Lukeš, Aminoalkylbis(phosphonates): Their complexation properties in solution and in the solid state, *Eur. J. Inorg. Chem.* 2007 (2007) 333–344.
- [75] S. Möller, S. Prikler, J.W. Einax, Pulse polarographic determination of the complexation capacity of various organic phosphonates of heavy metals with the aid of design of experiments, *Microchemical Journal* 96 (2010) 296 - 300.
- [76] B. Nowack, The behavior of phosphonates in wastewater treatment plants of Switzerland, *Water Research* 32 (1998) 1271–1279.
- [77] M.L. Re, J.S. Gill, The effect of polyamino polyether methylene phosphonate on the crystallization kinetics of calcium carbonate: A constant composition study, *NACE International Corrosion* 96 (1996) 24 - 29.
- [78] Z. Amjad, R.T. Landgraf, J.L. Penn, Calcium sulfate dihydrate (gypsum) scale inhibition by PAA, PAPEMP, and PAA/PAPEMP blend, *Int. J. Corros. Scale Inhib.* 3 (2014) 35–47.

Chapitre II

***SYNTHESE ET
CHARACTERISATION***

II.1. Introduction

Dans ce chapitre on a synthétisé quatre nouveaux produits, deux dérivés esters α -aminophosphonates et deux imines correspondants. En outre, les structures moléculaires des composés synthétisés ont été déterminées par les méthodes physicochimiques, notamment mesure de leurs points de fusion, spectrophotométrie UV-Vis, spectroscopie IR, RMN¹H, RMN¹³C et RMN³¹P.

Pour la synthèse des phosphonates, plusieurs méthodes peuvent être appliquées parmi eux la réaction à trois composants de **Kabachnik-Fields** [1, 2] et la procédure de synthèse décrite par *Krishna et al* [3].

II.2. Synthèse et caractérisation d'une série de molécules

II.2.1. Synthèse de l'imine (E)-N, N-diméthyl-4-((phénylimino)méthyl) aniline (E-NDPIMA)

Dans un ballon de 50 ml surmonté d'un réfrigérant, le (E)-N, N-diméthyl-4-((phénylimino)méthyl) aniline (E-NDPIMA), est synthétisé par condensation de 1.0 mmol d'aniline avec 1.0 mmol de 4-(diméthylamino) benzaldéhyde (DMABA) sous agitation dans le méthanol à 65°C. Après une heure, on obtient un précipité solide de couleur jaune qui a été filtré sur papier filtre, lavé plusieurs fois avec du méthanol et de l'éther diéthylique et séché à l'air. Le déroulement de la réaction au cours du temps est suivi par chromatographie sur couche mince (CCM) en utilisant des plaques en gel de silice sur un support d'aluminium, le système d'éluion était acétate d'éthyle/n-hexane (1/4). La séquence réactionnelle est présentée par la Figure II.1.

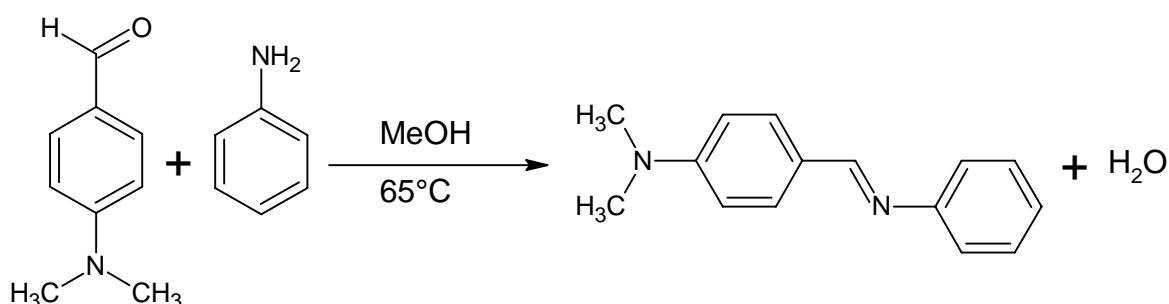


Figure II.1 : Séquence réactionnelle de préparation de l'imine (E)-N, N-diméthyl-4-((phénylimino)méthyl) aniline (E-NDPIMA).

II.2.2. Synthèse de l'ester, diéthyle (4 (diméthylamino)phényl)(phénylamino)méthyl phosphonate (α -APD1)

L'ester α -aminophosphonates correspondant à l'imine **E-NDPIMA**, le diéthyle(4-(diméthylamino)phényl)(phénylamino)méthyl phosphonate (α -APD1), a été préparé en employant la procédure suivante : Dans un ballon de 50 ml surmonté d'un réfrigérant, on dissout 1.0 mmol d'aniline et 1.0 mmol de 4-(diméthylamino) benzaldéhyde dans le toluène (5 ml) à température ambiante, agité pendant 1 heure. Ensuite, on a ajouté goutte à goutte 1.0 mmol de diéthylphosphite à ce mélange, puis le mélange réactionnel est chauffé sous reflux dans le toluène à 80°C pendant 30 min. L'évolution de la réaction au cours du temps est suivie par CCM dans un système d'éluion constitué d'acétate d'éthyle/n-hexane (1/4). À la fin de la réaction, le produit obtenu est refroidi et concentré en éliminant le toluène par évaporation sous vide à l'aide d'un évaporateur rotatif liée à une pompe à vide. En fin, le produit solide final est lavé plusieurs fois par l'éther diéthylique et finalement séché à l'aire libre sous une température ambiante. La séquence réactionnelle est présentée par la Figure II.2.

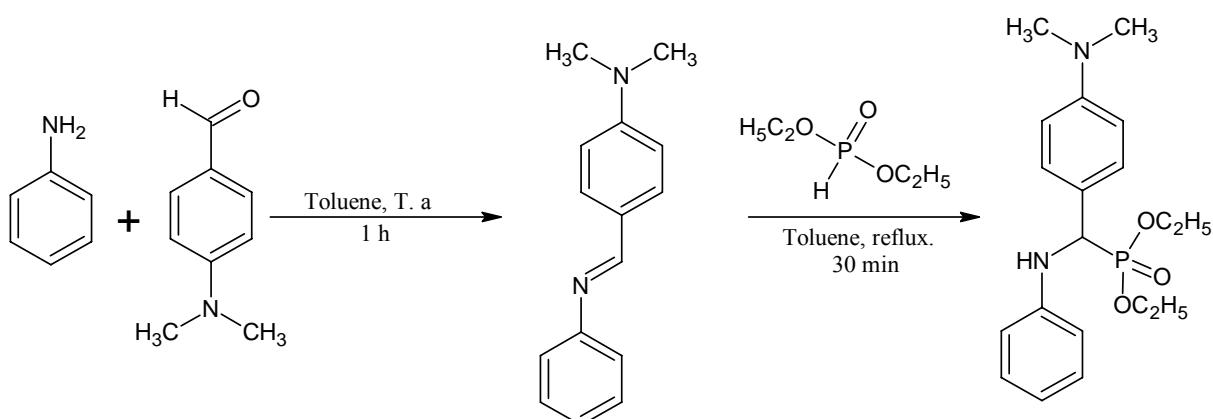


Figure II.2 : Séquence réactionnelle de synthèse de l'ester diéthyle(4-(diméthylamino)phényl) (phénylamino) méthyl phosphonate (α -APD1).

II.2.3. Synthèse de l'imine (E)-8-((2-nitrobenzylidene)amino)naphthalen-1-amine (E-NBANA)

Le (E)-8-((2-nitrobenzylidene)amino)naphthalen-1-amine (**E-NBANA**) est synthétisé par condensation de 1.0 mmol de 1,8-diamino-naphtalène (**DAN**) avec 2.0 mmol de 2-nitrobenzaldéhyde (**NBA**) sous reflux en méthanol. Ensuite, le mélange réactionnel est agité magnétiquement à la température 65°C pendant 1 heure. La progression de la réaction au cours

du temps a été contrôlé par chromatographie sur couche mince CCM dans un système d'éluion acétate d'éthyle/n-hexane (1/4). A la fin de la réaction (duré), on observe la formation d'un précipité solide qu'est filtré sur un papier filtre, lavé ensuite par méthanol plusieurs fois, puis séché à l'aire libre jusqu'à l'obtention d'un solide cristallin d'une couleur rouge brique. La réaction de synthèse est présentée par la Figure II.3.

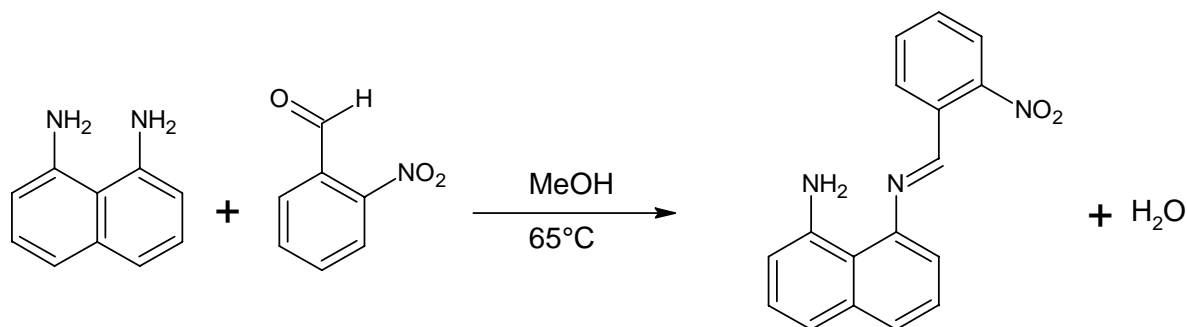


Figure II.3 : Séquence réactionnelle de préparation de l'imine (E)-8-((2-nitrobenzylidene)amino) naphthalen-1-amine (**E-NBANA**).

II.2.4. Synthèse de l'ester α -aminophosphonate diéthyl(((8-aminonaphthalèn-1-yl)amino)(2-nitrophényl)méthyl)phosphonate (α -APD2)

Pour la préparation de l'ester diéthyl(((8-aminonaphthalèn-1-yl)amino)(2-nitrophényl)méthyl)phosphonate (α -APD2) on fait réagir à la fois trois composés : 1.0 mmol de 1,8-diamino-naphtalène (**DAN**), 1.0 mmol de 2-nitrobenzaldéhyde (**NBA**) et 1.0 mmol du triéthylphosphite en présence de 0.5 mmol de $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ comme catalyseur, ensuite le mélange est mis sous agitation magnétique à la température 60°C pendant 1h. L'évolution de la réaction est contrôlée par CCM en utilisant un système d'éluion constituée acétate d'éthyle/n-hexane (1/4) à la fin de la réaction on obtient un mélange de couleur marron. A ce mélange on a ajouté 10.0 ml de chloroforme pour faire précipité le catalyseur, puis on a filtré sur un papier filtre. Le filtrant est traité par l'eau distillée, afin d'extraire la phase minérale ($\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), et de récupérer la phase organique, celle-ci a été séchée par l'ajout du MgSO_4 pour absorber les traces de l'eau, puis on filtre. Le filtrat est concentré par l'élimination du solvant à l'aide d'un évaporateur rotatif sous vide. Après purification et séchage à l'aire libre, on obtient un produit final solide de couleur marron foncée. La séquence réactionnelle est présentée par la Figure II.4.

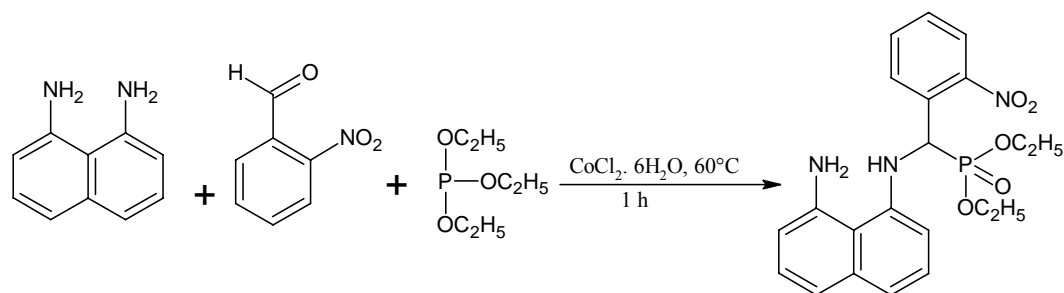


Figure II.4 : Séquence réactionnelle de synthèse de l'ester α -aminophosphonate α -APD2.

II.3. Mécanismes réactionnels

Les mécanismes réactionnels proposés pour la formation des imines synthétisées, sont illustrés par les figures II. 5 et II.7.

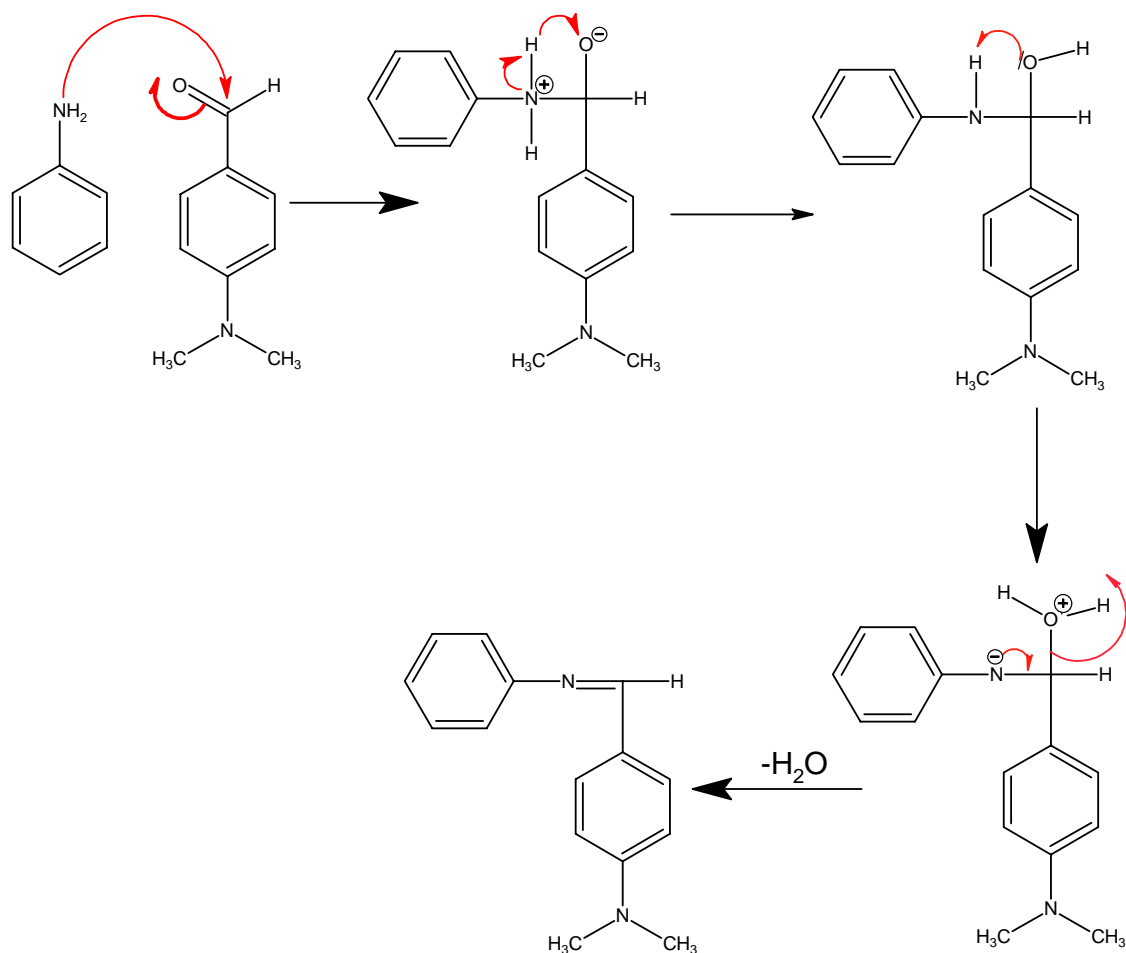


Figure II.5 : Mécanisme réactionnel proposé pour la synthèse du composé E-NDPIMA.

Les mécanismes réactionnels de phosphonylation des imines par les alkyles phosphites sont illustrés par les figures II.6 et II.8.

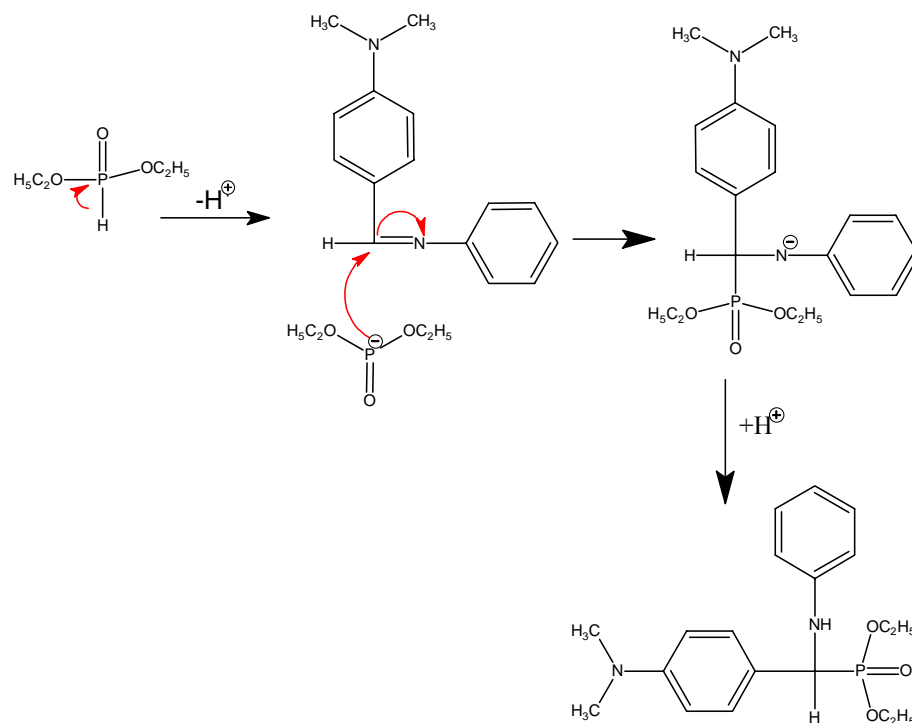


Figure II.6 : Mécanisme réactionnel proposé pour la synthèse du composé α -APD1.

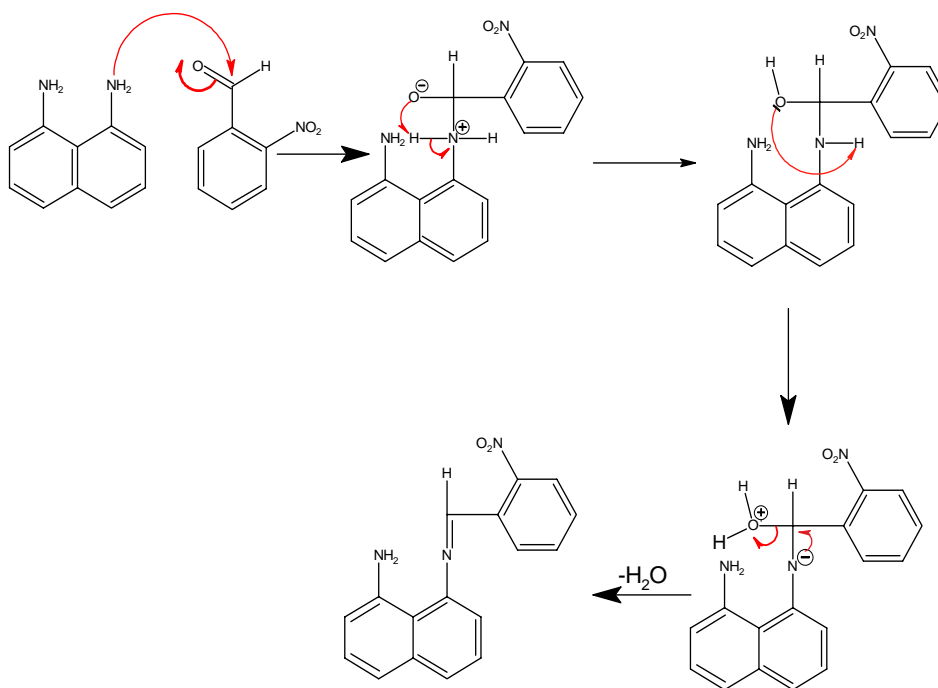


Figure II.7 : Mécanisme réactionnel proposé pour la synthèse du composé E-NBANA

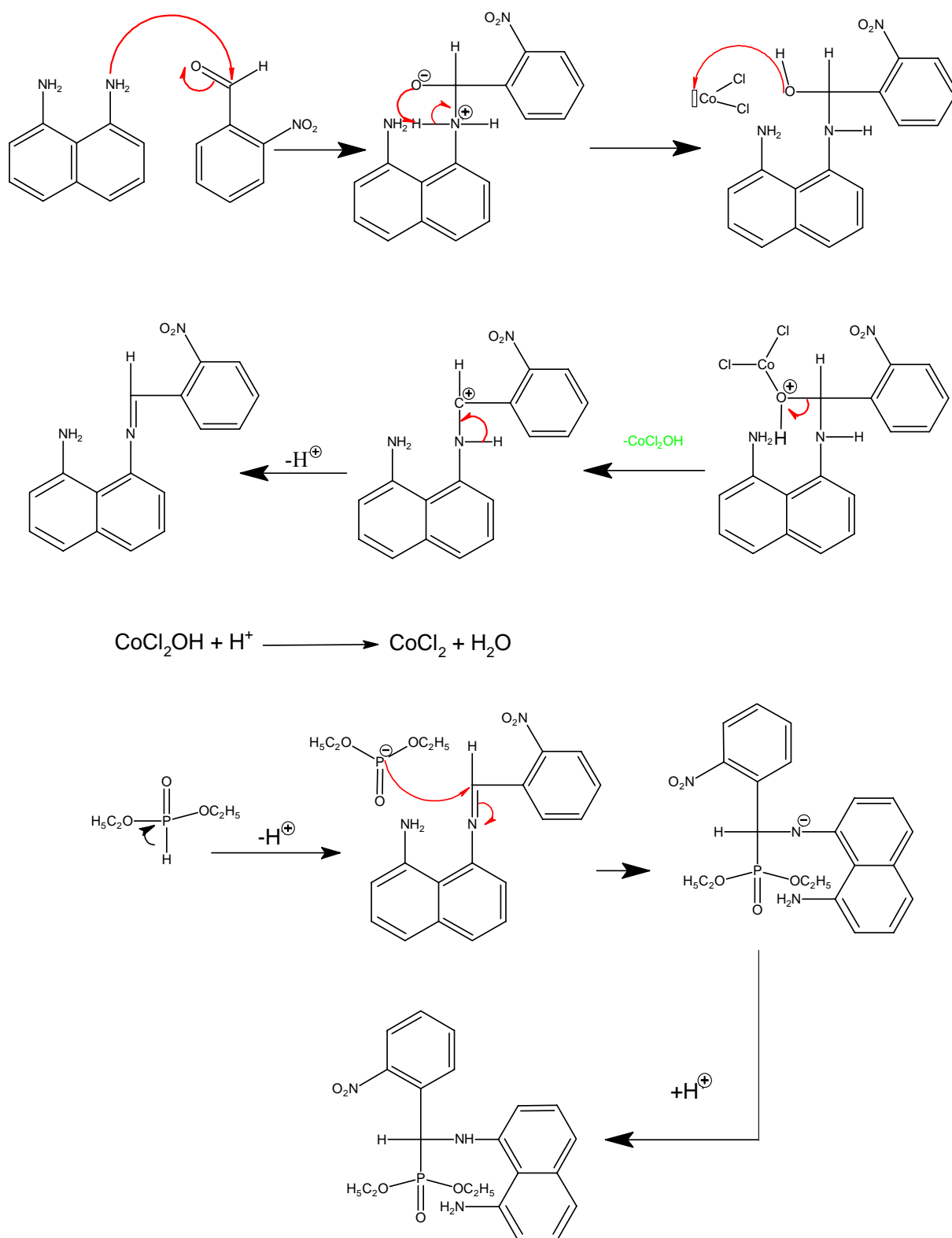


Figure II.8 : Mécanisme réactionnel proposé pour la synthèse du composé α -APD2.

II.4. Caractérisation des produits synthétisés

Les composés synthétisés ont été caractérisés par les différentes méthodes physicochimiques, d'une part en déterminant l'une des propriétés physiques de ces composés solides qu'est le point de fusion, et d'autre part en les caractérisant par les méthodes spectrales notamment ultraviolet visible (UV-Vis), infrarouge (IR) et résonance magnétique nucléaire (RMN ^1H , RMN ^{13}C et RMN ^{31}P).

II.4.1. Mesure des points de fusion des molécules synthétisées

Le point de fusion est l'une des propriétés physiques caractéristiques des corps purs. Par définition, c'est la température mesurée à une pression constante, à laquelle un composé chimique passe de l'état solide à l'état liquide. Généralement, elle est mesurée sous pression atmosphérique. En effet, il est possible d'identifier un composé chimique par la mesure de son point de fusion. Malgré que cette information quantitative n'est pas suffisante pour permettre une identification formelle du composé chimique ciblé, elle nous donne une idée préliminaire sur la nature de ce composé en le comparant avec des composés ayant une température de fusion différente de celle mesurée.

Les points de fusion (T_f) des produits synthétisés dans ce travail ont été mesurés en utilisant un appareil de type banc Kofler et les résultats obtenus sont résumés dans le Tableau II.1. Selon le Tableau II.1, on observe que les points de fusion mesurés pour les composés synthétisés sont différentes et supérieurs aux celles des produits de départ, ceci montre d'une part que les composés synthétisés ont des structures moléculaires différentes aux celles des produits de départ et d'autre part ont des masses moléculaires supérieurs aux celles des composés de départ. Le tableau II.1 montre également une différence notable entre les quatre produits synthétisés d'une part et les réactifs d'autre part, les valeurs de point de fusion mesurées sont en bon accord avec les masses moléculaires prévues pour les produits synthétisés. Ce résultat prouve l'obtention de nouvelles molécules.

Tableau II.1: Points de fusions des produits de départ et des produits synthétisés.

Produits de départ	Point de fusion (°C)	Produits synthétisé	Point de fusion (°C)
Aniline	- 6	α -APD1	112
DMABA	74	E-NDPIMA	138
DAN	63	α -APD2	226
NBA	39.5	E-NBANA	198

II.4.2. Spectrophotométrie UV - Vis

Les spectres UV-Vis identifiants les bandes d'absorption caractéristiques des produits synthétisés et celles des produits de départ sont réalisés en utilisant un spectrophotomètre JASCO V-650 piloté par le logiciel Spectra Manager. En outre, les mesures ont été effectuées dans des cuves en quartz de 1 cm de trajet optique contenant des solutions des molécules synthétisées dans l'éthanol. Les longueurs d'onde correspondant aux absorbances maximales λ_{\max} sont exprimées en nanomètre (nm) et enregistrées à température ambiante dans le domaine allant de 190 nm à 800 nm.

Les spectres UV-Vis des produits synthétisés et des produits de départ sont présentés par les Figures II.9 et II.10. On constate des différences bien distinguées entre les spectres des produits obtenus et les spectres des molécules de départ.

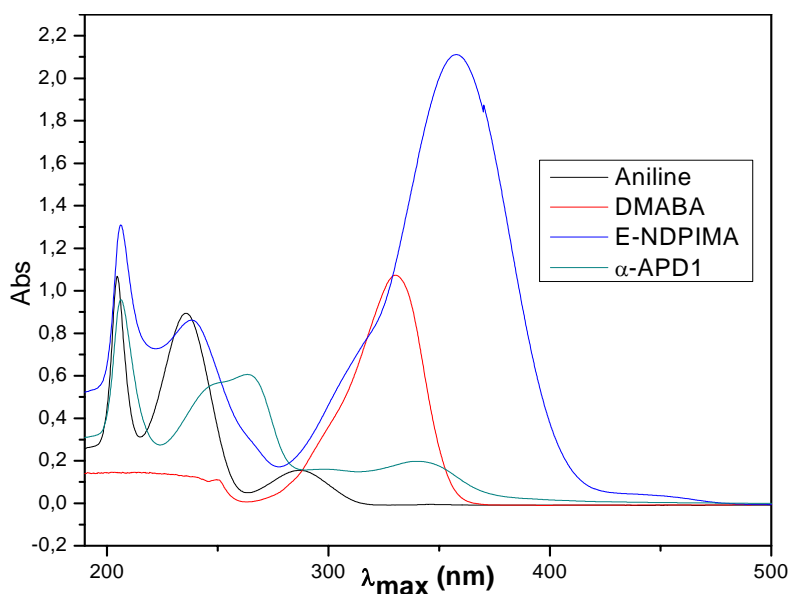


Figure II.9 : Spectres UV-Vis de l'aniline, du **DMABA**, d'**E-NDPIMA** et du **α -APD1** enregistrés en milieu méthanol.

L'interprétation des spectres présentés dans la Figure II.9 montrent que :

Le spectre UV-Vis enregistré pour l'**E-NDPIMA** est caractérisé par trois bandes d'absorption situées à $\lambda_{\max} = 206$ nm, $\lambda_{\max} = 237$ nm et $\lambda_{\max} = 357$ nm.

Le spectre du **α -APD1** présente quatre bandes d'absorption situées à $\lambda_{\max} = 206$ nm, $\lambda_{\max} = 246$ nm, $\lambda_{\max} = 263$ nm et $\lambda_{\max} = 341$ nm.

À travers les résultats qu'on a tirés à partir des spectres de la Figure II.9 on peut récapituler les principales observations suivantes:

- La disparition totale de la bande d'absorption située à $\lambda_{\max} = 286$ nm caractérisant le spectre de l'aniline sur les spectres des produits synthétisés l'**E-NDPIMA** et le **α -APD1**.
- L'apparition de nouvelles bandes : une bande sur le spectre de l'**E-NDPIMA** située à $\lambda_{\max} = 357$ nm et trois bandes sur le spectre d' **α -APD1** situées à $\lambda_{\max} = 246$ nm, $\lambda_{\max} = 265$ nm et $\lambda_{\max} = 341$ nm.
- Des différences entre les bandes caractéristiques de l'aniline et celles des produits synthétisés (**α -APD1** et **E-NDPIMA**).

La Figure II.10 représente les spectres UV-Vis des produits de départ **DAN**, du **NBA**, d'**E-NBANA** et du **α -APD2**.

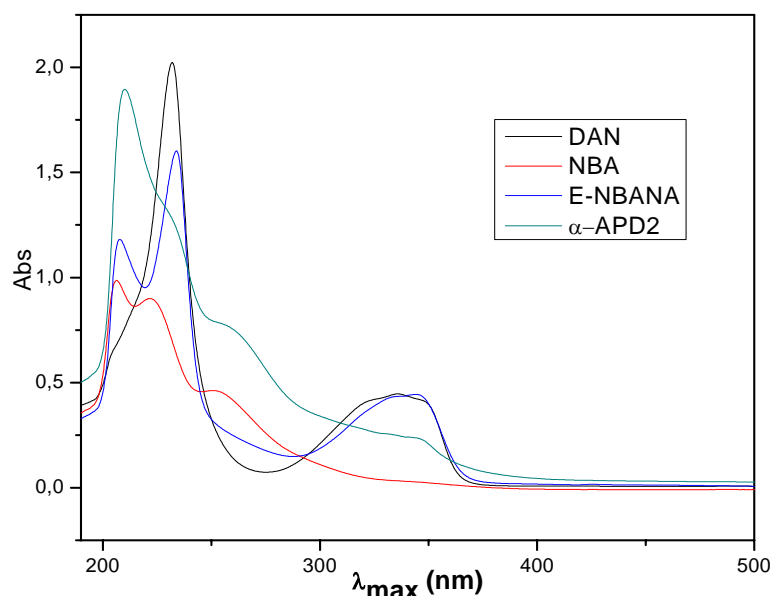


Figure II.10 : Spectres UV-Vis du **DAN**, du **NBA**, d'**E-NBANA** et du **α -APD2** enregistrés en milieu méthanol.

L'interprétation des spectres de la Figure II.10 montre que :

Le spectre du composé **E-NBANA** est caractérisé par une bande d'absorption située à 208 nm et deux bandes d'absorption bien définies situées à 234 nm et 343 nm.

Le spectre UV-Vis caractéristique du composé **α -APD2** présente une bande d'absorption située à 210 nm et trois épaulements situés à 233 nm, 260,93 nm et 347 nm respectivement.

Selon les résultats des spectres de la Figure II.10 on observe :

- La disparition de la bande d'absorption située à 222 nm caractéristique de la molécule **NBA** sur le spectre de l'**E-NBANA** et le spectre du **α -APD2**;

- Le déplacement de la bande située à 336 nm caractéristique de la molécule de départ DAN vers 345 nm sur le spectre du α -APD2;
- L'apparition d'une nouvelle bande située à 347 nm sur le spectre du composé α -APD2.

II.4.3. Spectroscopie infrarouge (IR)

Les Figures II.11 et II.12 présentent les spectres IR des molécules synthétisées et leurs produits de départ. Ces spectres sont enregistrés à l'état solide en utilisant la technique ATR-FTIR à l'aide d'un spectromètre JASCO FT/IR-4200, dans le domaine de fréquences allant de 4000 à 500 cm^{-1} .

L'identification des pics caractéristiques des spectres obtenus montrent des différences bien claires entre les fréquences d'absorption des composés synthétisés et celles des produits de départ. Les Figures II.11 et II.12 montrent les spectres IR caractéristiques des produits de départ utilisés durant la synthèse et les produits synthétisés α -APD1 et E-NDPIMA.

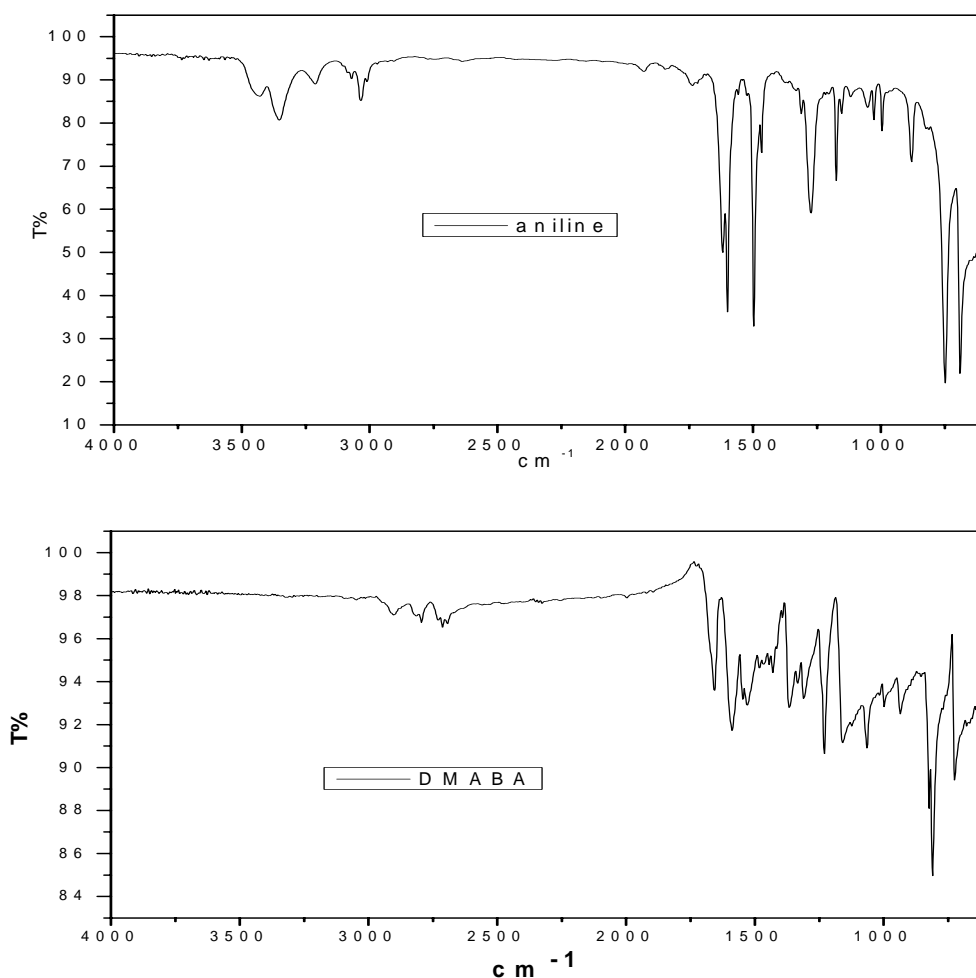


Figure II.11: Spectres IR caractéristiques des produits de départ (aniline, DMABA).

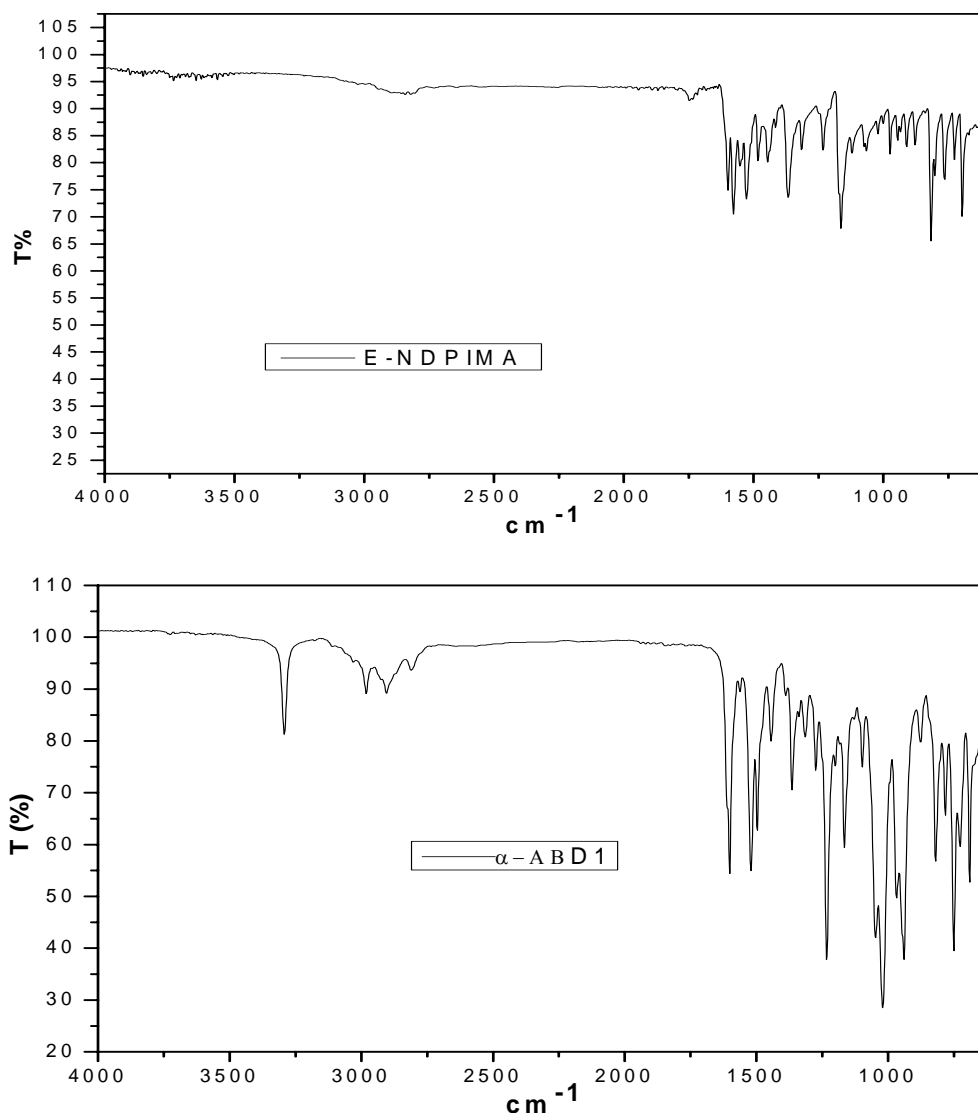


Figure II.12 : Spectres IR caractéristiques des produits synthésés (α -APD1, E-NDPIMA).

Comme la montre la Figure II.11 et la Figure II.12, nous observons que les spectres infrarouges de l'**E-NDPIMA** se caractérisent par la disparition de la bande d'amine du produit de départ (aniline) située dans l'intervalle $3432 - 3354 \text{ cm}^{-1}$, et l'apparition d'une nouvelle bande située à 1600 cm^{-1} attribuée à la fonction C=N de l'imine formée ($\bar{\nu}_{\text{C=N}}$). En outre, les bandes d'absorption observées aux environ de 904 cm^{-1} et 758 cm^{-1} sont caractéristiques aux vibrations des groupes fonctionnels C - H_{aliphatiques} ($\bar{\nu}_{\text{C-H aliph}}$) et C - H_{aromatiques} ($\bar{\nu}_{\text{arom-CH}}$), respectivement. Enfin, on peut dire que les bandes d'absorption attribuées aux groupements fonctionnels C - H_{aliphatique}, C - H_{aromatiques} et C=C_{aromatiques} sont toujours observées, ce qui confirme l'intervention des produits de départ dans la réaction.

Sur le spectre infrarouge du α -APD1 nous remarquons l'apparition des nouveaux pics suivants :

- Pics situées à 1231 cm^{-1} , à 1162 cm^{-1} et à 1102 cm^{-1} attribuées à la fonction P=O ($\bar{\nu}_{\text{P=O}}$) ;
- Pics d'absorption ont été apparus à 603 cm^{-1} , à 690 cm^{-1} et à 750 cm^{-1} attribuées aux groupements fonctionnels C-P ($\bar{\nu}_{\text{C-P}}$), P-O-C ($\bar{\nu}_{\text{P-O-C}}$) et P-O ($\bar{\nu}_{\text{P-O}}$), respectivement ;
- deux pics apparus à 1308 cm^{-1} et à 3294 cm^{-1} , sont attribuées aux groupements fonctionnels $\bar{\nu}_{\text{C-O}}$ et $\bar{\nu}_{\text{N-H}}$, respectivement.

Les spectres IR du α -APD2, de l'E-NBANA et leurs produits de départ inclus pendant leurs synthèses sont illustrés dans les Figures II.13 et II.14.

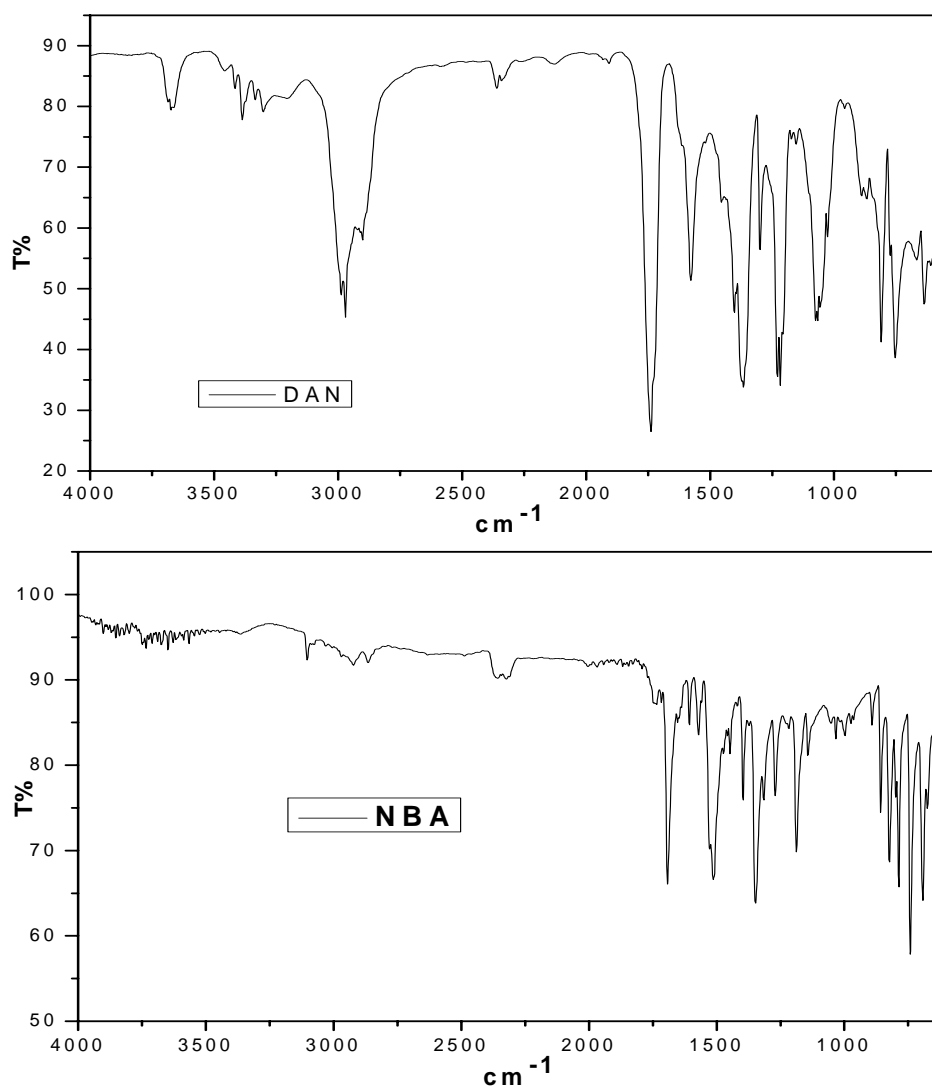


Figure II.13: Spectres IR caractéristiques des produits de départ (DAN, NBA).

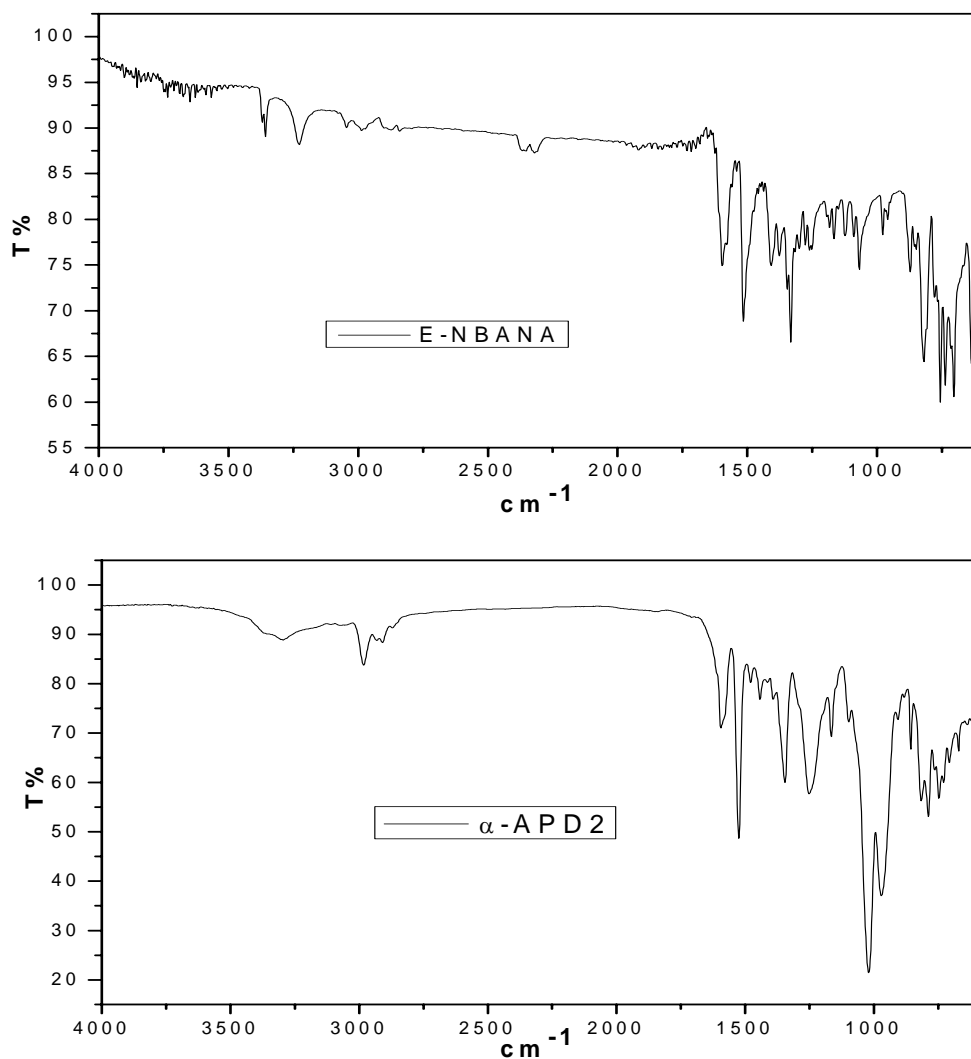


Figure II.14: Spectres IR caractéristique des produits synthétisés (α -APD2, E-NBANA).

On trouve selon les spectres de la Figure II.13 et la Figure II.14 que le spectre enregistré pour l'imine **E-NBANA** est caractérisé par la disparition des pics caractéristiques de la fonction amine (NH_2) du réactif DAN et de la fonction aldéhyde ($\text{C}=\text{O}$) du produit de départ (**NBA**) située à 1692 cm^{-1} , et l'apparition d'un nouveau pic situé à 1598 cm^{-1} attribué à la formation d'imine ($\text{C}=\text{N}$) de l'**E-NBANA** $\bar{\nu}_{\text{C}=\text{N}}$. En outre, les pics caractéristiques attribués aux fonctions C-H et C=C aromatiques sont aussi observés.

Le spectre infrarouge de l'ester α -**APD2** est caractérisé par l'apparition des nouveaux pics suivants :

- Un pic situé à 1221 cm^{-1} attribué à la fonction $\text{P}=\text{O}$;
- Un pic d'absorption situé à 670 cm^{-1} attribué à la fonction $\text{P}-\text{O}-\text{C}$;
- Un pic d'absorption situé à 750 cm^{-1} attribué au groupement $\text{P}-\text{O}$;

- Les pics situés à 787 cm^{-1} et à 606 cm^{-1} attribués à la fonction C-P ;
- Un pic situé à 1344 cm^{-1} attribué à la fonction C-O ;
- Un pic à 3301 cm^{-1} attribué au groupement N-H ;
- Les pics situés à 2980 cm^{-1} et à 2934 cm^{-1} sont attribués à l'une des -CH₂ et -CH₃ aliphatique.

Nous résumons, les fréquences vibrationnelles principales des groupements fonctionnels caractéristiques des molécules synthétisés dans le tableau II.2.

Tableau II.2 : Fréquences vibrationnelles des groupements fonctionnels caractéristiques de l'E-NDPIMA, α -APD1, E-NBANA et α -APD2.

Composés	E-NDPIMA	α -APD1	E-NBANA	α -APD2
$\bar{\nu}_{\text{P-O-C}}$	-	690	-	670
$\bar{\nu}_{\text{P-O}}$	-	750	-	750
$\bar{\nu}_{\text{-P=O}}$	-	1231,1162 et 1102	-	1221
$\bar{\nu}_{\text{C-P}}$	-	750 et 603	-	787 et 606
$\bar{\nu}_{\text{C-O}}$	-	1308	-	1344
$\bar{\nu}_{\text{N-H}}$	-	3294	-	3301
$\bar{\nu}_{\text{C=N}}$	1600	-	1598.38	-

II.4.4. Résonance magnétique nucléaire (RMN)

Les structures chimiques des composés synthétisés ont été confirmées sur la base de leurs données spectrales RMN. Les spectres RMN en solution des composés synthétisés ont été enregistrés sur un appareil de type spectromètre BRUKER 400 MHz et les déplacements chimiques δ sont exprimés en ppm. Les produits synthétisés sont parfaitement solubles dans le DMSO ce qui explique notre choix d'utiliser le DMSO deutéré (DMSO-d₆) comme solvant pour réaliser les spectres RMN, en exception l'E-NDPIMA a été enregistré dans le chloroforme deutéré (CDCl₃).

II.4.4.1. RMN ^1H

Le spectre RMN ^1H de l'**E-NDPIMA** présenté par la Figure II.15 est caractérisé par un déplacement chimique situé à 8.38 ppm attribué au proton du groupement imine (1H, s, - $\underline{\text{C}}\underline{\text{H}}=\text{N}$ -). Les protons aromatiques apparaissent dans les intervalles suivants : 6.76-6.79 ppm (2H, d, $J = 9.1$ Hz, - $\underline{\text{C}}\underline{\text{H}}_{\text{Ar}}$ -), 7.21 ppm (1H, s, - $\underline{\text{C}}\underline{\text{H}}_{\text{Ar}}$ -), 7.23-7.28 ppm (2H, m, - $\underline{\text{C}}\underline{\text{H}}_{\text{Ar}}$ -), 7.40-7.44 ppm (2H, t, $J = 7.7$ Hz, - $\underline{\text{C}}\underline{\text{H}}_{\text{Ar}}$ -) et 7.82-7.85 ppm (2H, d, $J = 8.9$ Hz, - $\underline{\text{C}}\underline{\text{H}}_{\text{Ar}}$ -). Par contre, les protons des groupements méthyles sont observés vers 3.08 ppm (6H, s, $\underline{\text{C}}\underline{\text{H}}_3\text{-N-}\underline{\text{C}}\underline{\text{H}}_3$).

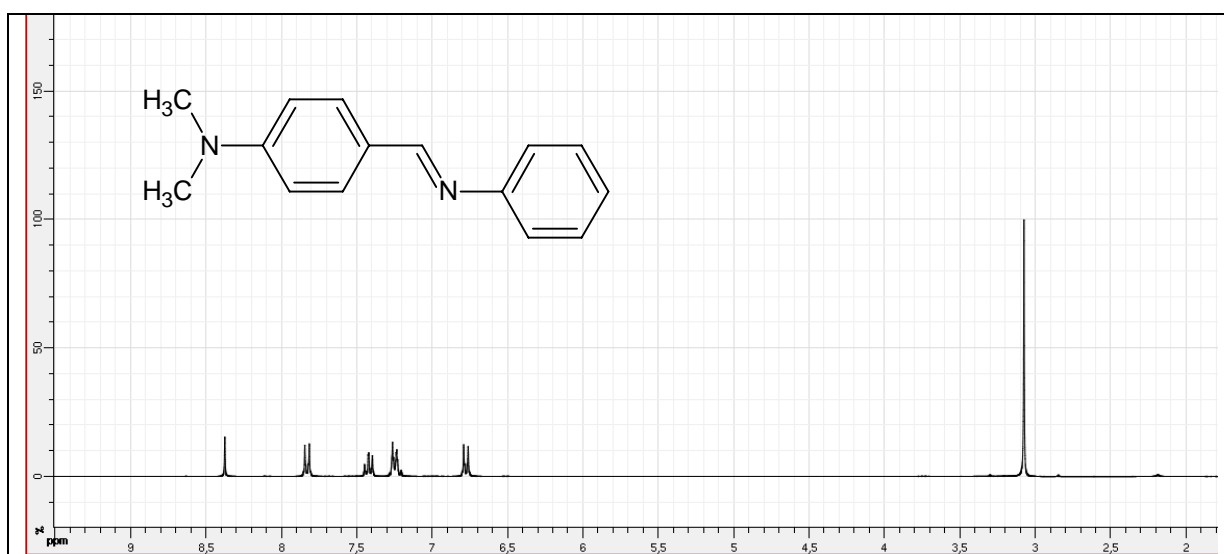


Figure II.15 : Spectre RMN ^1H caractéristique de la molécule **E-NDPIMA**.

L'examen du spectre RMN ^1H du **α -APD1** porté sur la Figure II.16 indique la présence des pics caractéristiques attribués aux protons des groupements fonctionnels suivants :

RMN du ^1H (400 MHz, DMSO- d_6), δ (ppm) : 1.19 ppm (6H, t, $J=6.9$ Hz, - $\text{CH}_2\text{-}\underline{\text{C}}\underline{\text{H}}_3$), 3.41 ppm (6H, s, $\underline{\text{C}}\underline{\text{H}}_3\text{-N-}\underline{\text{C}}\underline{\text{H}}_3$), 4.04 ppm (4H, m, - $\underline{\text{C}}\underline{\text{H}}_2\text{-CH}_3$), 4.79 ppm (1H, d, $J=9.7$ Hz, - $\underline{\text{C}}\underline{\text{H}}\text{-N-}$), 6.52 ppm (2H, t, $J=6.4$ Hz - $\underline{\text{C}}\underline{\text{H}}_{\text{Ar}}$ -), 6.75 ppm (2H, d, $J=8.5$ Hz, - $\underline{\text{C}}\underline{\text{H}}_{\text{Ar}}$ -), 7.01 ppm (2H, t, $J=7.5$ Hz, - $\underline{\text{C}}\underline{\text{H}}_{\text{Ar}}$ -), 7.31 ppm (2H, m, - $\underline{\text{C}}\underline{\text{H}}_{\text{Ar}}$ -), 9.68 ppm (1H, s, - NH-C-).

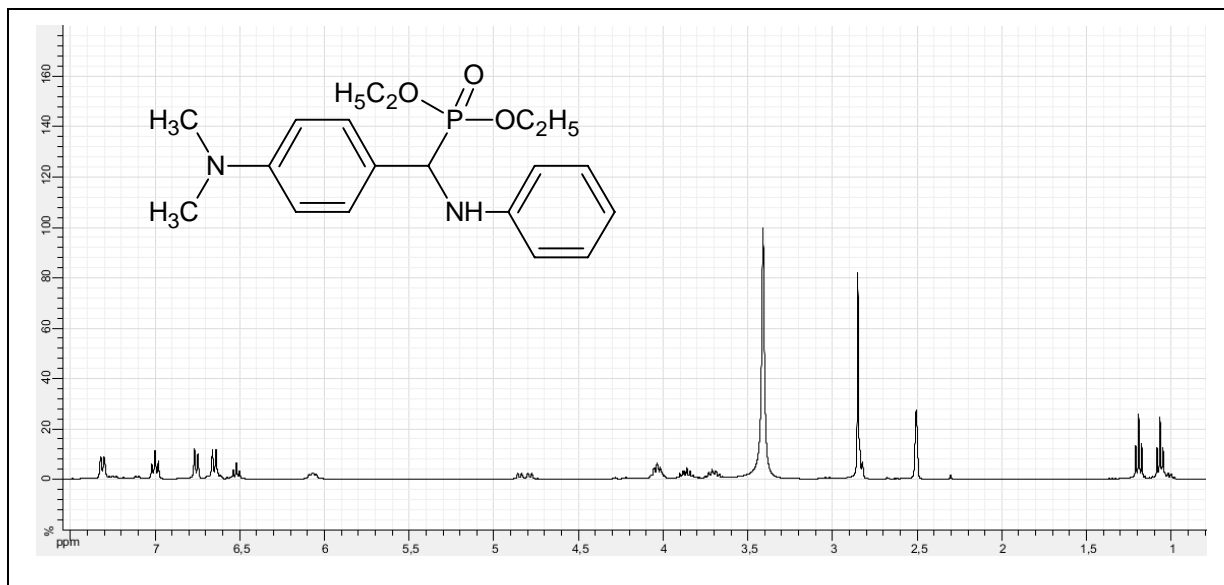


Figure II.16: Spectre RMN ^1H caractéristique de la molécule α -APD1.

L'interprétation du spectre RMN ^1H de l' E -NBANA présenté sur la Figure II.17 révèle la présence des pics caractéristiques attribués aux protons des groupements fonctionnels suivants :

RMN du ^1H (400 MHz, DMSO- d_6), δ (ppm) : 2.50 ppm (1H, s, $-\text{N}=\text{CH}$), 5.83 ppm (2H, s, $\text{CH}_{\text{ar}}-\text{NH}_2$), 6.53 ppm (1H, d, $J=7.4$ Hz, $-\text{CH}_{\text{Ar}}$), 7.02 ppm (1H, d, $J=8.2$ Hz, $-\text{CH}_{\text{Ar}}$), 7.18 ppm (1H, t, $J=7.6$ Hz, $-\text{CH}_{\text{Ar}}$), 7.61 ppm (2H, t, $J=7.6$ Hz, $-\text{CH}_{\text{Ar}}$), 7.75 ppm (1H, t, $J=7.2$ Hz, $-\text{CH}_{\text{Ar}}$), 7.90 ppm (2H, d, $J=8.0$ Hz, $-\text{CH}_{\text{Ar}}$), 8.03 ppm (2H, d, $J=8.0$ Hz, $-\text{CH}_{\text{Ar}}$).

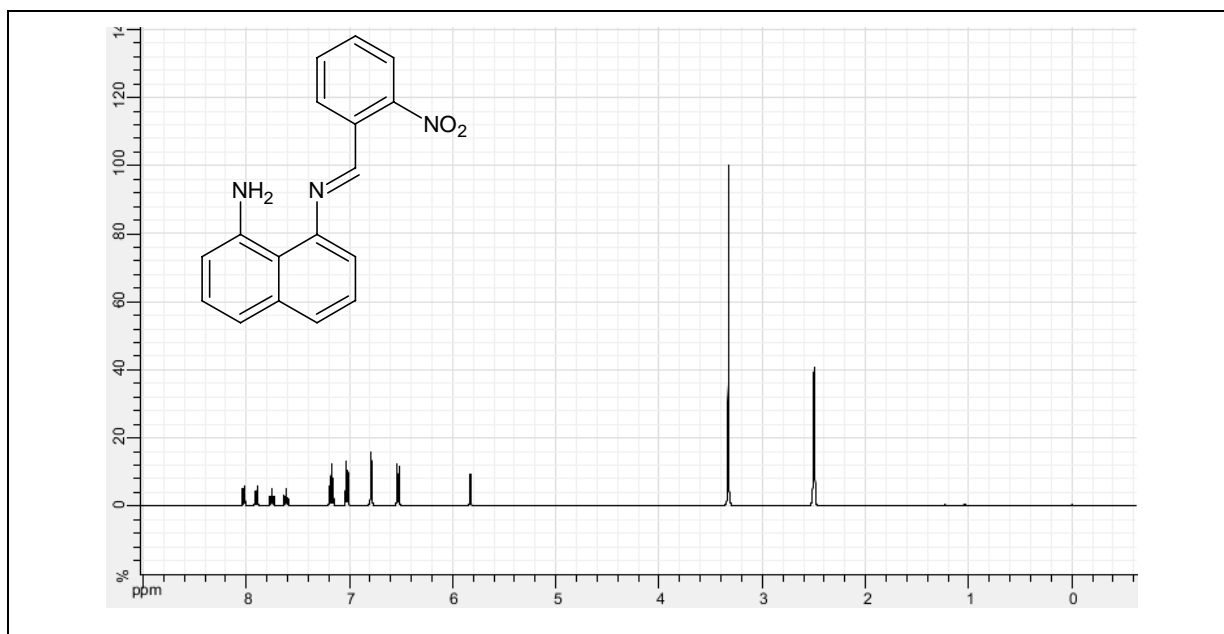


Figure II.17 : Spectre RMN ^1H caractéristique de la molécule E -NBANA.

La Figure II.18 présente le spectre RMN ^1H du α -APD2, l'examen de ce spectre montre la présence des pics caractéristiques attribués aux protons des groupements fonctionnels suivants :

RMN du ^1H (400 MHz, DMSO- d_6), δ (ppm) : 1.14 ppm (6H, t, $J=6.6$ Hz, $-\text{CH}_2-\text{CH}_3$), 3.49 ppm (1H, s, $-\text{CH}-\text{N}-$), 3.88 ppm (4H, m, $-\text{CH}_2-\text{CH}_3$), 5.82 ppm (2H, s, $\text{CH}_{\text{ar}}-\text{NH}_2$), 5.91 ppm (1H, s, $-\text{NH}-\text{C}-$), 6.55 ppm (1H, d, $J=7.5$ Hz, $-\text{CH}_{\text{Ar}}-$), 7.03 ppm (1H, d, $J=8.3$ Hz, $-\text{CH}_{\text{Ar}}-$), 7.21 ppm (1H, t, $J=8.3$ Hz, $-\text{CH}_{\text{Ar}}-$), 7.62 ppm (2H, t, $J=7.5$ Hz, $-\text{CH}_{\text{Ar}}-$), 7.77 ppm (1H, t, $J=7.5$ Hz, $-\text{CH}_{\text{Ar}}-$), 7.92 ppm (2H, d, $J=8.1$ Hz, $-\text{CH}_{\text{Ar}}-$), 8.05 ppm (2H, d, $J=8.2$ Hz, $-\text{CH}_{\text{Ar}}-$).

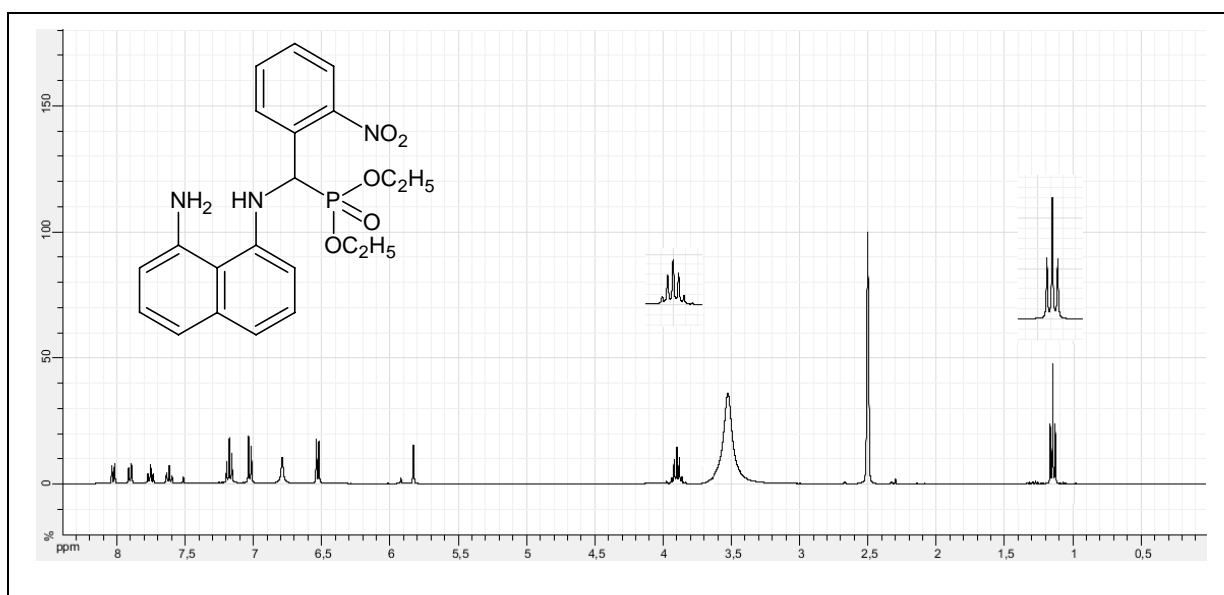


Figure II.18 : Spectre RMN ^1H caractéristique à α -APD2.

II.4.4.2. RMN ^{13}C

Le spectre RMN ^{13}C de l' E -NDPIMA présenté dans la Figure II.19 montre un signal à 160 ppm attribué au carbone du groupement imine (1C, $-\text{CH}=\text{N}-$), un signal à 40.06 ppm attribué au deux atomes de carbone substitués sur un atome d'azote (2C, $\text{CH}_3-\text{N}-\text{CH}_3$), les signaux attribués aux carbones des cycles aromatiques sont situés aux intervalles suivants : 112 ppm (2C, $-\text{CH}_{\text{Ar}}-$), 121 ppm (2C, $-\text{CH}_{\text{Ar}}-$), 124.51 et 125.03 ppm (2C, $-\text{CH}_{\text{Ar}}-$), 129.09 ppm (2C, $-\text{CH}_{\text{Ar}}-$), 130.5 ppm (2C, $-\text{CH}_{\text{Ar}}-$) 152.56 ppm (1C, $-\text{CH}_{\text{Ar}}-$) et à 153.05 ppm (1C, $-\text{CH}_{\text{Ar}}-$).

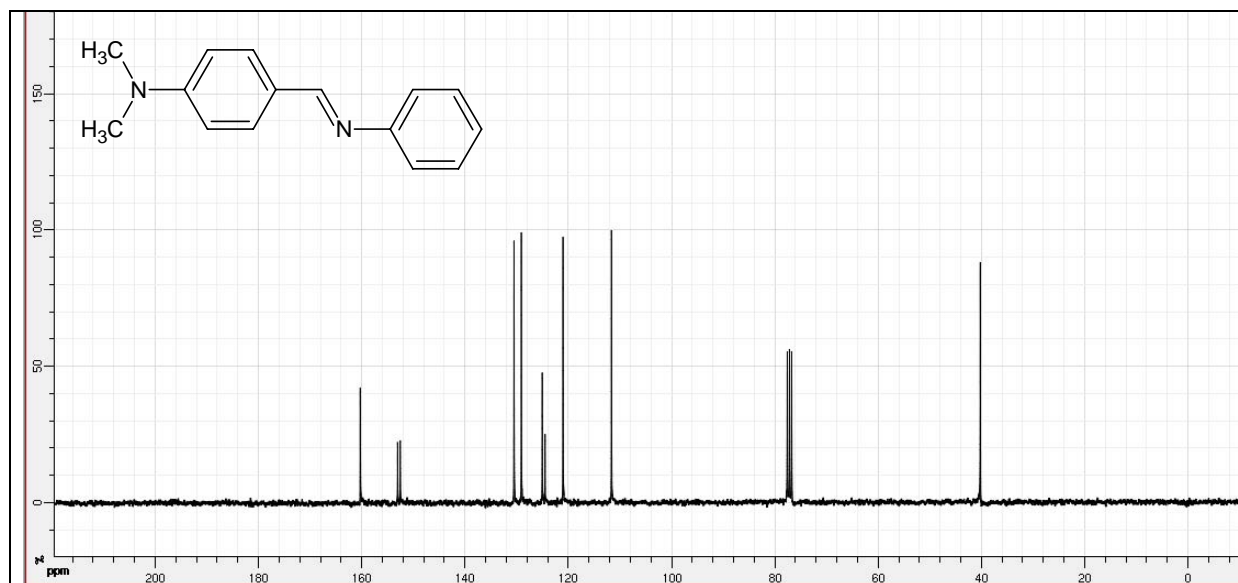


Figure II.19: Spectre RMN ^{13}C caractéristique d'E-NDPIMA.

La Figure II.20 représente le spectre RMN ^{13}C de la molécule α -APD1, il est caractérisé par les déplacements chimiques suivants :

RMN ^{13}C (400 MHz, DMSO- d_6), δ (ppm): 16.62 ppm (2C, $\underline{\text{C}}\text{H}_3\text{-CH}_2\text{-}$), 53.08 ppm (2C, $\underline{\text{C}}\text{H}_3\text{-N-}\underline{\text{C}}\text{H}_3$), 54.62 ppm (2C, $\text{CH}_3\text{-}\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{-}$), 63.65 ppm (1C, $\text{-}\underline{\text{C}}\text{H-N-}$), 112.43 ppm (2C, $\text{-}\underline{\text{C}}\text{H}_{\text{Ar}}\text{-}$), 114.06 ppm (2C, $\text{-}\underline{\text{C}}\text{H}_{\text{Ar}}\text{-}$), 117.19 ppm (1C, $\text{-}\underline{\text{C}}\text{H}_{\text{Ar}}\text{-}$), 124.15 ppm (1C, $\text{-}\underline{\text{C}}\text{H}_{\text{Ar}}\text{-}$), 129.06 ppm (2C, $\text{-}\underline{\text{C}}\text{H}_{\text{Ar}}\text{-}$), 129.42 ppm (2C, $\text{-}\underline{\text{C}}\text{H}_{\text{Ar}}\text{-}$), 147.86 ppm (1C, $\text{-}\underline{\text{C}}\text{H}_{\text{Ar}}\text{-}$), 150.23 (1C, $\text{-}\underline{\text{C}}\text{H}_{\text{Ar}}\text{-}$).

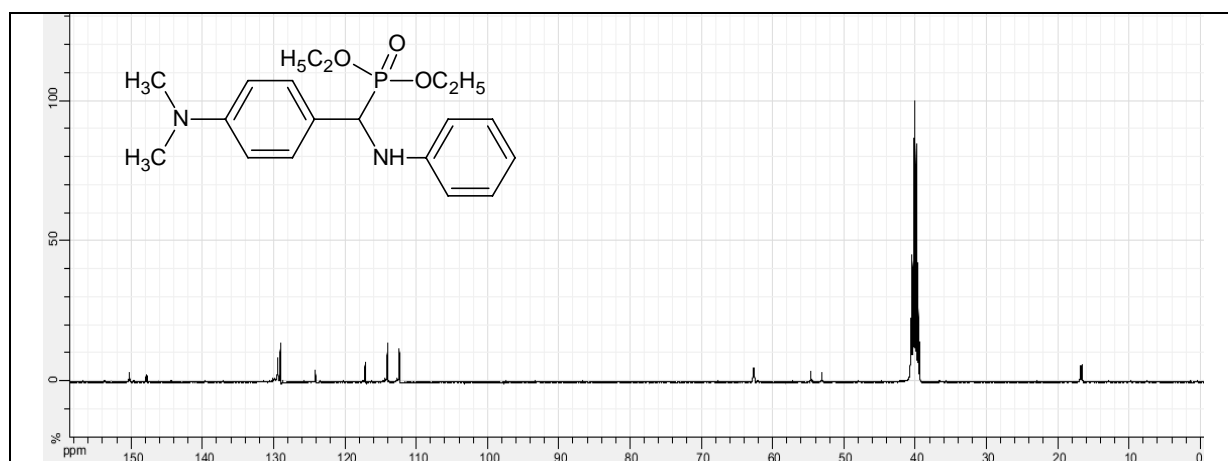


Figure II.20: Spectre RMN ^{13}C caractéristique du α -APD1.

Après l'interprétation du spectre RMN ^{13}C de l'E-NBANA présenté dans la Figure II.21, on remarque les déplacements chimiques caractéristiques des carbones suivants :

RMN ^{13}C (400 MHz, DMSO- d_6), δ (ppm): 61.63 ppm (1C, $-\underline{\text{C}}\text{H}=\text{N}-$), 105.16 ppm (1C, $-\underline{\text{C}}\text{H}_{\text{Ar}}-$), 112.58 ppm (1C, $-\underline{\text{C}}\text{H}_{\text{Ar}}-$), 116.23 ppm (2C, $-\underline{\text{C}}\text{H}_{\text{Ar}}-$), 124.52 ppm (1C, $-\underline{\text{C}}\text{H}_{\text{Ar}}-$), 127.56 ppm (2C, $-\underline{\text{C}}\text{H}_{\text{Ar}}-$), 130.07 ppm (1C, $-\underline{\text{C}}\text{H}_{\text{Ar}}-$), 130.42 ppm (1C, $-\underline{\text{C}}\text{H}_{\text{Ar}}-$), 133.98 ppm (1C, $-\underline{\text{C}}\text{H}_{\text{Ar}}-$), 134.70 ppm (2C, $-\underline{\text{C}}\text{H}_{\text{Ar}}-$), 134.79 ppm (1C, $-\underline{\text{C}}\text{H}_{\text{Ar}}-$), 136.93 (1C, $-\underline{\text{C}}\text{H}_{\text{Ar}}-$), 142.46 ppm (1C, $-\underline{\text{C}}\text{H}_{\text{Ar}}-$), 149.42 ppm (1C, $-\underline{\text{C}}\text{H}_{\text{Ar}}-$).

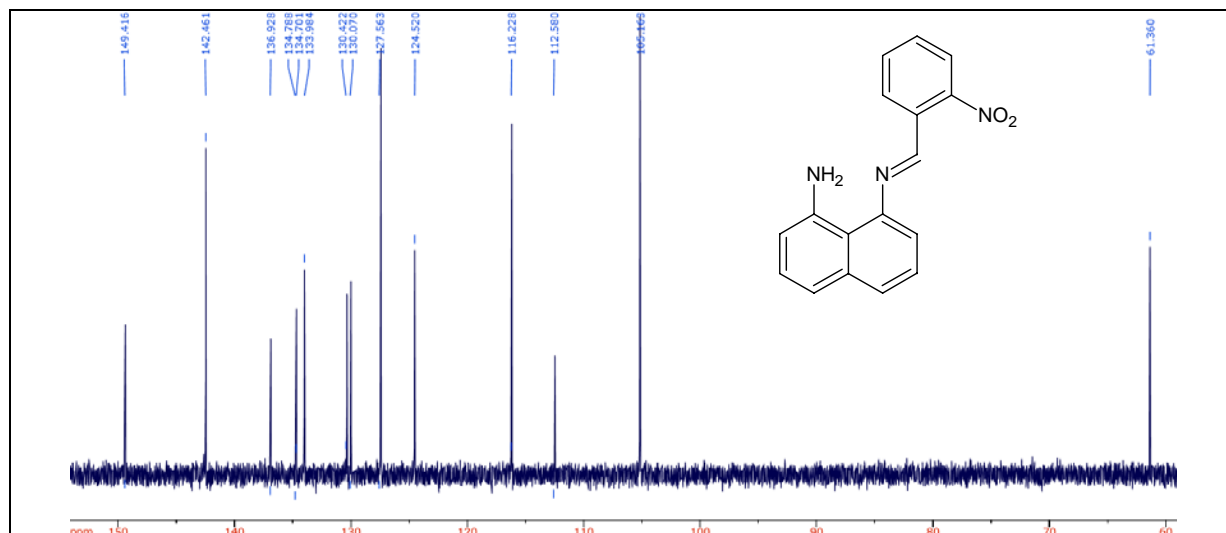


Figure II.21: Spectre RMN ^{13}C caractéristique de la molécule **E-NBANA**.

On observe a partir du spectre RMN ^{13}C de la Figure II.22 les déplacements chimiques des carbones caractéristiques de la structure moléculaire du **α -APD2**, suivantes :

RMN ^{13}C (400 MHz, DMSO- d_6), δ (ppm): 26.05 ppm (2C, $\underline{\text{C}}\text{H}_3-\text{CH}_2-$), 61.36 ppm (2C, $\text{CH}_3-\underline{\text{C}}\text{H}_2-$), 64.45 ppm (1C, $-\underline{\text{C}}\text{H}-\text{N}-$), 105.31 ppm (1C, $-\underline{\text{C}}\text{H}_{\text{Ar}}-$), 112.47 ppm (1C, $-\underline{\text{C}}\text{H}_{\text{Ar}}-$), 116.32 ppm (2C, $-\underline{\text{C}}\text{H}_{\text{Ar}}-$), 124.61 ppm (1C, $-\underline{\text{C}}\text{H}_{\text{Ar}}-$), 127.53 ppm (2C, $-\underline{\text{C}}\text{H}_{\text{Ar}}-$), 130.02 ppm (1C, $-\underline{\text{C}}\text{H}_{\text{Ar}}-$), 130.41 ppm (1C, $-\underline{\text{C}}\text{H}_{\text{Ar}}-$), 133.88 ppm (1C, $-\underline{\text{C}}\text{H}_{\text{Ar}}-$), 134.83 ppm (2C, $-\underline{\text{C}}\text{H}_{\text{Ar}}-$), 136.97 ppm (1C, $-\underline{\text{C}}\text{H}_{\text{Ar}}-$), 142.56 (1C, $-\underline{\text{C}}\text{H}_{\text{Ar}}-$), 149.32 ppm (1C, $-\underline{\text{C}}\text{H}_{\text{Ar}}-$).

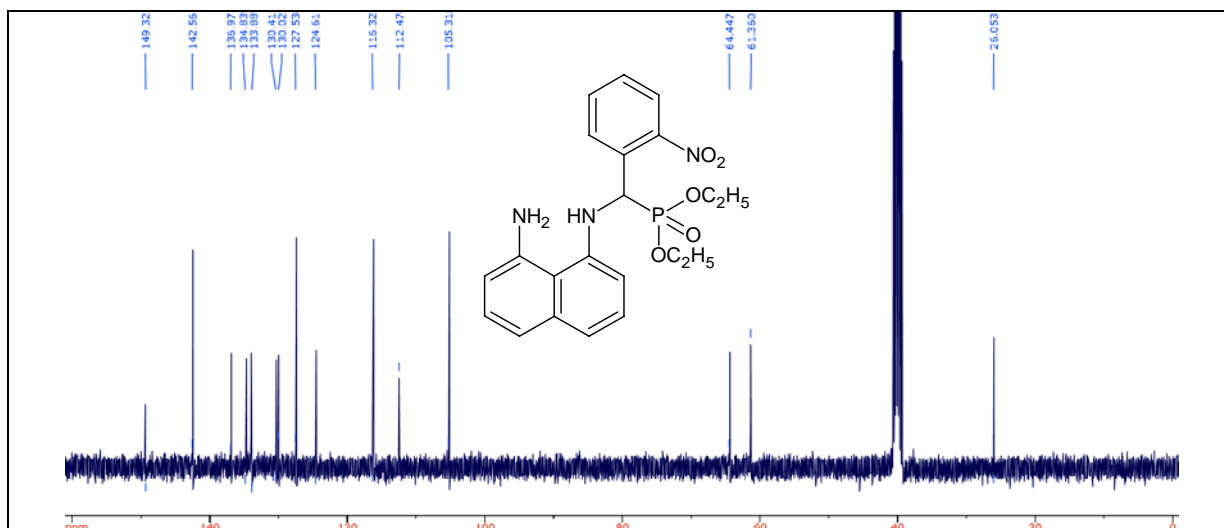


Figure II.22: Spectre RMN ^{13}C caractéristique de la molécule α -APD2.

II.4.4.3. RMN ^{31}P

Pour confirmer la présence du phosphore dans les molécules α -APD1 et α -APD2 nous avons analysée ces molécules par l'RMN ^{31}P .

Le spectre RMN ^{31}P du α -APD1 présenté par la Figure II.23 montre l'apparition d'un seul pic situé à 23.451 ppm attribué à l'atome de phosphore du groupement phosphonate ($\text{C}-\text{P}(\text{O})(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$).

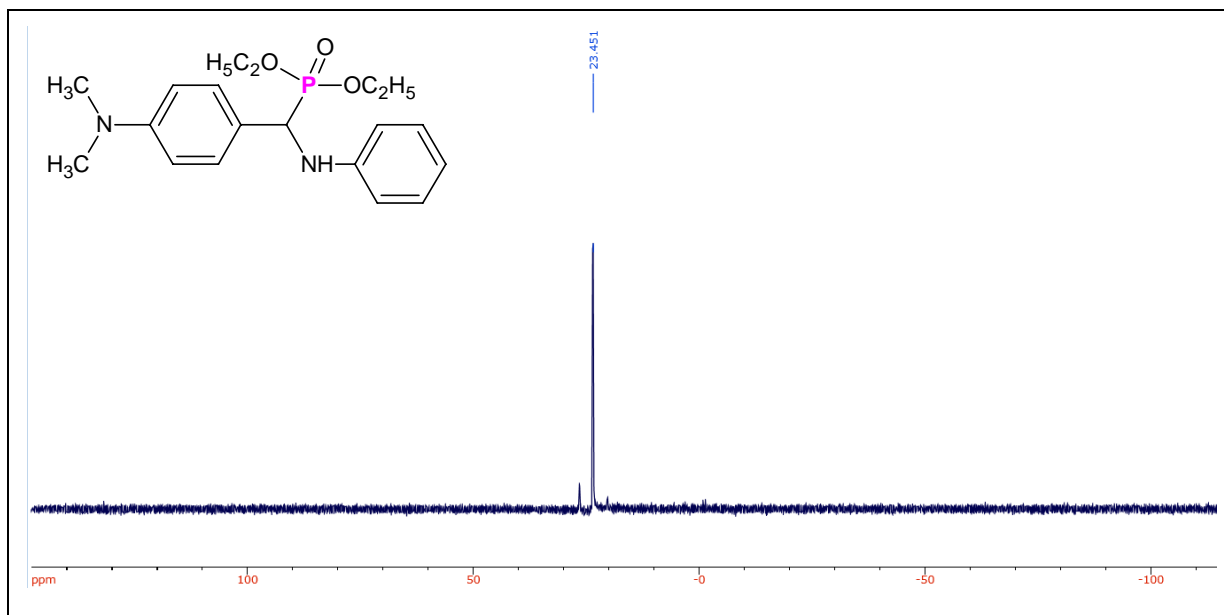


Figure II.23: Spectre RMN ^{31}P caractéristique de la molécule α -APD1.

Dans le spectre RMN ^{31}P du α -APD2 présenté par la Figure II.24, on observe un seul pic à 22.715 ppm correspondant au phosphore de la fonction ester phosphonate ($\text{C-PO}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$).

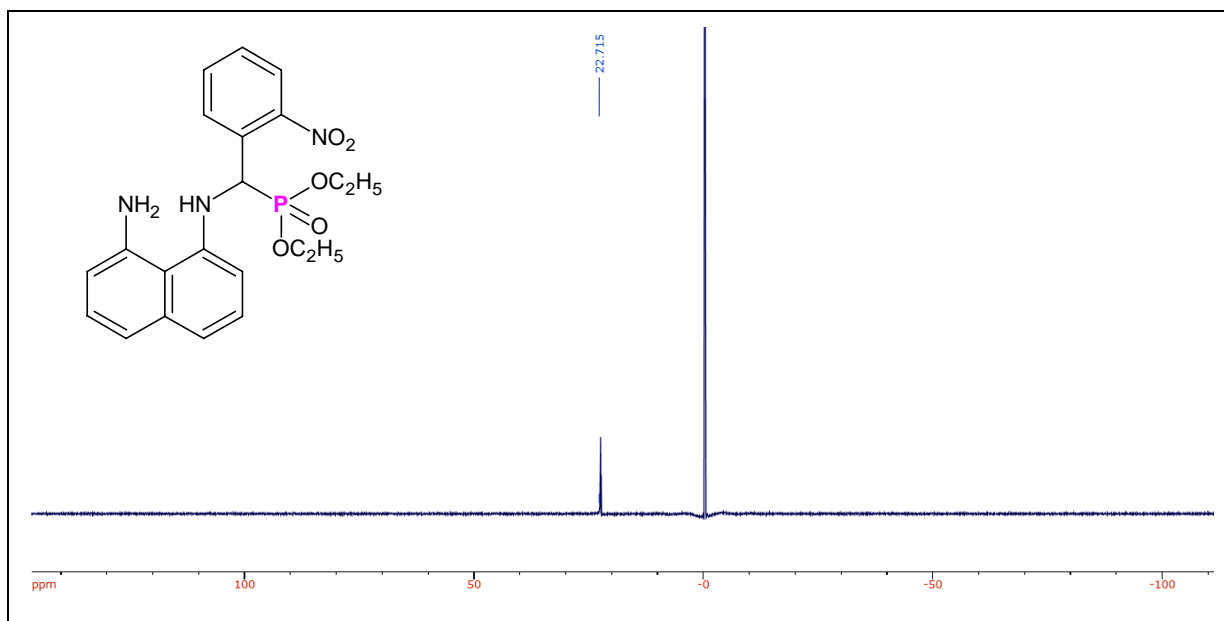


Figure II.24: Spectre RMN ^{31}P caractéristique de la molécule α -APD2.

II.5. Conclusion

Nous avons synthétisé quatre nouvelles molécules, deux imines : (E)-N, N-diméthyl-4-((phénylimino)méthyl) aniline (**E-NDPIMA**) et le (E)-8-((2-nitrobenzylidène)amino) naphthalen-1-amine (**E-NBANA**), appartenant à la famille des bases de Schiff et deux dérivés α -aminophosphonates : le diéthyle(4-(diméthylamino)phényl) (phénylamino)méthyl phosphonate (α -APD1) et diéthyl(((8-aminonaphthalèn-1-yl)amino)(2-nitrophényl)méthyl) phosphonate (α -APD2).

Les phosphonates ont été synthétisés par la phosphorylation des imines obtenus à l'aide de diéthylphosphite et triéthylphosphite.

La phosphorylation des imines synthétisées a conduit à l'obtention des structures moléculaires flexibles, riches en hétéroatomes capables d'améliorer l'efficacité inhibitrice de corrosion et de l'activité biologique.

Les structures des molécules synthétisées ont été convenablement déterminées par les méthodes physicochimiques et spectroscopiques UV-Vis, ATR-FTIR-IR, RMN ^1H , ^{13}C et ^{31}P .

Référence :

- [1] M.I. Kabachnik, T.Y. Medved, Новый метод синтеза α -аминофосфиновых кислот, Dokl Akad Nauk SSSR. 83 (1952) 689 - 692.
- [2] E.K. Fields, The synthesis of esters of substituted amino phosphonic acids, J. Am. Chem. Soc. 74 (1952) 1528–1531.
- [3] A.B. Krishna, M.V.N. Reddy, G.C.S. Reddy, B.S. Krishna, S.K. Nayakb, C.S. Reddy, Synthesis, anti-oxidant and anti-bacterial properties of Diethyl (4-flouro-3-nitro phenylamino) (substituted phenyl) Methyl phosphonates, International Journal of Applied Biology and Pharmaceutical Technology I (2010) 873 - 882.

Chapitre III

***PROPRIETES
INHIBITRICES DE
CORROSION***

III.1. Introduction

Dans ce chapitre nous avons évalué l'activité inhibitrice des composés synthétisés contre la corrosion de l'acier au carbone XC48 en milieu H_2SO_4 0.5M en utilisant les techniques gravimétriques, les courbes de polarisation potentiodynamiques, les impédances électrochimiques et la microscopie à force atomique (AFM). Les calculs de la chimie quantique et les simulations de la dynamique moléculaire ont été présentés aussi dans ce chapitre afin de corrélérer les résultats expérimentaux obtenus.

III.2. Matériaux et méthodes

Tous les essais ont été réalisés sur des échantillons en acier au carbone XC48 de composition chimique (C = 0.418%, Mn = 0.730%, Mo = 0.012%, P = 0.016%, S = 0.019%, Si = 0.245%, Ni = 0.079%, F = 0.777% et Fe = 98.09873%). Les échantillons d'acier au carbone utilisé dans les mesures gravimétriques sont découpés sous forme des pièces cylindriques d'une surface de 9.42 cm^2 . L'électrode de travail utilisée pour les mesures électrochimiques a une forme cylindrique de surface frontale de 1.131 cm^2 , a été préparé à partir d'une tige d'acier au carbone XC48 et soudée dans la face opposée avec un fil de cuivre pour assurer une meilleure connexion électrique. La surface latérale de l'électrode de travail est couverte par une résine époxy pour ne présenter qu'une seule face plane active dans le milieu corrosif. Avant chaque essai, les échantillons métalliques ont été polis mécaniquement en utilisant des papiers abrasifs SiC de rugosités variables (600, 800, 1000, 1200, 1800 et 2500), suivi par un rinçage à l'eau distillée. Les solutions d' H_2SO_4 0,5M ont été préparées par dilution de l' H_2SO_4 (Sigma-Aldrich® 98%) avec de l'eau distillée. En outre, les solutions de différentes concentrations d'inhibiteurs, ont été préparées par la dissolution des composés étudiés dans l'acide sulfurique H_2SO_4 0.5M.

III.3. Les tests gravimétriques

III.3.1. Principe et mode opératoire

Cette technique consiste, en premier temps de peser les pièces métalliques de l'acier au carbone XC48 étudié en utilisant une balance analytique dont la précision est de l'ordre d'un μg très précise. Ensuite, les pièces sont immergées pendant 24 heures dans des récipients contenant 25 ml H_2SO_4 0.5M en absence et en présence de différentes concentrations des composés étudiés à température constante. Après l'expiration du temps d'immersion, les

pièces sont retirées de la solution électrolytique et lavées à l'eau distillée et l'acétone. Après séchage les pièces ont été pesées une deuxième fois.

A la fin de cette manipulation, les mesures de la perte de masse obtenues ont été utilisées pour calculer la vitesse de corrosion (A_{corr}), le taux de recouvrement (θ) et l'efficacité inhibitrice de corrosion ($\eta_w(\%)$), en utilisant les équations suivantes [1] :

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

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

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

Où :

ΔW : La perte de masse en g.

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

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

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

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

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

θ : Le taux de recouvrement.

t : Temps d'immersion.

S : Surface de la pièce métallique en cm².

III.3.2. Effet de la concentration

Les résultats de l'effet de la concentration des inhibiteurs étudiés sur la perte de poids, la vitesse de corrosion et l'efficacité inhibitrice après 24h d'insertion des pièces de l'acier au carbone XC48 dans les solutions H₂SO₄ 0.5M en absence et en présence de différentes concentrations des composés examinés sont regroupés dans le Tableau III.1 et présentés graphiquement par les figures III.1(a) et (b).

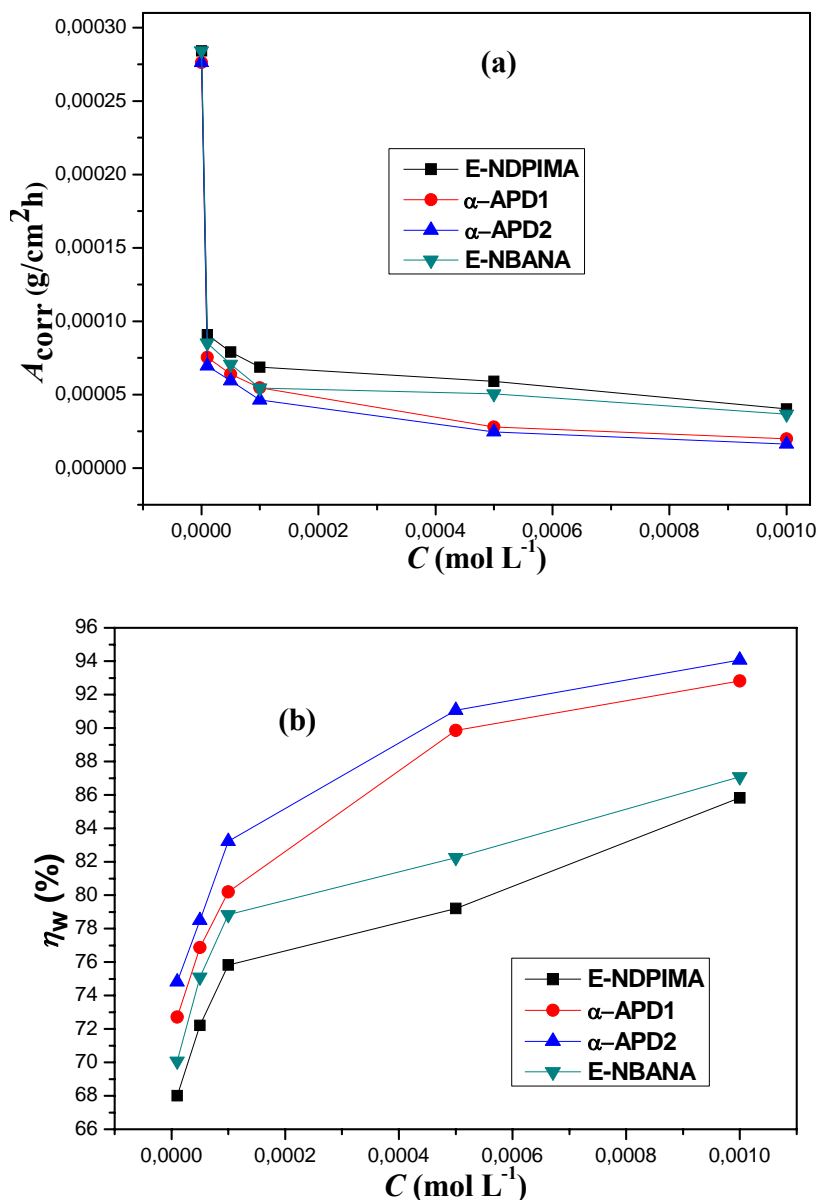


Figure III.1 : Détermination gravimétrique de la vitesse et l'efficacité inhibitrice de corrosion des molécules synthétisées en milieu H₂SO₄ 0.5M et à 25°C.

L'examen des données du tableau III.1 et des Figures III.1 (a) et (b) montre clairement que la vitesse de corrosion diminue avec l'augmentation de la concentration, tandis que l'efficacité inhibitrice augmente avec l'augmentation de la concentration des inhibiteurs étudiés. En outre, ces résultats indiquent que la valeur la plus basse de A_{corr} et la plus élevée de η_w (%) ont été observées à une concentration de 10⁻³ M en inhibiteurs. Ceci peut être expliqué par l'augmentation de la zone protégée par les molécules inhibitrices adsorbées sur la surface du fer avec l'augmentation de la concentration des inhibiteurs. L'efficacité des composés étudiés peut être liée à la présence des atomes donneurs tels que N, O et P ainsi qu'à la présence des électrons π des cycles aromatiques. La comparaison entre les inhibiteurs

étudiés montre que la vitesse de corrosion suit la séquence suivante: $A_{\text{corr}}(\alpha\text{-APD2}) < A_{\text{corr}}(\alpha\text{-APD1}) < A_{\text{corr}}(\text{E-NBANA}) < A_{\text{corr}}(\text{E-NDPIMA})$ ce qui correspond à l'ordre de l'efficacité suivant $\eta_{\text{w}}(\alpha\text{-APD2}) > \eta_{\text{w}}(\alpha\text{-APD1}) > \eta_{\text{w}}(\text{E-NBANA}) > \eta_{\text{w}}(\text{E-NDPIMA})$. L'efficacité inhibitrice la plus élevée des dérivés α -aminophosphonates par rapport aux celles des bases de Schiff correspondantes, peut être attribuées à la présence des groupes phosphonates ($-\text{PO}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$) riches en atomes d'oxygène et de phosphore P.

Tableau III.1: Paramètres caractéristiques des propriétés inhibitrices de corrosion établit en milieu H_2SO_4 0.5M, en présence et en absence de différentes concentrations des molécules étudiées et à 25°C.

Inhibiteur	C (mol L ⁻¹)	W ₁ (g)	W ₂ (g)	ΔW (g)	A_{corr} (g/cm ² h)	θ	η_{w} (%)
α -APD1	Blanc	13.40271	13.34027	0.062440	0.0002761854	-	-
	10 ⁻⁵	12.97476	12.95808	0.016680	0.0000753796	0.7271	72.71
	5 × 10 ⁻⁵	12.85015	12.83662	0.013530	0.0000639172	0.7686	76.86
	10 ⁻⁴	12.97308	12.96148	0.011600	0.0000546757	0.8020	80.20
	5 × 10 ⁻⁴	13.28260	13.27626	0.006340	0.0000280432	0.8985	89.85
	10 ⁻³	12.42394	12.41982	0.004120	0.0000198459	0.9281	92.81
α -APD2	10 ⁻⁵	12.98208	12.96642	0.015660	0.0000695289	0.7481	74.81
	5 × 10 ⁻⁵	12.84221	12.82958	0.012630	0.0000593962	0.7849	78.49
	10 ⁻⁴	12.92916	12.91887	0.010290	0.0000463513	0.8322	83.22
	5 × 10 ⁻⁴	13.34250	13.33710	0.005400	0.0000246981	0.9106	91.06
	10 ⁻³	12.40634	12.40264	0.003700	0.0000163659	0.9407	94.07
E-NDPIMA	Blanc	13.25221	13.18800	0.064210	0.0002840145	-	-
	10 ⁻⁵	13.34086	13.32075	0.020110	0.0000908803	0.6800	68.00
	5 × 10 ⁻⁵	13.01846	13.00139	0.017070	0.0000789401	0.7221	72.21
	10 ⁻⁴	12.98122	12.96651	0.014710	0.0000686357	0.7583	75.83
	5 × 10 ⁻⁴	13.20884	13.19549	0.013350	0.0000590499	0.7921	79.21
	10 ⁻³	13.21232	13.20322	0.009100	0.0000402512	0.8583	85.83
E-NBANA	10 ⁻⁵	13.55205	13.53332	0.018730	0.0000850127	0.7007	70.07
	5 × 10 ⁻⁵	13.82964	13.81372	0.015920	0.0000707178	0.7510	75.10
	10 ⁻⁴	12.67733	12.66455	0.012780	0.0000601016	0.7884	78.84
	5 × 10 ⁻⁴	13.53027	13.51908	0.011190	0.0000504054	0.8225	82.25
	10 ⁻³	13.48881	13.48079	0.008020	0.0000366813	0.8708	87.08

III.3.3. Isotherme d'adsorption et paramètres thermodynamiques

Généralement, les molécules organiques protègent la surface des métaux contre la corrosion par adsorption. L'isotherme d'adsorption permet de fournir des informations

importantes concernant la nature des interactions entre les molécules inhibitrices et la surface métallique. Plusieurs isothermes d'adsorption sont utilisés pour ajuster les valeurs du taux de recouvrement d'une surface métallique (θ) à différentes concentrations de l'inhibiteur, parmi lesquelles celles de Frumkin, Langmuir, Temkin et Freundlich [2]. La modélisation de l'isotherme d'adsorption est une méthode importante pour prédire le comportement d'adsorption. On utilise pour prévoir le comportement global d'adsorption la régression linéaire des isothermes d'adsorption. Selon les coefficients de corrélation moyens les valeurs les plus proches de 1 favorisent le modèle de Langmuir dont la forme linéaire est donnée par l'équation suivante [3]:

$$\frac{C}{\theta} = \frac{1}{K_{ads}} + C \quad (III.4)$$

Où : C est la concentration d'inhibiteur (M) et K_{ads} est la constante d'équilibre d'adsorption (M^{-1}). On observe à partir de la Figure III.2 que les ajustements linéaires des graphes C/θ en fonction de C pour tous les inhibiteurs étudiés sont des droites avec des coefficients de corrélation moyens ($R^2_{\alpha\text{-APD2}} = 0.99967$, $R^2_{\alpha\text{-APD1}} = 0.99777$, $R^2_{\text{E-NBANA}} = 0.99899$ et $R^2_{\text{E-NDPIMA}} = 0.99793$).

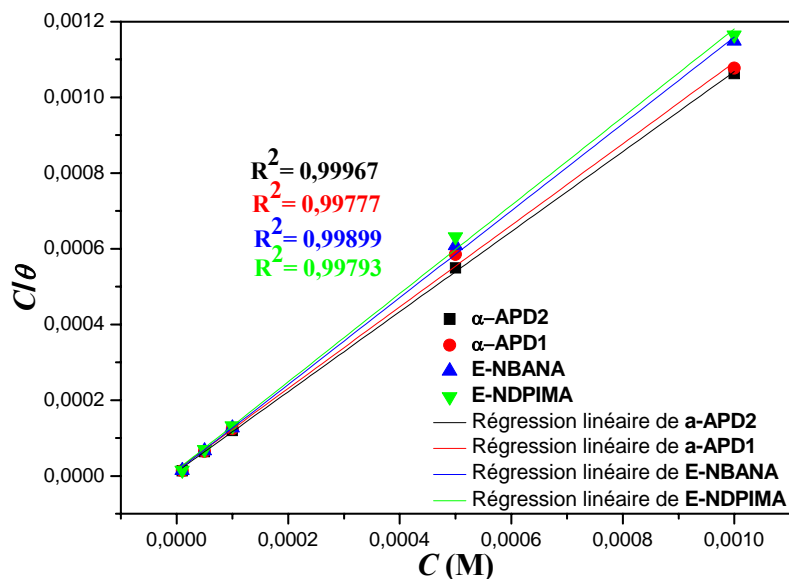


Figure III.2: Isotherme d'adsorption de Langmuir des inhibiteurs étudiés sur la surface de l'acier au carbone XC48 en milieu H_2SO_4 0.5M et à $25^\circ C$ obtenus par l'étude gravimétrique.

A partir des valeurs des réciproques de l'interception des droites d'ajustement linéaires de l'isotherme de Langmuir des composés étudiés on peut déterminer la constante d'adsorption K_{ads} pour chaque inhibiteur. Les valeurs de K_{ads} obtenues pour α -APD2, α -APD1, E-NBANA et E-NDPIMA sont : $92031.03 (M^{-1})$, $65153.79 (M^{-1})$, $64084.43 (M^{-1})$ et

64004.51 (M⁻¹), respectivement. On observe que les inhibiteurs étudiés présentent des valeurs élevées pour les constantes d'équilibre d'adsorption, ce qui suggère qu'il y a des fortes interactions entre les molécules étudiées et la surface de l'acier [4]. En plus, les K_{ads} de α -APD2 et α -APD1 sont plus élevés que celles de E-NBANA et E-NDPIMA, ceci est due à la présence des groupements phosphoniques (O=P(OC₂H₅)₂) dans les structures moléculaires de α -APD2 et α -APD1. Les valeurs de K_{ads} ont été utilisées pour calculer l'énergie libre standard d'adsorption (ΔG_{ads}^0) en employant l'équation suivante [5]:

$$\Delta G_{ads}^0 = -RT \ln(55.5 K_{ads}) \quad (III.5)$$

Où : R est la constante du gaz parfait (8.314 J K⁻¹ mol⁻¹), T la température absolue (K) et la valeur de 55.5 est la concentration de l'eau en mole.l⁻¹. Les valeurs de ΔG_{ads}^0 obtenues pour α -APD2, α -APD1, E-NBANA et E-NDPIMA sont : -38.269 kJ mol⁻¹, -36.786 kJ mol⁻¹, -36.746 kJ mol⁻¹ et -36.742 kJ mol⁻¹, respectivement. En effet, le signe négatif des valeurs calculées de ΔG_{ads}^0 indique que le processus d'adsorption des inhibiteurs étudiés sur la surface du fer est spontanée [6]. Généralement, il existe deux types d'interactions qui peuvent expliquer l'adsorption des molécules organiques sur une surface métallique: les interactions physiques et chimiques. De plus, les valeurs de $-\Delta G_{ads}^0$ aux alentours de 20 kJ mol⁻¹ sont proportionnelles aux interactions électrostatiques entre les molécules chargées et le métal chargé (adsorption physique), tandis que les valeurs proches de 40 kJ mol⁻¹ ou plus sont généralement liés à la chimisorption soit par participation ou transfert des électrons d'une molécule organique à la surface métallique pour former des liaisons de coordination (adsorption chimique) [7, 8]. En conséquence, pour les inhibiteurs étudiés, les valeurs de ΔG_{ads}^0 obtenues vont de -40 à -20 kJ mol⁻¹, ceci indique que les molécules α -APD2, α -APD1, E-NBANA et E-NDPIMA sont adsorbées sur la surface du fer principalement par adsorption chimique et physique à la fois.

III.4. Les mesures électrochimiques

III.4.1. Montage électrochimique et conditions opératoires

Les mesures électrochimiques ont été réalisées dans une cellule électrochimique à double parois en verre à trois trous. L'électrode de référence utilisée est une électrode au calomel saturée en KCl (ECS), Hg/HgCl₂, la contre électrode utilisée est une tige cylindrique en graphite. Tandis que, l'électrode de travail est conçue à partir d'une tige d'acier au carbone XC48. Un ensemble Voltalab40 PGZ 310 (potentiostat/galvanostat) relié avec les trois électrodes est utilisé pour exécuter les mesures électrochimiques. Le système est piloté par un

microordinateur équipé par le logiciel VoltaMaster 4. Un état d'équilibre stable est atteint avant de commencer chaque manipulation en immergeant l'électrode de travail dans les solutions électrolytiques étudiées pendant 45 min à une température constante de $25 \pm 1^\circ\text{C}$, sous le potentiel en circuit ouvert. Les courbes de polarisation potentiodynamiques ont été enregistrées par le balayage automatique du potentiel de -800 à -200 (mV/ECS) à une vitesse de balayage de $0.5 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$. Les mesures d'impédances électrochimiques ont été réalisées autour du potentiel en circuit ouvert dans la gamme de fréquences allant de 100 kHz à 10 mHz, avec un signal de 5 mV d'amplitude sinusoïdale.

III.4.2. Relations utilisées pour calculer l'efficacité inhibitrice

Pour déterminer l'efficacité inhibitrice ($\eta_p(\%)$) à partir des données des courbes de polarisation, on utilise l'équation suivante [9]:

$$\eta_p(\%) = \frac{i_{\text{corr}}^0 - i_{\text{corr}}(\text{inh})}{i_{\text{corr}}} \times 100 \quad (\text{III.6})$$

Où : i_{corr}^0 et $i_{\text{corr}}(\text{inh})$ sont les valeurs de la densité de courant de corrosion en absence et en présence des inhibiteurs étudiés, respectivement.

Pour calculer l'efficacité inhibitrice ($\eta_R(\%)$) à partir des mesures de la spectroscopie d'impédances électrochimiques, on utilise la relation suivante [9]:

$$\eta_R(\%) = \frac{R_{t(\text{inh})} - R_{t(0)}}{R_{t(\text{inh})}} \times 100 \quad (\text{III.7})$$

Où : $R_{t(0)}$ et $R_{t(\text{inh})}$ sont les valeurs de la résistance de transfert de charge en absence et en présence des inhibiteurs étudiés.

III.4.3. Les courbes de polarisation potentiodynamiques

Les courbes de polarisation potentiodynamiques de l'acier au carbone XC48, immergé dans des solutions d' H_2SO_4 0.5M à 25°C , en absence et en présence de différentes concentrations des inhibiteurs étudiés sont représentées dans les Figures III.3, III.4, III.5 et III.6.

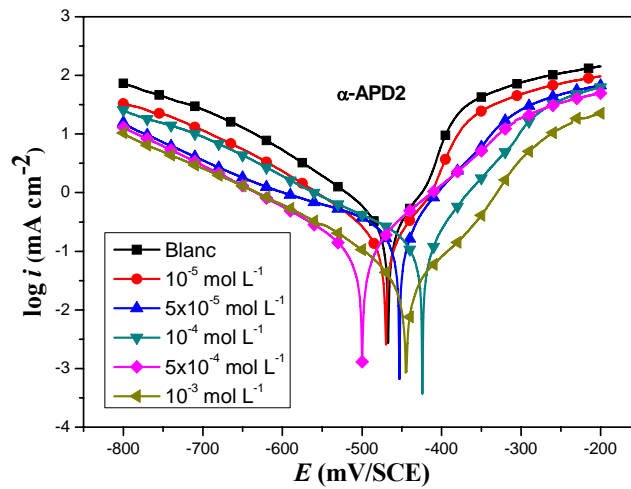


Figure III.3 : Courbes de polarisation potentiodynamique de l'acier au carbone XC48 en milieu H_2SO_4 0.5M en absence et en présence de l'inhibiteur $\alpha\text{-APD2}$ à différentes concentrations et à 25°C .

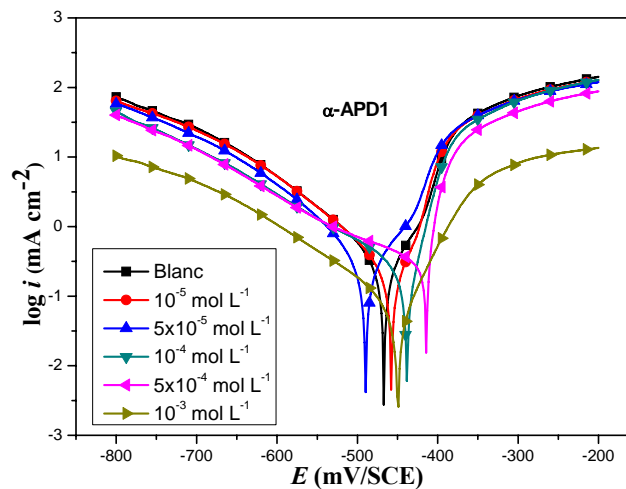


Figure III.4 : Courbes de polarisation potentiodynamique de l'acier au carbone XC48 en milieu H_2SO_4 0.5M en absence et en présence de l'inhibiteur $\alpha\text{-APD1}$ à différentes concentrations et à 25°C .

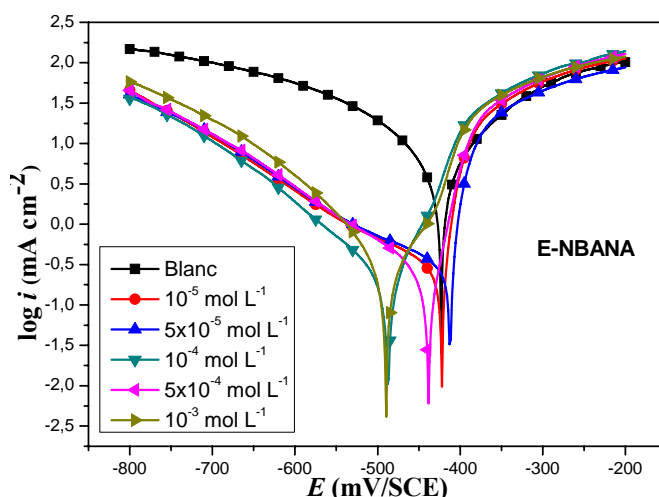


Figure III.5 : Courbes de polarisation potentiodynamique de l'acier au carbone XC48 en milieu H_2SO_4 0.5M en absence et en présence de l'inhibiteur E-NBANA à différentes concentrations et à 25°C .

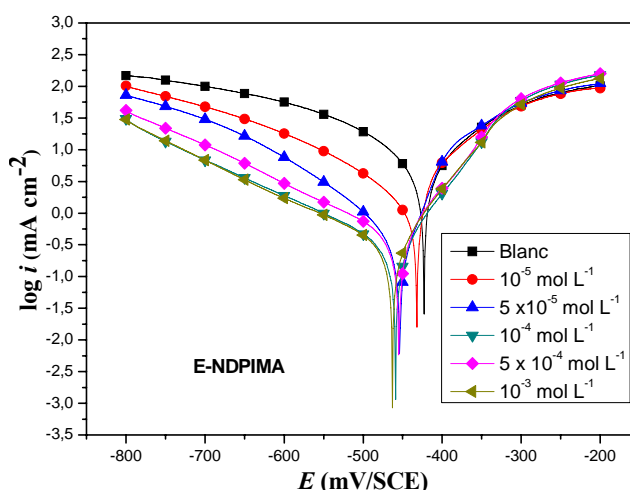


Figure III.6 : Courbes de polarisation potentiodynamique de l'acier au carbone XC48 en milieu H_2SO_4 0.5M en absence et en présence de l'inhibiteur E-NDPMA à différentes concentrations et à 25°C .

Les paramètres électrochimiques déterminés à partir des courbes de polarisation notamment le potentiel de corrosion (E_{corr}), la densité du courant de corrosion (i_{corr}), les pentes des droites de Tafel anodiques et cathodiques (β_a et β_c), le taux de recouvrement de surface (θ) et l'efficacité inhibitrice (η_p (%)) pour les inhibiteurs étudiés sont présentés dans le Tableau III.2. Les courbes illustrées par les Figures III.3, III.4, III.5, III.6 et les données du Tableau III.2 montrent que l'augmentation de la concentration des inhibiteurs étudiés conduit à la diminution du i_{corr} et à l'augmentation du η_p (%) significativement à toutes les

concentrations étudiées. Les Figures III.3, III.4, III.5 et III.6 montrent qu'en présence des inhibiteurs étudiés, les branches cathodiques et anodiques des diagrammes de polarisation déplacent vers les courants les plus faibles, ceci peut être lié à l'effet de blocage produit par les molécules inhibitrices adsorbées. De plus, ce résultat indique que les inhibiteurs examinés protègent l'acier au carbone XC48 contre la corrosion en contrôlant à la fois les réactions anodiques et cathodiques (inhibiteurs de type mixte). En outre, la présence des inhibiteurs testés diminue la dissolution anodique du fer et retarde également les réactions cathodiques de progression de l'hydrogène [10, 11]. Les valeurs maximales de l'efficacité inhibitrice, sont obtenues à une concentration de 10^{-3} M pour les composés étudiés α -APD2, α -APD1, E-NBANA et E-NDPIMA et sont de l'ordre 94.23%, 92.53%, 89.84 et 86.26%, respectivement, ces valeurs indiquent que les inhibiteurs étudiés protègent efficacement la surface de l'acier au carbone par la formation d'une couche protectrice par ces molécules sur la surface de l'acier.

Tableau III.2: Les principaux paramètres caractéristiques de la corrosion de l'acier au carbone XC48 en absence et en présence de différentes concentrations en inhibiteurs exploités en milieu H_2SO_4 0.5M et à 25°C.

Inhibiteur	C_{Inh} (mol L ⁻¹)	E_{corr} (mV/SCE)	i_{corr} (mA/cm ²)	β_a (mV/dec.)	β_c (mV/dec.)	η_p (%)	θ
α -APD1	Blanc	-489.5	1.2582	257.9	-288.4	-	-
	10^{-5}	-466.8	0.3488	50.6	-111.7	72.28	0.7228
	5×10^{-5}	-457.6	0.2889	39.8	-111.9	77.04	0.7704
	10^{-4}	-438.2	0.2074	28.4	-140.6	83.52	0.8352
	5×10^{-4}	-414.6	0.1384	19.6	-139.0	89.00	0.8900
	10^{-3}	-448.2	0.0940	59.1	-142.1	92.53	0.9253
α -APD2	10^{-5}	-470.1	0.3226	66.4	-154.2	74.36	0.7436
	5×10^{-5}	-452.6	0.2682	76.9	-266.4	78.35	0.7835
	10^{-4}	-423.9	0.1806	72.1	-162.8	85.65	0.8565
	5×10^{-4}	-498.2	0.1112	91.9	-140.1	91.16	0.9116
	10^{-3}	-444.5	0.0721	83.9	-163.4	94.27	0.9427
E-NDPIMA	Blanc	-422.9	1.4829	37.6	-45.60	-	-
	10^{-5}	-432.3	0.4882	22.3	-49.80	67.08	0.6708
	5×10^{-5}	-453.7	0.4345	45.9	-112.2	70.70	0.7070
	10^{-4}	-458.8	0.3440	66.3	-190.8	76.80	0.7680
	5×10^{-4}	-454.8	0.2968	57.2	-112.8	79.98	0.7998
	10^{-3}	-463.0	0.2034	57.7	-108.8	86.26	0.8626
E-NBANA	10^{-5}	-421.7	0.3147	23.2	-226.1	78.79	0.7879
	5×10^{-5}	-412.2	0.2927	27.6	-209.9	80.26	0.8026
	10^{-4}	-487.3	0.2221	49.0	-123.5	85.02	0.8502
	5×10^{-4}	-438.2	0.1950	27.9	-137.5	86.85	0.8685
	10^{-3}	-489.3	0.1507	46.2	-52.6	89.84	0.8984

On constate que les dérivés phosphonates sont relativement plus efficaces que les imines correspondant et que l'efficacité inhibitrice du α -APD2 est supérieure à celle de α -APD1, ceci révèle l'influence de la présence de plus d'atomes d'oxygène O et du phosphore P dans la structure de α -APD2, favori pour plus d'adsorption.

III.4.4. Les impédances électrochimiques

En plus de la gravimétrie et des courbes de polarisation dynamiques (courbes de TAFEL) on a étudié l'efficacité inhibitrice des molécules α -APD2, α -APD1, E-NDPIMA et E-NBANA, par la spectroscopie d'impédances électrochimiques (EIS). Les Figures III.7, 8, 9 et 10 présentent les diagrammes de Nyquist de l'acier au carbone XC48 en milieu H_2SO_4 0.5M en absence et en présence des inhibiteurs étudiés à différentes concentrations à 25°C.

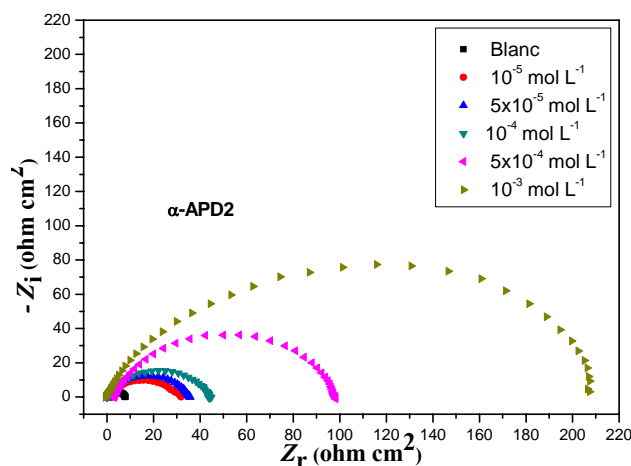


Figure III.7 : Diagrammes de Nyquist de l'acier au carbone XC48 dans H_2SO_4 0.5M contenant différentes concentrations de l'inhibiteur α -APD2 et à 25°C.

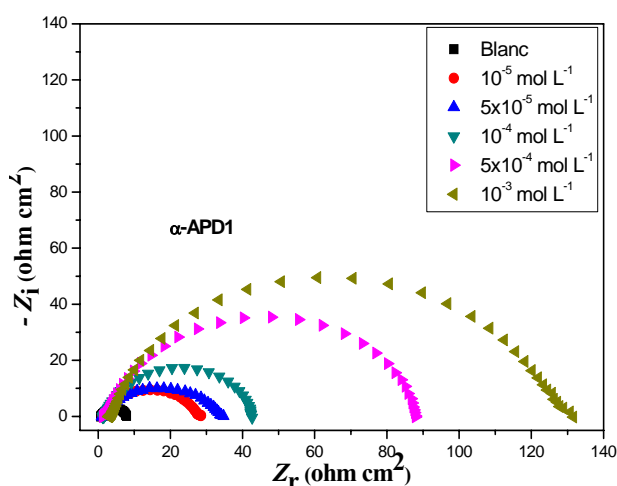


Figure III.8 : Diagrammes de Nyquist de l'acier au carbone XC48 dans H_2SO_4 0.5M contenant différentes concentrations de l'inhibiteur α -APD1 et à 25°C.

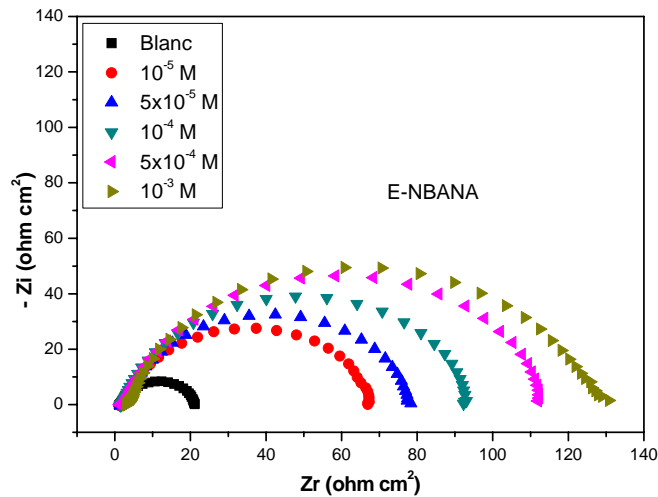


Figure III.9 : Diagrammes de Nyquist de l'acier au carbone XC48 dans H₂SO₄ 0.5M contenant différentes concentrations de l'inhibiteur E-NBANA et à 25°C.

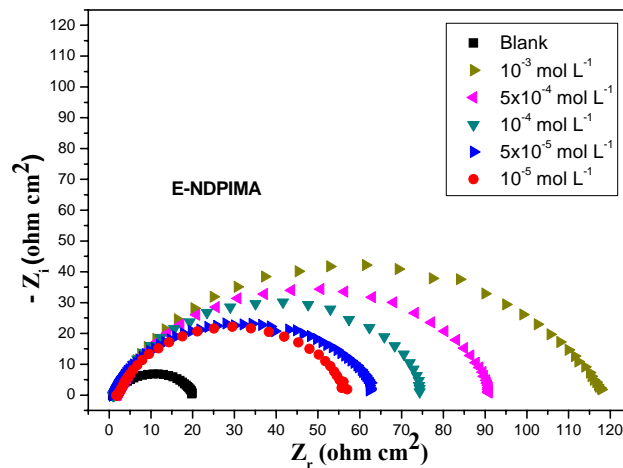


Figure III.10 : Diagrammes de Nyquist de l'acier au carbone XC48 dans H₂SO₄ 0.5M contenant différentes concentrations de l'inhibiteur E-NDPIMA et à 25°C.

Selon les diagrammes de Nyquist illustrés par les figures III.7, III.8, III.9 et III.10 on observe la formation d'une seule boucle capacitive soit en absence ou en présence des inhibiteurs étudiés. Ceci indique que la corrosion de l'acier au carbone XC48 dans une solution de H₂SO₄ 0.5M est principalement contrôlée par le processus de transfert de charge [12, 13]. De plus, les courbes de Nyquist obtenus pour toutes les concentrations examinées sont presque des demi-cercles et montrent des formes identiques. Ceci montre qu'il n'y a pas de modification significative dans le mécanisme de corrosion apparaît à cause de l'ajout des inhibiteurs en solutions électrolytiques [14]. En effet, ce phénomène est généralement lié à la dispersion des fréquences qui est attribuée à l'hétérogénéité produite par la rugosité de la surface et de la composition chimique de l'acier au carbone [15]. Les diamètres des boucles

capacitives augmentent avec l'augmentation de la concentration des inhibiteurs étudiés, ceci peut être associé à l'augmentation de la couverture de surface de l'acier au carbone par les molécules inhibitrices [16]. Pour examiner les diagrammes d'impédances électrochimiques de tous les tests et pour modéliser l'interface Fer/solution on a utilisé un circuit électrique équivalent [5], ce circuit contient la résistance de la solution (R_s), la résistance de transfert de charge (R_{ct}) et la capacité de transfert de charge (C_{dl}) (Figure III.11).

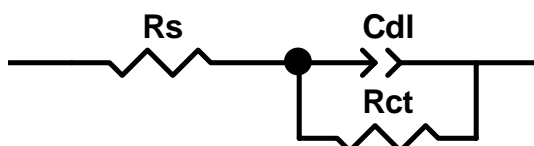


Figure III.11: Circuit électrique équivalent utilisé pour modéliser l'interface métal/solution.

Tableau III.3: Les paramètres obtenus par les mesures des impédances électrochimiques de la corrosion de l'acier au carbone XC48 en solution H_2SO_4 0.5M en absence et en présence de différents concentrations des inhibiteurs étudiés et à 25°C.

Inhibiteur	C_{Inh} (mol L ⁻¹)	R_2 (Ω cm ²)	C_{dl} (μ F cm ⁻²)	R_1 (Ω cm ²)	η_R (%)
α-APD1	Blanc	07.032	1131	0.893	–
	10^{-5}	26.33	604.3	1.455	73.08
	5×10^{-5}	32.99	304.8	1.154	78.41
	10^{-4}	40.73	976.7	1.787	82.74
	5×10^{-4}	86.68	580.1	2.021	91.89
	10^{-3}	122.7	515.6	3.424	94.27
α-APD2	10^{-5}	28.93	869.1	1.730	75.69
	5×10^{-5}	34.08	737.6	1.149	79.37
	10^{-4}	43.22	463.9	1.942	83.73
	5×10^{-4}	94.91	134.01	3.325	92.59
	10^{-3}	207.5	76.66	9.586	96.61
E-NDPIMA	Blanc	19.03	1053	1.185	-
	10^{-5}	54.83	725.5	2.154	64.81
	5×10^{-5}	62.89	354.2	887.2	69.35
	10^{-4}	73.96	271.1	1.494	74.27
	5×10^{-4}	89.62	177.5	2.202	78.76
	10^{-3}	116.4	172.2	1.315	83.65
E-NBANA	10^{-5}	66.16	962.1	1.713	71.24
	5×10^{-5}	76.38	1664.0	2.060	75.08
	10^{-4}	91.58	868.9	2.068	79.22
	5×10^{-4}	111.1	715.7	2.296	82.87
	10^{-3}	124.9	636.7	3.325	84.76

Les résultats mettent en évidence par la méthode gravimétrique, les courbes de polarisation dynamique et la spectroscopie d'impédance sont cohérentes et en très bon accord.

III.5. La microscopie à force atomique (AFM)

Les morphologies de surfaces des spécimens de l'acier au carbone XC48 avant et après 24heurs d'immersion dans des solutions H_2SO_4 0.5M à 25°C en absence et en présence de $10^{-3}M$ des inhibiteurs étudiés ont été examinées et visualisées par microscopie à force atomique (AFM), en utilisant un appareil de type Asylum Research MFP-3D Classic AFM.

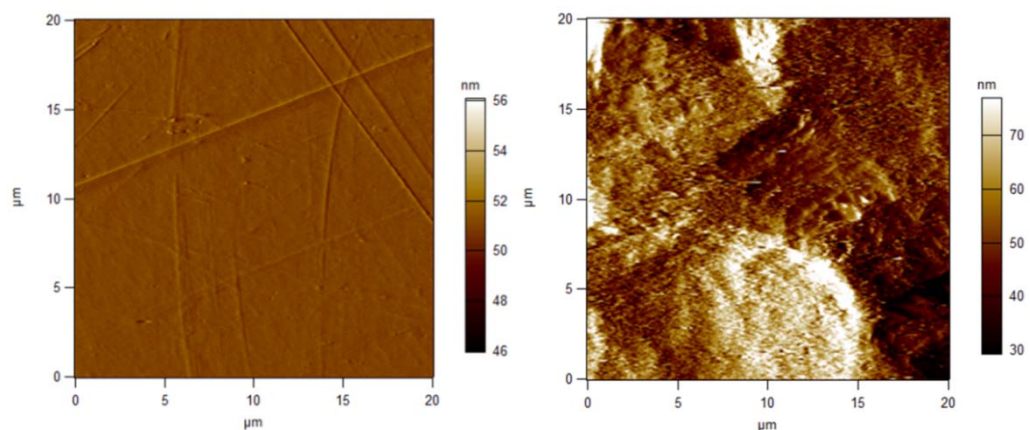
La caractérisation de la couche protectrice formée sur la surface de l'acier au carbone est très importante, pour cela on a effectuée une analyse par AFM en absence et en présence des inhibiteurs. Les images AFM obtenues pour les surfaces de l'acier au carbone XC48 avant et après 24h d'immersion dans des solutions H_2SO_4 0.5M en absence et en présence des inhibiteurs étudiés à la concentration optimale ($10^{-3}M$) sont représentées par la Figure III.12. Les valeurs de la rugosité moyenne déterminées sont regroupées dans le Tableau III.4.

Tableau III.4 : Les valeurs de la rugosité obtenues par AFM de la surface de l'acier au carbone XC48 en milieu H_2SO_4 0.5M en absence et en présence des inhibiteurs étudiés à une concentration de $10^{-3} M$ et à 25°C.

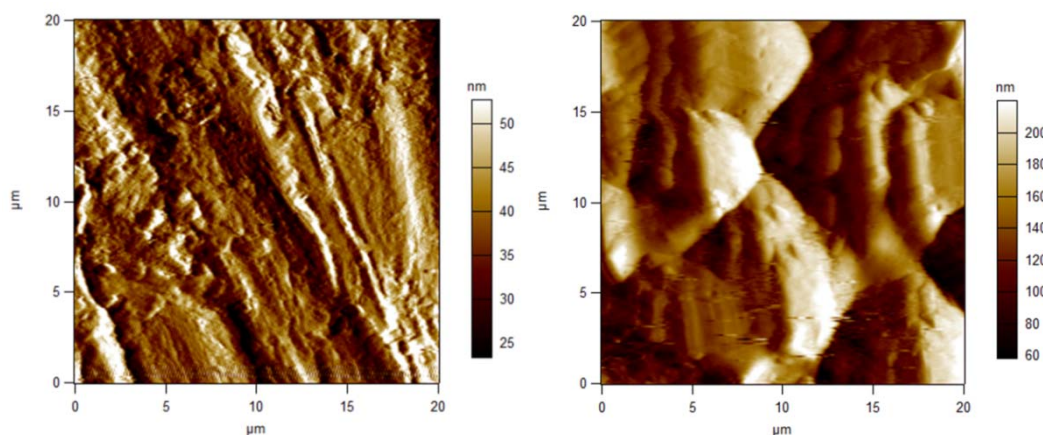
Échantillon	Milieu électrolytique	Rugosité (nm)
Acier au carbone XC48 polis	Avant l'immersion	51.004
Acier au carbone XC48	H_2SO_4 0.5 M	405.320
	H_2SO_4 0.5 M + $10^{-3} M$ de α -APD2	122.826
	H_2SO_4 0.5 M + $10^{-3} M$ de α -APD1	176.436
	H_2SO_4 0.5 M + $10^{-3} M$ de E-NBANA	208.061
	H_2SO_4 0.5 M + $10^{-3} M$ de E-NDPIMA	275.805

La rugosité moyenne calculée pour l'acier au carbone poli avant et après l'insertion dans une solution H_2SO_4 0.5M en absence des inhibiteurs étudiés est égale à 51.004 et 405.320 nm, respectivement (Figures III.12 (a) et (b)).

La valeur la plus élevée de la rugosité moyenne obtenue après l'immersion dans la solution H_2SO_4 0.5M en absence des inhibiteurs étudiés est due à une forte attaque par le milieu agressif. Cependant, en présence de $10^{-3} M$ des inhibiteurs étudiés, la rugosité moyenne calculée de la surface de l'acier au carbone XC48 a été diminuée significativement à : 122.826 nm pour l' α -APD2, 176.436 nm pour l' α -APD1, 208.061 nm pour l'E-NBANA et 275.805 nm pour l'E-NDPIMA (Figures III.12 (c), (d), (e) et (f)); ceci confirme la formation d'une couche protectrice sur la surface du fer par les molécules inhibitrices étudiées.

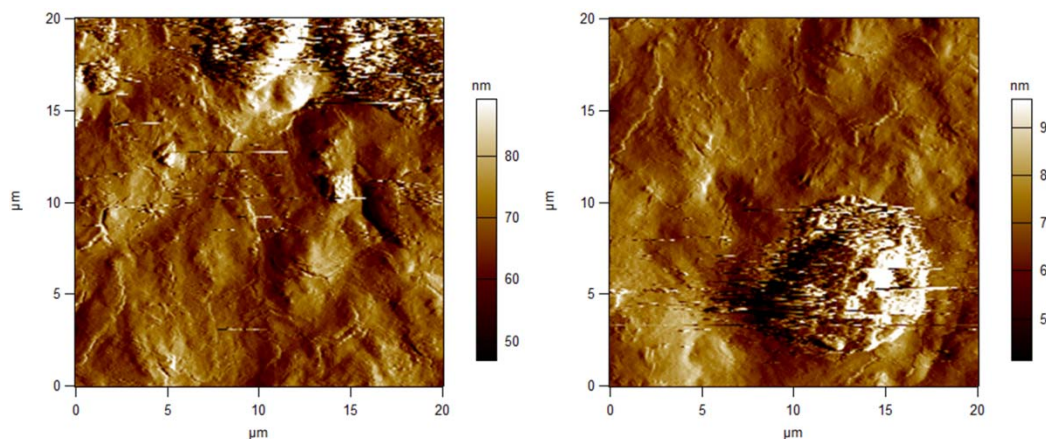


(a) Avant l'immersion dans H_2SO_4 0.5M (b) Après 24 h d'immersion dans H_2SO_4 0.5M



(c) En présence de α -APD1

(d) En présence d'E-NDPIMA



(e) En présence de α -APD2

(f) En présence d'E-NBANA

Figure III.12: Images AFM de la surface de l'acier au carbone XC48 avant et après 24 h d'immersion dans H_2SO_4 0.5M en absence et en présence de 10^{-3} M des inhibiteurs étudiés.

Selon les valeurs de la rugosité obtenues en présence des inhibiteurs étudiés, on observe que l' α -APD2 présente la valeur la plus basse par rapport aux autres inhibiteurs ce qui confirme son efficacité élevée. Ces résultats permettent de classer des inhibiteurs étudiés dans

l'ordre décroissant suivant : E-NDPIMA>E-NBANA> α -APD1> α -APD2, cette séquence confirme les résultats de l'étude gravimétrique et électrochimique.

III.6. Les calculs de la chimie quantique

III.6.1. Détails computationnels

Tous les calculs de la chimie quantique ont été implémentés avec des optimisations géométriques totales en utilisant le logiciel Gaussian 09W [17] et les résultats obtenus ont été visualisés au moyen du logiciel GaussView 5.0.8 [18]. L'optimisation de la géométrie a été réalisée par la théorie de la fonctionnelle de densité (DFT) au niveau B3LYP (Becke-3-paramètres-Lee-Yang-Parr) avec la base 6-31G (d,p) à l'état gazeux [19].

Les valeurs de E_{HOMO} et E_{LUMO} ont été utilisées pour calculer les paramètres de la chimie quantique tels que le gap énergétique ΔE_{GAP} ($E_{\text{LUMO}} - E_{\text{HOMO}}$), la dureté globale (η), la mollesse globale (σ), l'électronégativité absolue (χ), l'indice global d'électrophilicité (ω) et la fraction d'électrons transférés (ΔN). Les équations suivantes ont été utilisées pour déterminer les paramètres précédents [20-22]:

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

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

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

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

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

Où:

χ_{Fe} et χ_{inh} : L'électronégativité absolue du fer et de la molécule inhibitrice respectivement.

η_{Fe} et η_{inh} : Les duretés globales du fer et de la molécule inhibitrice respectivement.

En outre, pour calculer la fraction des électrons transférés, on utilise une valeur théorique de l'électronégativité du fer égale à $\chi_{\text{Fe}} = 7.0$ eV et une dureté globale à $\eta_{\text{Fe}} = 0$ [23].

III.6.2. Paramètres de la chimie quantique des inhibiteurs étudiés

Afin de déterminer une corrélation entre les structures moléculaires des inhibiteurs étudiés et de leurs efficacités inhibitrices de corrosion, plusieurs calculs de chimie quantiques ont été réalisés. Pour ce but, les paramètres de la chimie quantique notamment l'énergie de la

plus haute orbitale moléculaire occupée (E_{HOMO}), l'énergie de la plus basse orbitale moléculaire inoccupée (E_{LUMO}), le gap énergétique (ΔE_{gap}), l'électronégativité (χ), l'affinité électronique (A), le moment dipolaire (μ), la dureté globale (η), la mollesse (σ), le potentiel d'ionisation (I), l'électrophilicité globale (ω), la fraction des électrons transférés (ΔN), l'énergie totale (E_{T}) et les charges de Mullikan sur les atomes de la molécule inhibitrice ont été obtenus en appliquant la méthode DFT. Tous ces paramètres ont été déterminés par optimisation géométrique et les résultats obtenus sont regroupés dans le Tableau III.5.

Tableau III.5: Paramètres de chimie quantique obtenus pour les inhibiteurs étudiés.

Paramètres quantiques	α -APD2	α -APD1	E-NDPIMA	E-NBANA
E_{Tot} (eV)	-45082.06	-38555.84	-18796.17	-26402.13
E_{HOMO} (eV)	-4.816931	-5.060776	-5.084450	-5.076382
E_{LUMO} (eV)	-2.466309	-0.105308	-0.096075	-0.100822
ΔE_{GAP} (eV)	2.350622	4.955468	4.988375	4.975560
μ (Debye)	5.220860	4.523100	4.056470	4.480810
η (eV)	1.175311	2.477734	2.494187	2.487780
σ	0.570415	0.403595	0.400932	0.401965
χ (eV)	3.641620	2.583042	2.590263	2.588602
ω	5.641654	1.346413	1.345019	1.346755
ΔN	1.428720	0.891330	0.884003	0.886613

Les structures moléculaires optimisées des inhibiteurs étudiés, sont déterminées par une optimisation globale caractérisée par le calcul des fréquences vibrationnelles (Figure III.13).

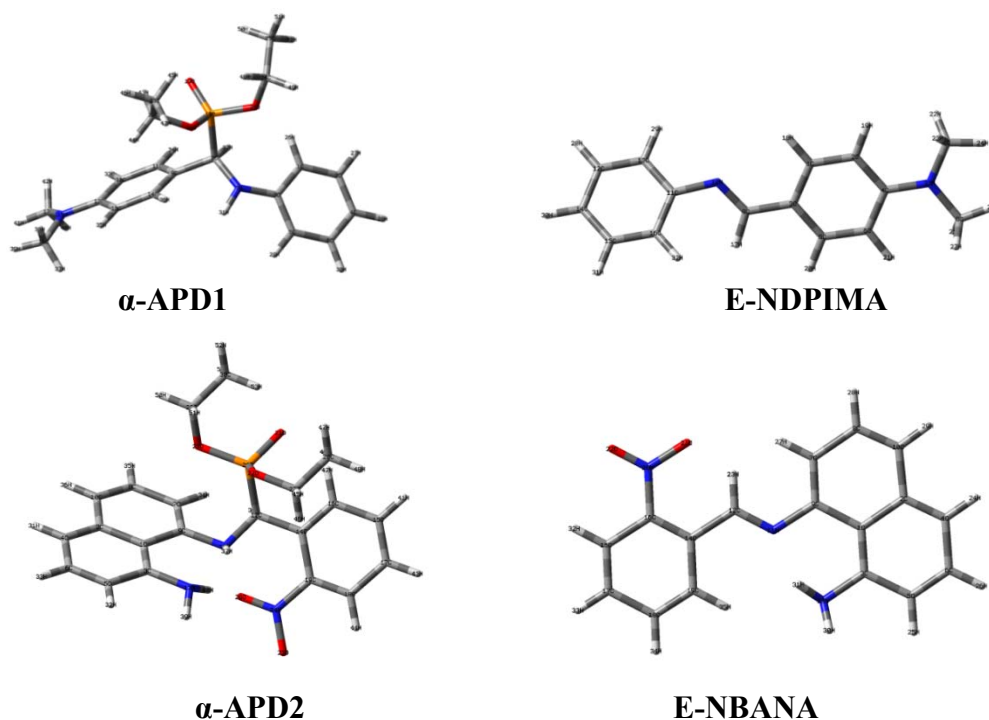


Figure III.13: Structures moléculaires optimisées des inhibiteurs étudiés.

III.6.2.1. L'orbitale moléculaire frontière HOMO

La plus haute orbitale moléculaire occupée (HOMO) est liée à la capacité de contribution des électrons d'un inhibiteur, les valeurs élevées d' E_{HOMO} indiquent la capacité de l'inhibiteur à donner des électrons aux molécules réceptrices appropriées. La distribution spatiale des électrons est déterminée par l'orbitale HOMO, les attaques électrophiles peuvent être bien corrélées avec les sites atomiques ayant une forte densité de l'orbitale HOMO. Comme le montre la Figure III.14, on peut observer que la densité de l'orbitale HOMO se concentre autour des noyaux benzéniques et les hétéroatomes des dérivés étudiés.

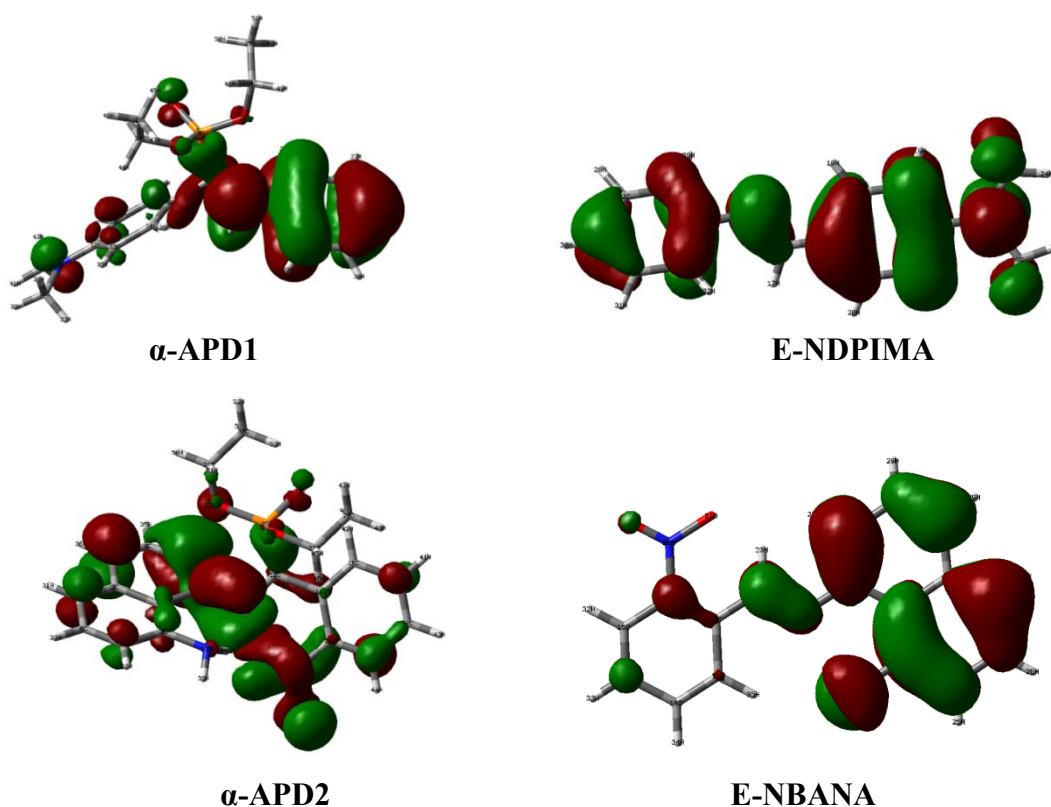


Figure III.14: Orbitales moléculaires HOMO des inhibiteurs étudiés.

Les valeurs des énergies E_{HOMO} obtenues pour les inhibiteurs étudiés sont représentées par les histogrammes de la Figure III.15. On remarque que l'inhibiteur **α -APD2** présente la valeur d' E_{HOMO} la plus élevée ceci explique d'une part son efficacité élevée par rapport aux autres inhibiteurs et d'autre part indique la tendance élevée de transfert des électrons à une molécule accepteur appropriée ce qui facilite l'adsorption de l'inhibiteur **α -APD2** sur la surface de l'acier au carbone en influençant le processus de transfert à travers la couche adsorbée [24].

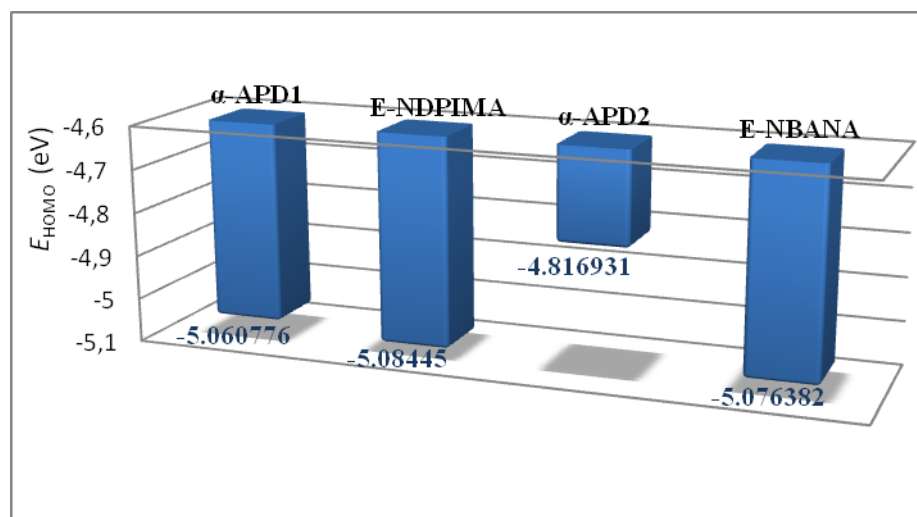


Figure III.15: Les énergies E_{HOMO} calculées pour les inhibiteurs étudiés.

III.6.2.2. L'orbitale moléculaire frontière LUMO

La plus basse orbitale moléculaire inoccupée (LUMO) est associée à la capacité de l'inhibiteur à accepter des électrons et elle est liée en générale à l'affinité des électrons [25]. De même, la faible valeur de l'énergie E_{LUMO} indique que la capacité d'un inhibiteur à accepter des électrons est plus élevée [26]. La Figure III.16 montre la distribution de la densité des orbitales LUMO calculée pour les inhibiteurs étudiés.

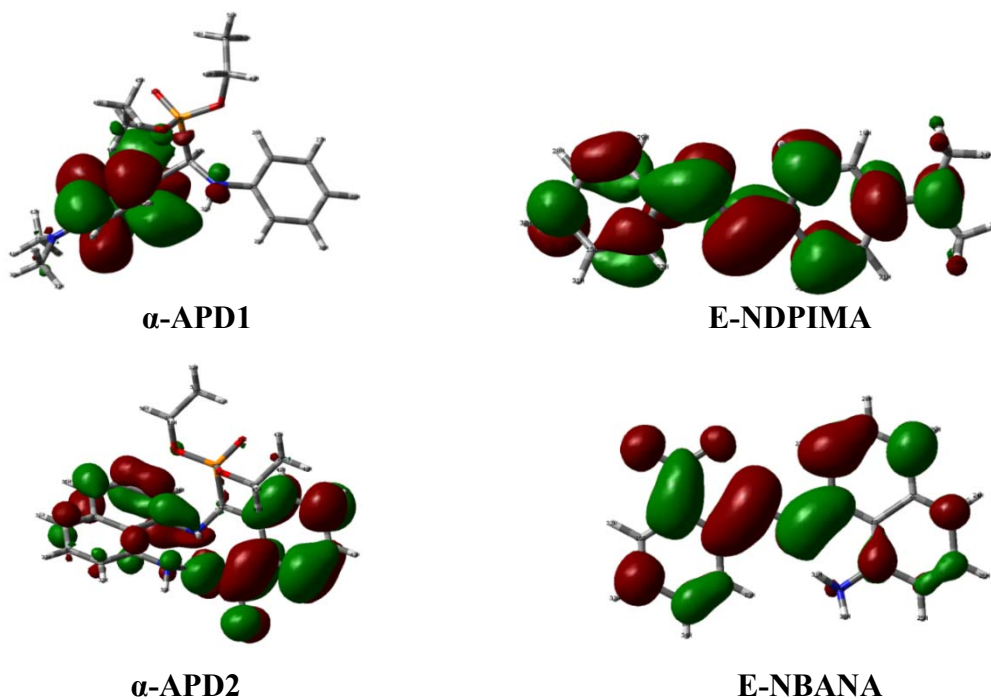


Figure III.16: Orbitales moléculaires LUMO des inhibiteurs étudiés.

L'histogramme représente les valeurs de l'énergie E_{LUMO} des inhibiteurs étudiés sont représentés par la Figure III.17. On observe, selon cette figure que l'inhibiteur α -APD2

présent la valeur de E_{LUMO} la plus faible, ceci explique leur efficacité inhibitrice de corrosion élevée en comparant avec les autres inhibiteurs étudiés. En effet, ceci peut être lié à la richesse de la structure du composé α -APD2 par les cycles aromatiques et les hétéroatomes par rapport aux molécules E-NDPIMA et E-NBANA d'une part et d'autre par à l'effet structurale entre α -APD2 et α -APD1.

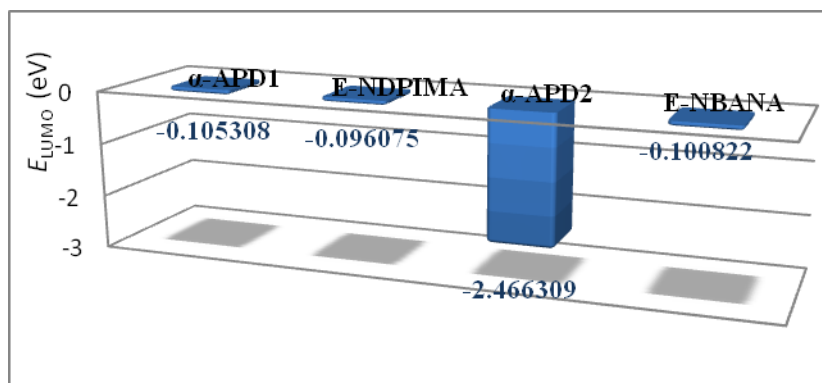


Figure III.17: L'énergie E_{LUMO} calculée pour les inhibiteurs étudiés.

III.6.2.3. Différence d'énergie entre LUMO et HOMO (ΔE_{gap})

Par définition le gap énergétique (ΔE_{gap}) est l'énergie minimale fournie à une molécule pour exciter un électron, où la valeur minimale de cette différence d'énergie entre LUMO et HOMO est liée à l'efficacité inhibitrice élevée de la molécule [27, 25]. Généralement, le complexe formé sur la surface métallique est très stable lorsque la valeur de ΔE_{GAP} est faible, ce qui améliore l'efficacité inhibitrice de corrosion de l'inhibiteur [28]. On peut constater à partir de la Figure III.18 que l'inhibiteur α -APD2 montre un ΔE_{GAP} plus faible par rapport aux autres inhibiteurs examinés, ceci indique que le α -APD2 pourrait avoir un bon comportement en tant qu'inhibiteur de corrosion que les autres molécules étudiées, cette conclusion est en accord avec les résultats expérimentaux.

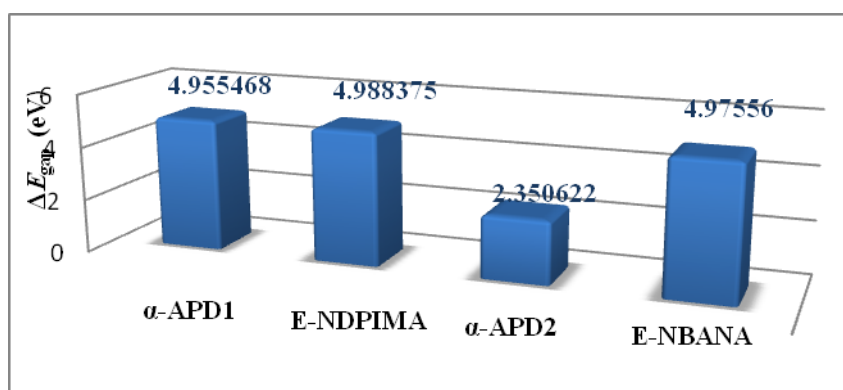


Figure III.18: Les valeurs de ΔE_{gap} calculées des inhibiteurs étudiés.

III.6.2.4. Distribution de la densité électronique totale

La densité d'électrons est la mesure de la probabilité qu'un électron soit présent à un endroit spécifique. Généralement, dans les molécules, on trouve des régions de densité électronique autour de l'atome et de ses liaisons. En outre, dans les systèmes délocalisés ou conjugués, tels que le benzène la densité électronique couvre une région entière, c'est-à-dire dans le benzène, ils se trouvent au-dessus et en dessous du cycle planaire. La Figure III.19 illustre la distribution de la densité électronique totale des inhibiteurs étudiés. L'interprétation des phénomènes révélés de cette figure indique que la densité électronique totale est distribuée tout autour des molécules étudiées.

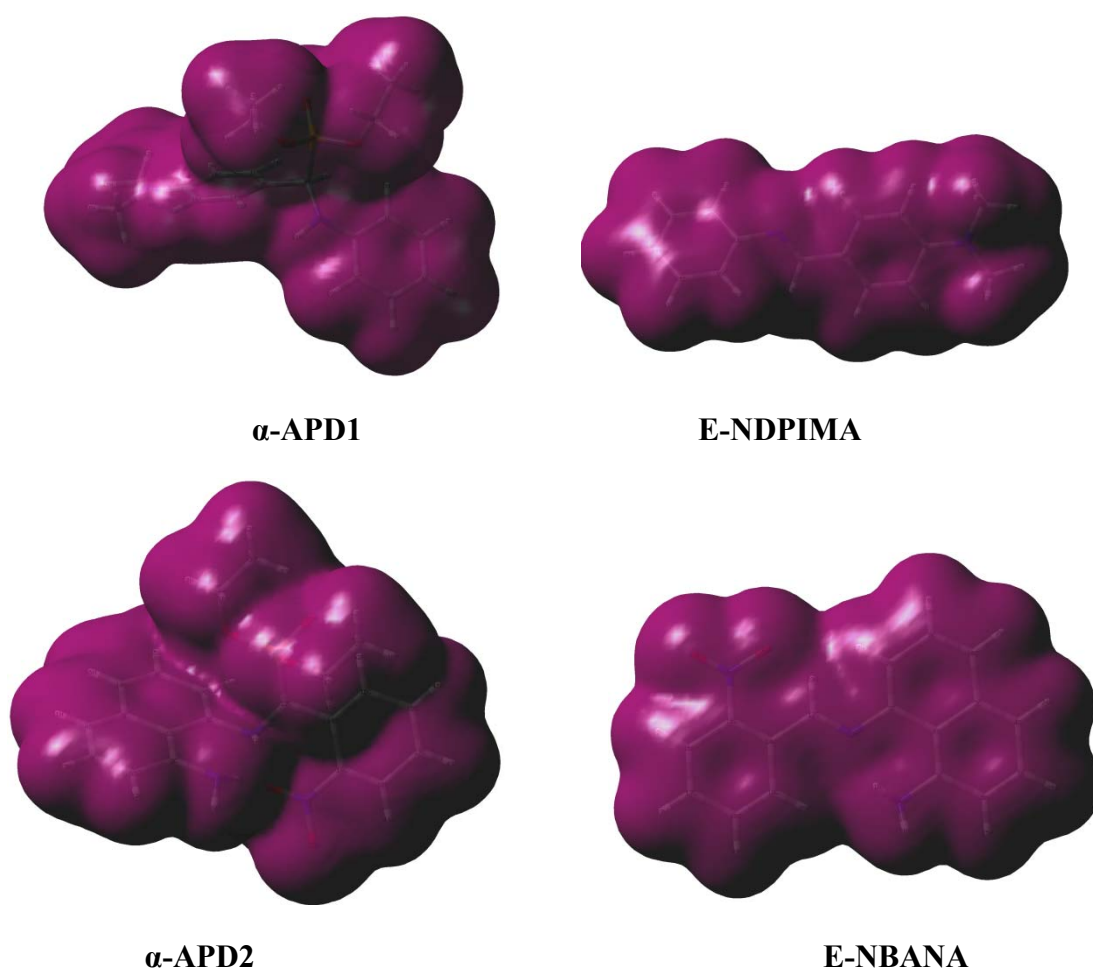


Figure III.19: Distribution de la densité électronique totale des inhibiteurs étudiés.

III.6.2.5. Potentiel électrostatique moléculaire (MEP)

L'utilisation de la cartographie du potentiel électrostatique moléculaire (MEP) est un indicateur utile pour déterminer les centres actifs responsables aux réactions électrophiles et nucléophiles et généralement elle est associée à la densité électronique. Pour déterminer les

sites actifs où les attaques électrophiles et nucléophiles ont été faites, les régions du potentiel électrostatique moléculaire (MEP) des inhibiteurs étudiés ont été calculées en utilisant la géométrie optimisée. La Figure III.20 montre que les couleurs rouge et jaune illustrent les zones négatives du MEP associées à la réactivité électrophile, tandis que la couleur bleue représente les zones positives liées à la réactivité nucléophile. Elle illustre clairement que pour tous les inhibiteurs étudiés, les sites possibles aux attaques électrophiles sont généralement situés au niveau des hétéroatomes (N et O) et les cycles aromatiques ayant des doubles liaisons insaturées, au contraire les zones positives possibles aux attaques nucléophiles sont autour des atomes d'hydrogène.

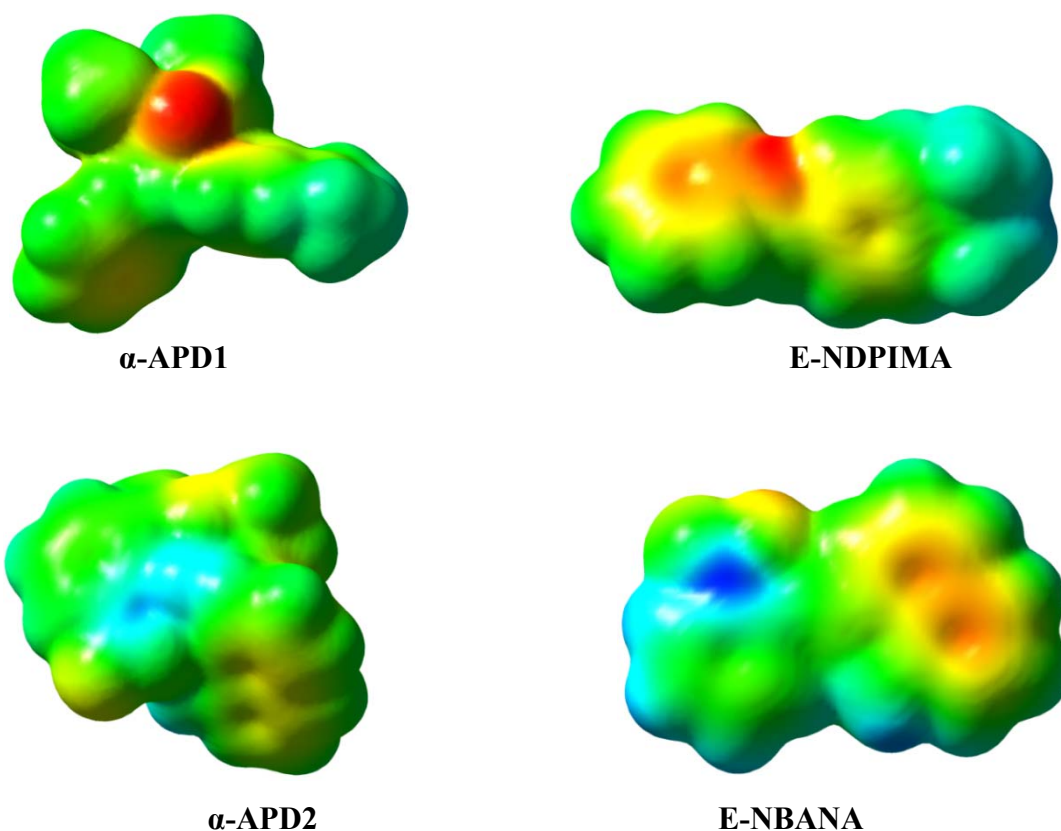


Figure III.20: Cartographies du potentiel électrostatique moléculaire (MEP) des inhibiteurs étudiés.

III.6.2.6. Contours du potentiel électrostatique (ESP)

Une autre façon de présentation graphique du potentiel électrostatique moléculaire est l'utilisation de la carte des contours du potentiel électrostatique en 2D, qui fournit un moyen simple pour prédire comment les différentes géométries peuvent interagir entre elles. Le schéma des contours du potentiel électrostatique en 2D pour les inhibiteurs étudiés est représenté sur la Figure III.21. Comme le montre cette figure, les lignes indiquent des contours isopotentiels, avec des couleurs allant du rouge (ESP élevé) au vert (ESP faible). Les

contours en rouge indiquent les potentiels électrostatiques négatifs et les contours en vert indiquent les potentiels électrostatiques positifs.

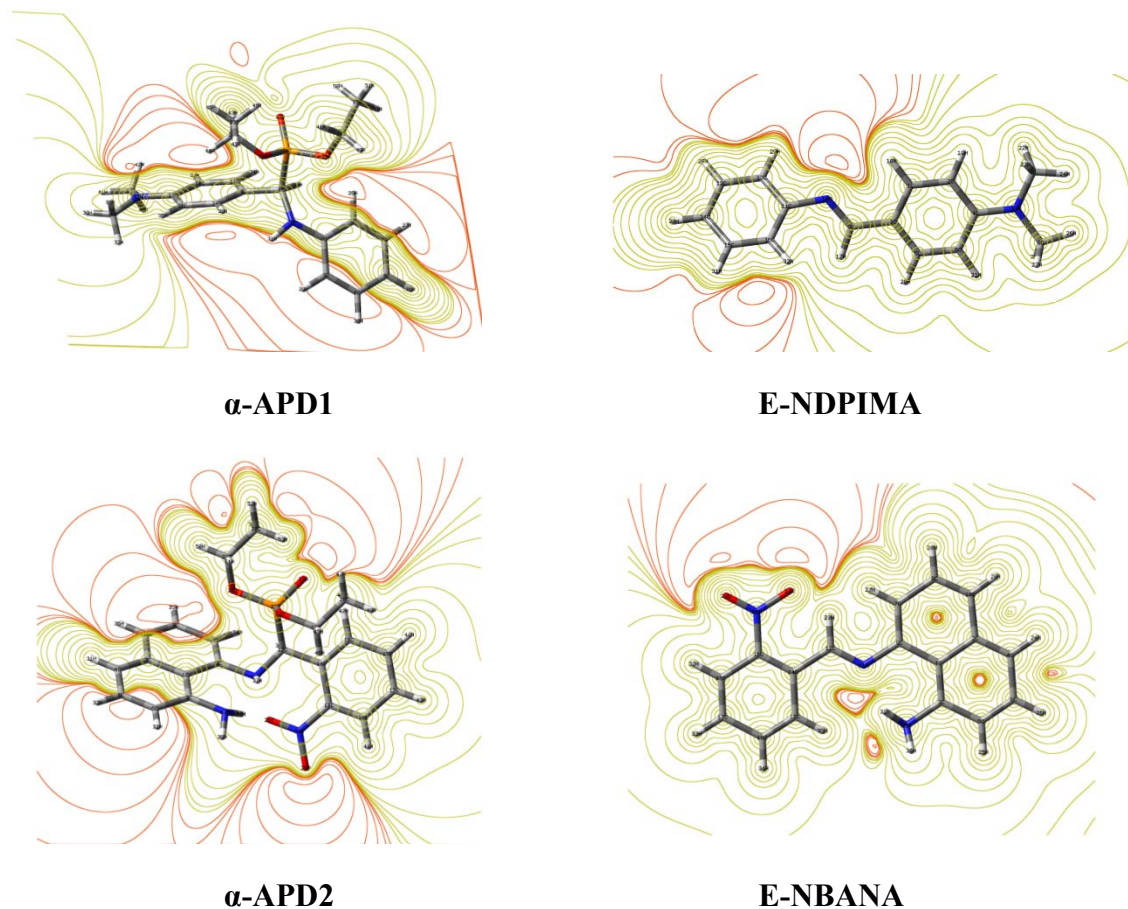


Figure III.21: Les contours du potentiel électrostatique des inhibiteurs étudiés.

III.6.2.7. Moment dipolaire (μ)

Le moment dipolaire (μ) est un autre paramètre de chimie quantique que l'on utilise pour discuter l'efficacité inhibitrice de corrosion d'une molécule. Plusieurs chercheurs ont démontré que le moment dipolaire résulte de la polarité d'un inhibiteur et les valeurs élevées de μ sont associées à une efficacité inhibitrice élevée [29, 30]. Les histogrammes de la Figure III.22 montrent que le moment dipolaire de l' α -APD2 est supérieur à celui des autres molécules étudiées, ce qui montre l'efficacité la plus élevée du α -APD2 en comparant avec les autres inhibiteurs examinés, ceci probablement due à la présence des groupes phosphonates, plus riche en hétéroatomes et en cycles aromatiques par rapport aux bases de Schif et à la différence entre les structures de α -APD2 et α -APD1.

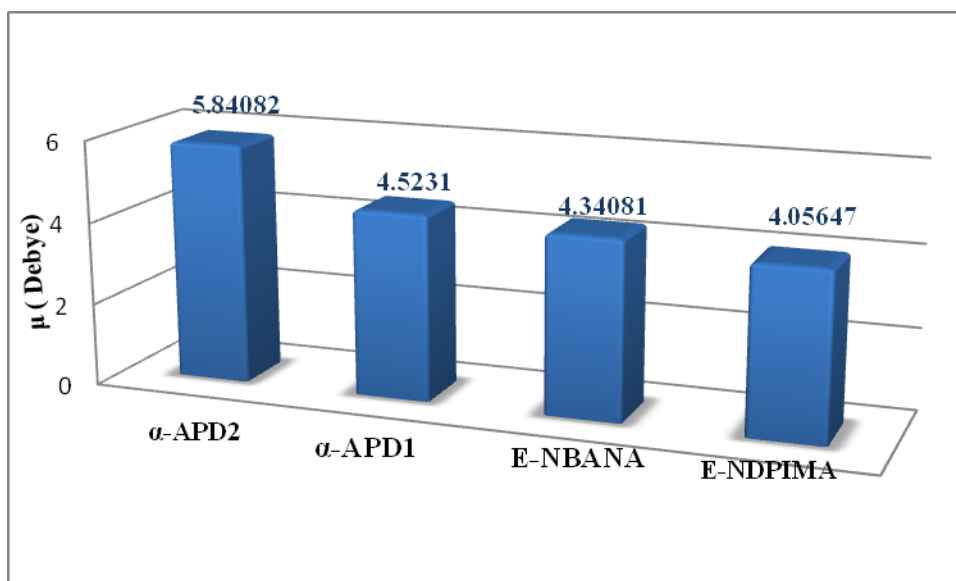


Figure III.22: Histogramme des valeurs des moments dipolaires calculés pour les inhibiteurs étudiés.

III.6.2.8. Dureté globale (η) et mollesse (σ)

En chimie quantique, la stabilité et la réactivité d'une molécule sont déterminées par le calcul de deux paramètres : la dureté globale (η) et la mollesse (σ). La résistance d'une molécule à la déformation est déterminée par la dureté globale, une molécule dure présente un gap énergétique élevé. En outre, une molécule molle présente un gap énergétique faible [31]. Souvent, l'efficacité inhibitrice de corrosion élevée d'une molécule est liée à une faible valeur de la dureté globale et une valeur élevée de la mollesse [32].

Les histogrammes présentés dans la Figure III.23 montrent clairement que l'inhibiteur α -APD2 présente la valeur la plus faible de la dureté (1.175311 eV) et la valeur la plus élevée de la mollesse (0.570415 eV), ce qui explique leur efficacité inhibitrice importante par rapport aux autres inhibiteurs étudiés.

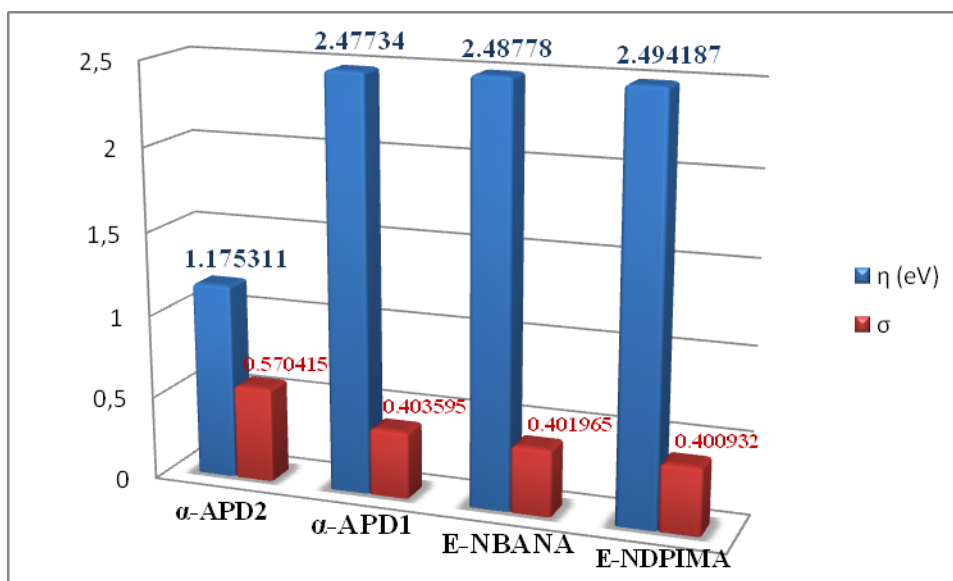


Figure III.23: Valeurs de la dureté (η) et de la mollesse (σ) calculées pour les inhibiteurs étudiés.

Selon les paramètres η et σ , l'ordre croissant de l'efficacité inhibitrice de corrosion suit la séquence : E-NDPIMA < E-NBANA < α -APD1 < α -APD2

III.6.2.9. Nombre d'électrons transférés (ΔN)

Le nombre d'électrons transférés (ΔN) est un paramètre significatif pour évaluer l'efficacité inhibitrice de corrosion des composés organiques, les valeurs de ΔN des inhibiteurs étudiés ont été calculées et représentées par les histogrammes de la Figure III.24. Les valeurs de ΔN obtenus montrent que l'efficacité inhibitrice produite par la contribution des électrons est en accord avec les recherches de Lukovits [33]. Il est connu dans la littérature que pour les valeurs de $\Delta N < 3.6$, l'efficacité inhibitrice augmente la capacité donneuse d'électrons à la surface du métal [33]. Comme le montre la Figure III.18, on observe que la valeur de ΔN de l'inhibiteur α -APD2 est plus élevée que celles des inhibiteurs α -APD1, E-NBANA et E-NDPIMA, ce résultat indique que les valeurs de ΔN sont fortement corrélées avec l'efficacité expérimentale obtenue. Par conséquent, la valeur de ΔN la plus élevée est liée à l'inhibiteur le plus efficace (α -APD2), tandis que la plus petite valeur de ΔN est liée au composé qui a la faible efficacité inhibitrice (E-NDPIMA).

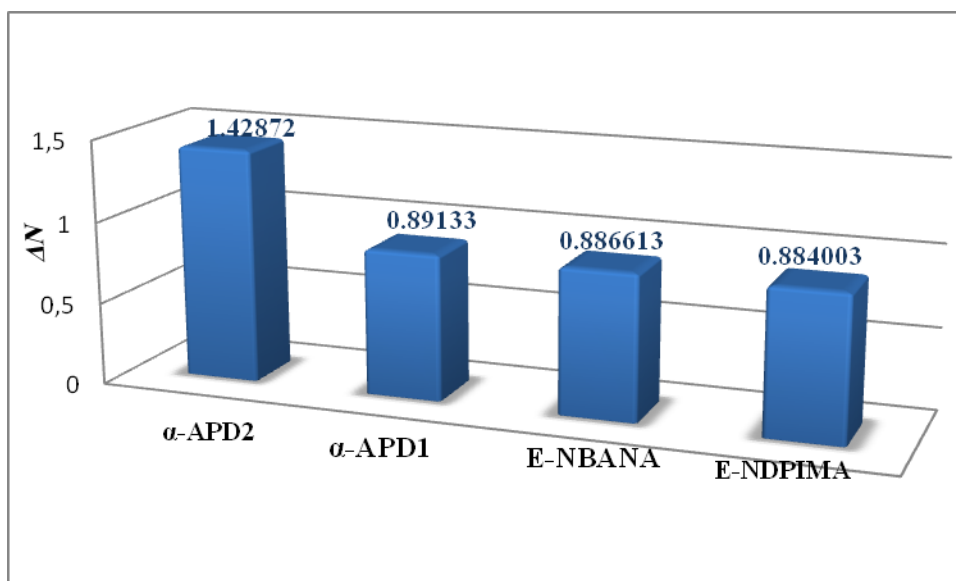


Figure III.24 : Histogramme des valeurs de ΔN obtenues pour les inhibiteurs étudiés.

III.6.2.10. Charges de Mulliken

Les charges de Mulliken calculées pour les inhibiteurs étudiés sont regroupées dans le Tableau III.6. La charge de Mulliken des atomes dans les molécules inhibitrices indique les positions des centres d'adsorption. Dans le Tableau III.6, on observe que les charges les plus négatives des molécules inhibitrices étudiées sont situées sur les atomes d'azote (N) et d'oxygène (O). Ce qui montre que ces atomes sont probablement les sites actifs d'adsorption.

Tableau III.6: Charges de Mullikan atomiques obtenus pour les inhibiteurs étudiés.

α -APD1		α -APD2		E-NBANA		E-NDPIMA	
Atome	Charge de Mulliken	Atome	Charge de Mulliken	Atome	Charge de Mulliken	Atome	Charge de Mulliken
C1	-0.106827	C1	0.0631129	C1	0.075725	C1	-0.118108
C2	-0.101486	C2	0.1216072	C2	0.078866	C2	-0.132439
C3	0.312467	C3	0.2252802	C3	0.237996	C3	0.090901
C4	-0.094255	C4	-0.4505602	C4	-0.148008	C4	0.354821
C5	-0.133435	C5	-0.2989983	C5	-0.125947	C5	-0.140631
C6	-0.089773	C6	-0.2891900	C6	-0.090506	C6	-0.138888
N7	-0.585378	C7	-0.5125172	C7	-0.098188	C7	-0.169179
C8	-0.176724	C8	-0.2870378	C8	-0.098663	C8	-0.168696
C9	0.065193	C9	0.3540721	C9	0.181584	C9	0.105115
C10	-0.132296	C10	-0.4018056	C10	-0.129579	N10	-0.493591
C11	-0.114619	N11	-0.5325900	N11	-0.680270	C11	0.244408
C12	0.350980	C12	-0.2694724	N12	-0.469113	C12	-0.093388
C13	-0.138102	N13	-0.9881162	C13	0.105290	C13	-0.094414
C14	-0.140883	C14	0.1046328	C14	0.060022	C14	-0.085703
N15	-0.507306	C15	-0.2401630	C15	-0.085889	C15	-0.098468
C16	-0.167769	C16	-0.4279151	C16	-0.094345	C16	-0.098648
C17	-0.168968	C17	-0.2920209	C17	0.215660	N33	-0.507620
P18	1.177437	C18	-0.3602638	C18	-0.067363	-	-
O19	-0.577298	C19	0.3957253	C19	-0.105387	-	-
O20	-0.562778	P20	2.0910857	N20	0.375005	-	-
O21	-0.540728	O21	-0.9755680	O21	-0.386576	-	-
C22	0.042975	O22	-0.5983084	O22	-0.397731	-	-
C23	-0.328178	O23	-0.5807884	-	-	-	-
C24	0.045333	N24	0.9003006	-	-	-	-
C25	-0.333560	O25	-0.8064506	-	-	-	-
-	-	O26	-0.3638949	-	-	-	-
-	-	C27	-0.2259373	-	-	-	-
-	-	C28	-0.9599031	-	-	-	-
-	-	C29	-0.2403234	-	-	-	-
-	-	C30	-1.0310509	-	-	-	-

III.7. Les simulations de la dynamique moléculaire

Les simulations de la dynamique moléculaire (MDS) ont été effectuées pour déterminer le mode et la configuration d'adsorption des molécules inhibitrices sur la surface du métal d'une part, et d'autre part pour calculer les énergies d'adsorption et d'interaction entre les inhibiteurs et le fer.

III.7.1. Détails, conditions et données utilisés dans la simulation

Le logiciel Materials Studio 7.0 a été utilisé pour effectuer les simulations de la dynamique moléculaire (MDS) [34]. Dans cette étude, nous avons choisi la surface Fe(100) pour effectuer les simulations des modes d'adsorption des inhibiteurs étudiés sur l'interface du Fe. La boîte de simulation utilisée pour réaliser les MDS a les dimensions de (17.20 Å × 22.93 Å × 22.93 Å) avec des conditions aux limites périodiques dans les trois directions. La couche de fer comprenant les composés étudiés et la couche de vide sont impliqués dans la boîte de simulation. La surface de Fe(100) et les géométries moléculaires des inhibiteurs étudiés ont été d'abord optimisées par minimisation de l'énergie. Les MDS ont été effectuées à 298 K et les équations de mouvement ont été intégrées sous l'ensemble canonique 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. L'équation III.13 a été utilisée pour déterminer l'énergie d'interaction ($E_{\text{interaction}}$) entre les molécules inhibitrices et la surface Fe (100):

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

Où : E_{total} : L'énergie totale du système de simulation.

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

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

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

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

III.7.2. Configurations d'adsorption et énergies obtenues

L'étude du comportement d'adsorption des inhibiteurs examinés sur la surface de Fe (100) a été réalisée à l'aide des simulations de la dynamique moléculaire (MDS). Ainsi, les configurations d'adsorption obtenues pour les inhibiteurs étudiés sur les surfaces de Fe (100) dans une couche de vide sont montrées sur la Figure III.19. On peut clairement constater à partir de la Figure III.25 que tous les inhibiteurs étudiés sont adsorbés sur la surface du Fe (100) d'une manière presque horizontale. Ces configurations d'adsorption indiquent qu'il y a des fortes interactions entre les molécules inhibitrices étudiées et les atomes de fer. À partir des structures moléculaires des inhibiteurs étudiés, on peut dire que l'adsorption sur la surface métallique est réalisée par l'implication des électrons d'azote, d'oxygène et des cycles aromatiques des molécules inhibitrices avec celles du fer, ce qui conduit à la formation des liaisons de coordination (interactions chimiques) [35]. De plus, les forces de dispersion de Van der Waals discutent les interactions physiques entre les molécules inhibitrices et la surface du fer [36].

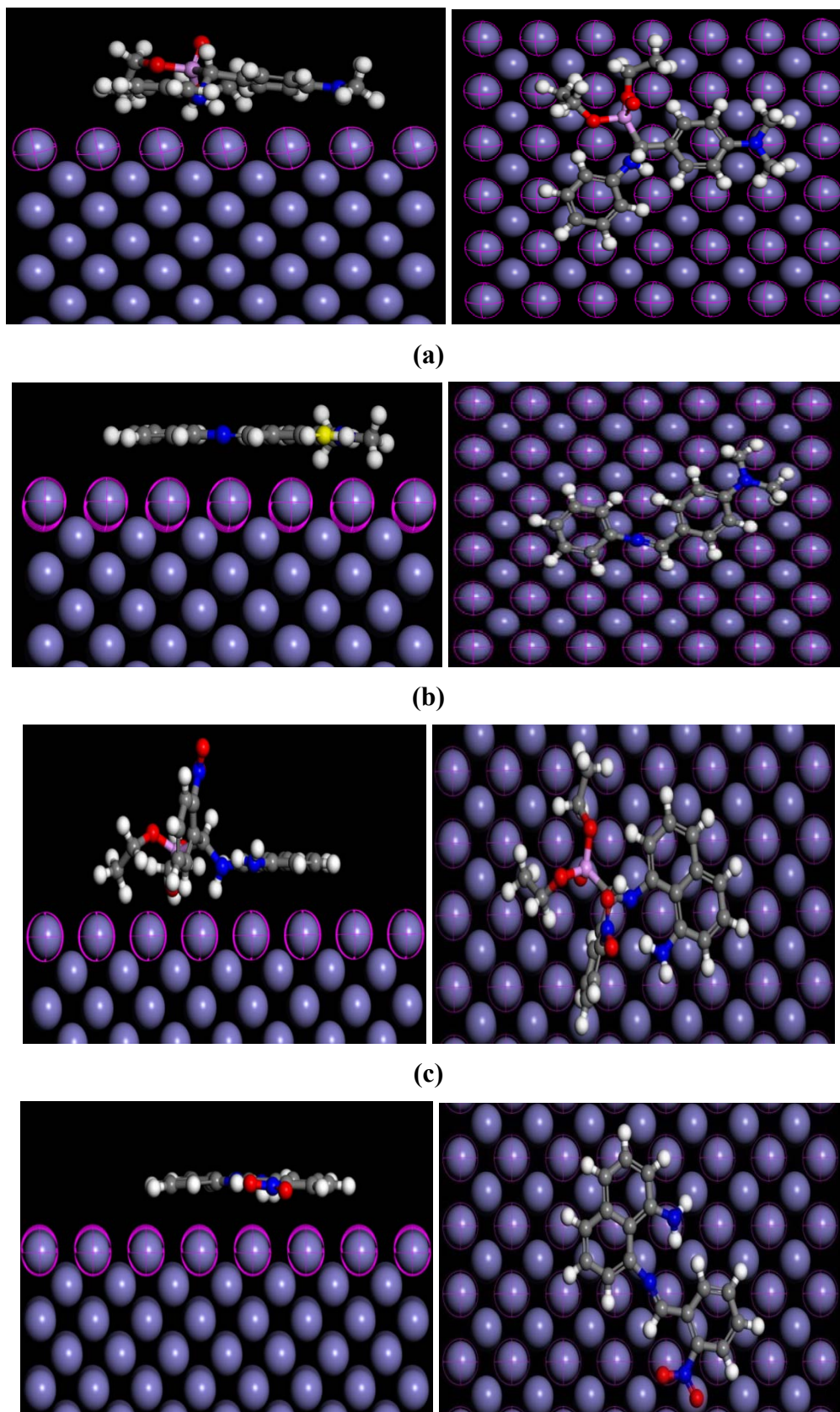


Figure III.25: Les configurations finales des molécules inhibitrices adsorbées sur la surface de Fe (100): (a) α -APD1, (b) E-NDPIMA, (c) α -APD2 et (d) E-NBANA.

Les valeurs de l'énergie d'interaction et de l'énergie de liaison des inhibiteurs étudiés sont calculées et résumées dans le Tableau III.7. Les valeurs négatives de l'énergie d'interaction indiquent la spontanéité du processus d'adsorption. En outre, la valeur élevée de l'énergie de liaison est liée dans la plupart des cas à des interactions molécules/surface très rigides [37]. L'examen du Tableau III.7 montre que les molécules de l'inhibiteur α -APD2 ont une énergie de liaison plus élevée, ceci indique que le α -APD2 peut être facilement adsorbé sur la surface de Fe (100) et présente une efficacité inhibitrice élevée.

Tableau III.7: Les énergies d'interaction et de liaison calculées entre les inhibiteurs étudiés et la surface de Fe (100).

Systems	$E_{\text{Interaction}} \text{ (kJ mol}^{-1}\text{)}$	$E_{\text{binding}} \text{ (kJ mol}^{-1}\text{)}$
Fe + α-APD2	- 645.552150884	645.552150884
Fe + α-APD1	- 510.850220577	510.850220577
Fe + E-NBANA	- 309.806282215	309.806282215
Fe + E-NDPIMA	- 124.164686810	124.164686810

III.8. Conclusion

Toutes les méthodes expérimentales : la gravimétrie, les courbes de polarisation, la spectroscopie d'impédances électrochimiques (EIS) et les méthodes de calculs de chimie quantique montrent que toutes les molécules synthétisées sont des inhibiteurs efficaces et que la molécule α -APD2 possède la meilleure efficacité.

Les dérivés α -aminophosphonates synthétisées, sont plus efficaces que les imines (bases de Schiff) correspondantes, ce qui est en très bon accord avec leurs structures moléculaires flexibles et riches en hétéroatomes.

Toutes les techniques expérimentales et tous les calculs théoriques montrent que l'efficacité inhibitrice des molécules étudiées suit la séquence suivante :



Références:

- [1] N. Chafai. Synthèse de nouvelles molécules Hydrazino-Phosphonates, Étude expérimentale, calculs quantiques et simulation numérique de la convection naturelle et de la dynamique moléculaire : Application dans l'inhibition de la corrosion. Thèse de doctorat en sciences en génie chimique, Université Ferhat Abbas Sétif -1, 2017.
- [2] O.O. Xomet, N.V. Likhanova, M.A.D. Angular, E. Arce, H. Dorantes, P.A. Lozada, Synthesis and corrosion inhibition of α -amino acids alkylamides for mild steel in acidic environment, *Mater Chem Phys* 110 (2008) 344–351.
- [3] X. Li, S. Deng, H. Fu, Allyl thiourea as a corrosion inhibitor for cold rolled steel in H_3PO_4 solution, *Corros. Sci.* 55 (2012) 280–288.
- [4] S. Şafak, B. Duran, A. Yurt, G. Türkoğlu, Schiff bases as corrosion inhibitor for aluminium in HCl solution, *Corros. Sci.* 54 (2012) 251–259.
- [5] F. Bentiss, M. Lagrenee, M. Traisnel, J.C. Hornez, The corrosion inhibition of mild steel in acidic media by a new triazole derivative, *Corros. Sci.* 41 (1999) 789–803.
- [6] G. Avci, Inhibitor effect of N,N'-methylenediacylamide on corrosion behavior of mild steel in 0.5 M HCl, *Mater. Chem. Phys.* 112 (2008) 234–238.
- [7] M.J. Bahrami, S.M.A. Hosseini, P. Pilvar, Experimental and theoretical investigation of organic compounds as inhibitors for mild steel corrosion in sulfuric acid medium, *Corros. Sci.* 52 (2010) 2793–2803.
- [8] M. Behpour, S.M. Ghoreishi, N. Mohammadi, N. Soltani, M. Salavati-Niasari, Investigation of some Schiff base compounds containing disulfide bond as HCl corrosion inhibitors for mild steel, *Corros. Sci.* 52 (2010) 4046–4057.
- [9] Z. Tao, S. Zhang, W. Li, B. Hou, Corrosion inhibition of mild steel in acidic solution by oxo-triazole derivatives, *Corros. Sci.* 51 (2009) 2588–2595.
- [10] C. Cao, On electrochemical techniques for interface inhibitor research, *Corros. Sci.* 38 (1996) 2073–2082.
- [11] P. Raja, M. Sethuraman, Atropine sulphate as corrosion inhibitor for mild steel in sulphuric acid medium, *Materials Letters* 62 (2008) 1602–1604.

- [12] Y. Tang, X. Yang, W. Yang, R. Wan, Y. Chen, X. Yin, A preliminary investigation of corrosion inhibition of mild steel in 0.5 M H₂SO₄ by 2-amino-5-(n-pyridyl)-1,3,4-thiadiazole: polarization, EIS and molecular dynamics simulations, *Corros. Sci.* 52 (2010) 1801–1808.
- [13] F. Bentiss, C. Jama, B. Mernari, H. El Attari, L. El Kadi, M. Lebrini, M. Traisnel, M. Lagrenée, Corrosion control of mild steel using 3,5-bis(4-methoxyphenyl)-4-amino-1,2,4-triazole in normal hydrochloric acid medium, *Corros. Sci.* 51 (2009) 1628–1635.
- [14] N. Labjar, M. Lebrini, F. Bentiss, N.E. Chihib, S. El Hajjaji, C. Jama, Corrosion inhibition of carbon steel and antibacterial properties of aminotris (methylphosphonic) acid, *Mater Chem Phys* 119 (2010) 330–336.
- [15] F. Bentiss, M. Lebrini, M. Lagrenée, Thermodynamic characterization of metal dissolution and inhibitor adsorption processes in mild steel/2,5-bis(n-thienyl)-1,3,4-thiadiazoles/hydrochloric acid system, *Corros. Sci.* 47 (2005) 2915–2931.
- [16] M. Moradi, J. Duan, X. Du, Investigation of the effect of 4,5-dichloro-2-n-octyl-4-isothiazolin-3-one inhibition on the corrosion of carbon steel in *Bacillus* sp. Inoculated artificial seawater, *Corros. Sci.* 69 (2013) 338–345.
- [17] M.J. Frisch, G.W. Trucks, H.B. Schlegel, G.E. Scuseria, M.A. Robb, J.R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G.A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H.P. Hratchian, A.F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J.L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J.A. Montgomery Jr., J.E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J.J. Heyd, E. Brothers, K.N. Kudin, V.N. Staroverov, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J.C. Burant, S.S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J.M. Millam, M. Klene, J.E. Knox, J.B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R.E. Stratmann, O. Yazyev, A.J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J.W. Ochterski, R.L. Martin, K. Morokuma, V.G. Zakrzewski, G.A. Voth, P. Salvador, J.J. Dannenberg, S. Dapprich, A.D. Daniels, O. Farkas, J.B. Foresman, J.V. Ortiz, J. Cioslowski, D.J. Fox, *Gaussian 09, Revision A.02*, Gaussian, Inc., Wallingford, CT, 2009.
- [18] R. Dennington, T.A. Keith, J.M. Millam, *GaussView 5.0.8*, Shawnee Mission, KS: Semichem Inc., 2009.
- [19] R.G. Parr, W. Yang, *Density Functional Theory of Atoms and Molecules*, Oxford University Press, New York, 1989.

- [20] W. Kohn, L.J. Sham, Quantum density oscillations in an inhomogeneous electron gas, *Phys Rev A* 137 (1965) 1697–1705.
- [21] M. Arivazhagan, V.P. Subhasini, Quantum chemical studies on structure of 2-amino-5-nitropyrimidine, *Spectrochim Acta Part A* 91 (2012) 402–410.
- [22] M.S. Masoud, A.E. Ali, M.A. Shaker, G.S. Elasala, Synthesis, computational, spectroscopic, thermal and antimicrobial activity studies on some metal–urate complexes, *Spectrochim Acta Part A* 90 (2012) 93–108.
- [23] V.S. Sastri, J.R. Perumareddi, Molecular orbital theoretical studies of some organic corrosion inhibitors, *Corrosion* 53 (1997) 617–629.
- [24] I. Lukovits, K. Palfi, I. Bako, E. Kalman, LKP model of the inhibition mechanism of thiourea compounds. *Corrosion* 53 (1997) 915–919.
- [25] K.F. Khaled, Studies of iron corrosion inhibition using chemical, electrochemical and computer simulation techniques, *Electrochim Acta* 55 (2010) 6523–6532.
- [26] T. Arslan, F. Kandemirli, E.E. Ebenso, I. Love, H. Alemu, Quantum chemical studies on the corrosion inhibition of some sulphon amides on mild steel in acidic medium, *Corros. Sci.* 51 (2009) 35–47.
- [27] L. Herrag, B. Hammouti, S. Elkadiri, A. Aouniti, C. Jama, H. Vezin, F. Bentiss, Adsorption properties and inhibition of mild steel corrosion in hydrochloric solution by some newly synthesized diamine derivatives: Experimental and theoretical investigations, *Corros. Sci.* 52 (2010) 3042–3051.
- [28] D. Zhang, Z. An, Q. Pan, L. Gao, G. Zhou, Comparative study of bis-piperidiniummethyl ureaandmono-piperidiniummethyl-ureaas volatile corrosion inhibitors for mild steel, *Corros. Sci.* 48 (2006) 1437–1448.
- [29] R.M. Issa, M.K. Awad, F.M. Atlam, Quantum chemical studies on the inhibition of corrosion of copper surface by substituted uracils, *Appl Surf Sci* 255 (2008) 2433–2441.
- [30] M. Lashkari, M.R. Arshadi, DFT studies of pyridine corrosion inhibitors in electrical double layer: solvent, substrate, and electric field effects, *Chem Phys* 299 (2004) 131–137.
- [31] N.O. Obi-Egbedi, I.B. Obot, M.I. El-Khaiary, S.A. Umoren, E.E. Ebenso, Computational simulation and statistical analysis on the relationship between corrosion inhibition efficiency

and molecular structure of some phenanthroline derivatives on mild steel surface, *Int J Electrochem Sci* 6 (2011) 5649–5675.

[32] E.E. Ebenso, D.A. Isabirye, N.O. Eddy, Adsorption and quantum chemical studies on the inhibition potentials of some thiosemicarbazides for the corrosion of mild steel in acidic medium, *Int J Mol Sci* 11 (2010) 2473–2498.

[33] I. Lukovits, E. Kalman and F. Zucchi, Corrosion Inhibitors—Correlation between Electronic Structure and Efficiency, *Corrosion* 57 (2001) 3–8.

[34] Materials Studio 7.0. San Diego, CA: Accelrys Inc.; 2013.

[35] N. Chafai, S. Chafaa, K. Benbougerra, D. Daoud, A. Hellal, M. Mehri, Synthesis, characterization and the inhibition activity of a new α -aminophosphonic derivative on the corrosion of XC48 carbon steel in 0.5 M H₂SO₄: Experimental and theoretical studies, *J Taiwan Inst Chem E* 70 (2017) 331–344.

[36] S.M. Wetterer, D.J. Lavrich, T. Cummings, S.L. Bernasek, G. Scoles, Energetics and kinetics of the physisorption of hydrocarbons on Au (111), *J Phys Chem B* 46 (1998) 9266–9275.

[37] S. John, J. Joy, M. Prajila, A. Joseph, Electrochemical, quantum chemical and molecular dynamics studies on the interaction of 4-amino-4H,3,5- di(methoxy)-1,2,4-triazole (ATD), BATD, and DBATD on copper metal in 1N H₂SO₄, *Mater Corros* 62 (2011) 1031–1041.

Chapitre IV

***APPLICATIONS
BIOLOGIQUES***

Dans ce chapitre, on a évalué l'activité antioxydante des molécules synthétisées en utilisant la méthode DPPH et la méthode de mesure du pouvoir réducteur du fer ferrique. Nous avons également établi la corrélation entre les structures moléculaires des molécules synthétisées et l'activité antioxydante.

IV.1. Evaluation de l'activité antioxydante des molécules synthétisées

Pour évaluer l'activité antioxydante, on a appliquée deux méthodes: la méthode DPPH et la méthode de mesure du pouvoir réducteur (FRAP).

IV.1.1. Méthode DPPH

IV.1.1.1. Principe de la méthode

L'inhibition du radical libre 2,2-diphényl-2-picryl-hydrazyle (DPPH[•]) est réalisée en utilisant la méthode développée par *Blois* en 1958 [1]. Selon cette méthode on peut mesurer le pouvoir piégeage d'un antioxydant et on peut déterminer aussi leur concentration inhibitrice moyenne IC₅₀.

Le DPPH[•] est un radical libre synthétique a une couleur violette dans sa forme oxydée, tandis que en présence d'un antioxydant qui cède un proton au DPPH[•] pour le réduire, sa solution violette devienne incolore ou jaune (Figure IV.1). Les tests DPPH[•] permettent de mesurer le pouvoir anti-radicalaire des molécules pures dans un système modèle (solvant organique, température ambiante). Il détermine la capacité d'un antioxydant à réduire le radical DPPH[•] par le transfert d'un atome d'hydrogène (Figure IV.1). En effet, la réduction du DPPH[•] est facilement mesurée par spectrophotométrie à une bande d'absorption à 517 nm (λ_{\max} du DPPH[•]).

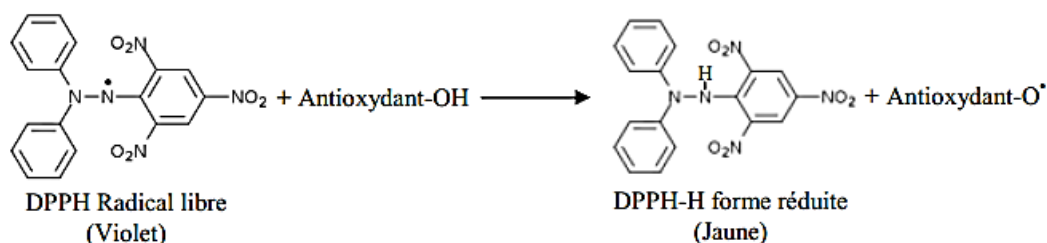
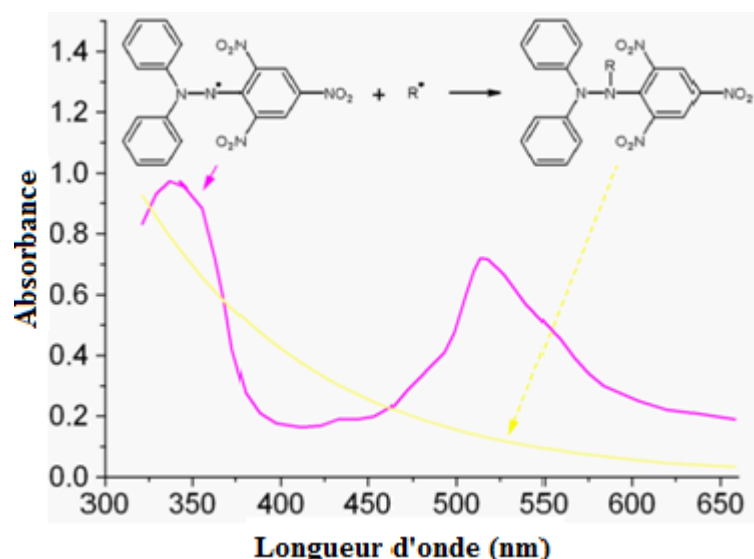


Figure IV.1 : Réaction du DPPH[•] avec un antioxydant.

Les résultats de l'évaluation de l'activité antioxydante d'un composé par la technique DPPH[•], sont exprimés en pourcentage d'inhibition (I%) calculé selon l'équation suivante :

$$\text{Pourcentage d'inhibition (\%)} = \left[\frac{(A_c - A_t)}{A_c} \right] \times 100 \quad (\text{IV.1})$$

Avec :

A_c : Absorbance du contrôle.

A_t : (Absorbance du test - Absorbance du blanc du test).

La valeur de l'IC₅₀, qui représente la concentration de l'antioxydant nécessaire pour réduire 50% du radical libre DPPH[•], a été déterminée graphiquement en utilisant la régression linéaire du graphe du pourcentage d'inhibition en fonction de la concentration.

IV.1.1.2. Mode opératoire

Dans des tubes à essais on mélange une solution de 1.5 ml de différentes concentrations (µg/ml) des molécules synthétisées ou des standards solubilisé dans le méthanol avec 0.5 ml d'une solution méthanolique de DPPH[•] (8mg/ml), après une agitation parfaite, les tubes sont incubés à l'obscurité pendant 30 minutes. La solution du test blanc contient 1.5 ml de l'un des

produits synthétisés et 0.5 ml du méthanol, tandis que la solution du test contrôle contient 1.5 ml du méthanol et 0.5 ml de DPPH[•]. La lecture a été effectuée par la mesure de l'absorbance à 517 nm en utilisant un spectrophotomètre UV-Vis de type UNICUM-UV 100. Tous les tests sont répétés trois fois (en triplicata).

IV.1.1.3. Effet de la concentration sur le pourcentage d'inhibition ($I\% = f(C)$)

Les résultats de l'effet de la concentration des molécules synthétisées et des antioxydants standards « BHA et BHT » sur l'inhibition du radical DPPH[•] sont représentés par les Figures IV.2, IV.3 et IV.4. Cette comparaison graphique montre que tous les molécules testés possèdent une activité anti-radicalaire remarquable et que le pourcentage d'inhibition du radical libre DPPH[•] augmente avec l'augmentation de la concentration. La comparaison du taux d'inhibition montre que les dérivés phosphonates sont plus actifs que les imines correspondantes, l'inhibition maximale de 94.43% est observée pour le composé α -APD2 en comparant avec les autres molécules testés, cette valeur est supérieure à celle du standards BHT (78.02%) et comparable au standard BHA.

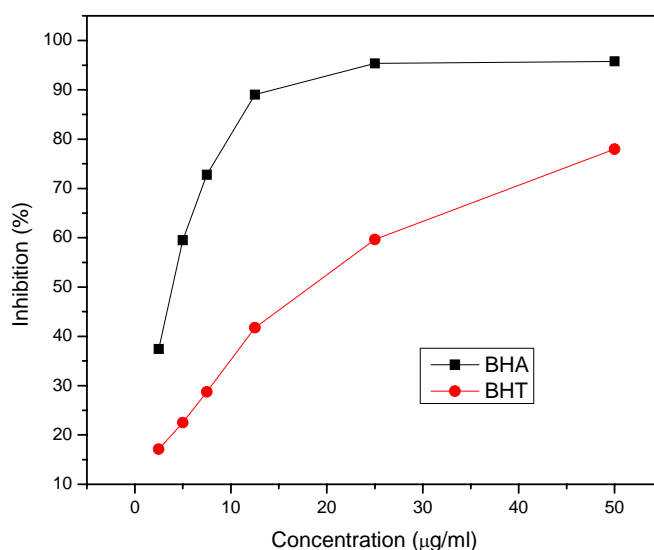


Figure IV.2 : Variation du pourcentage d'inhibition du DPPH[•] en fonction de la concentration des standards BHT et du BHA.

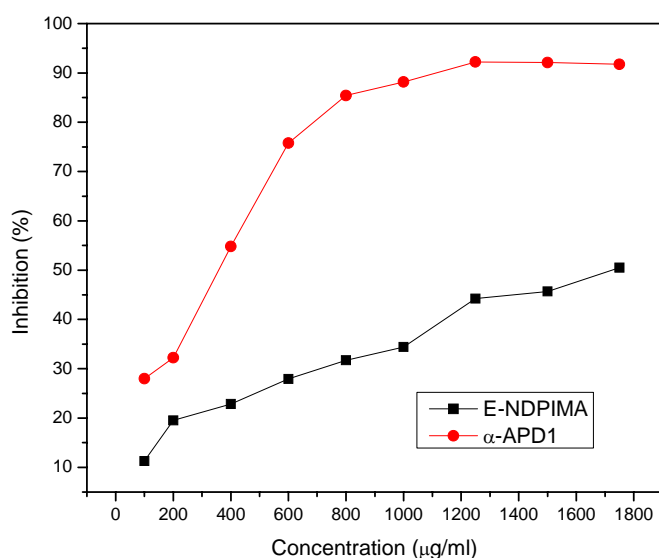


Figure IV.3 : Pouvoir anti-radicalaire d'E-NDPIMA et de α -APD1 obtenu par le test DPPH.

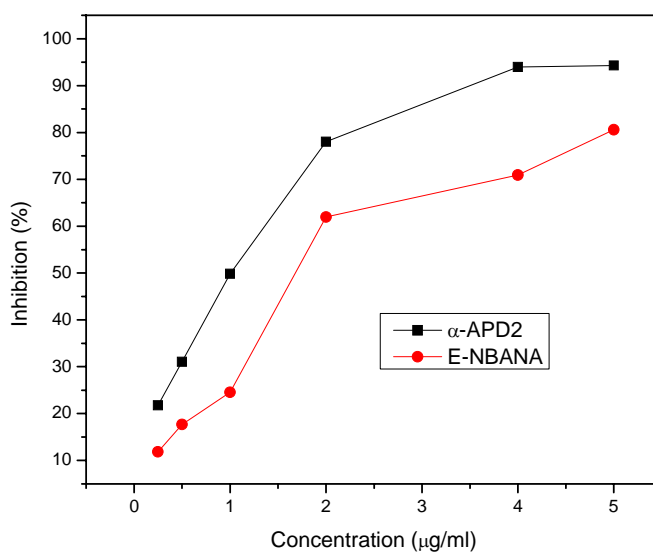


Figure IV.4 : Evaluation du pourcentage d'inhibition du DPPH* en fonction de la concentration d'E-NBANA et α -APD2.

IV.1.1.4. La détermination des valeurs de l'IC₅₀ des molécules étudiées

Les droites de régression linéaires utilisées pour déterminer les valeurs de l'IC₅₀ de molécules étudiées sont représentées par les Figures IV.5, IV.6, IV.7. Les équations utilisées et les coefficients de corrélation R^2 ont été présentés sur les droites eux même.

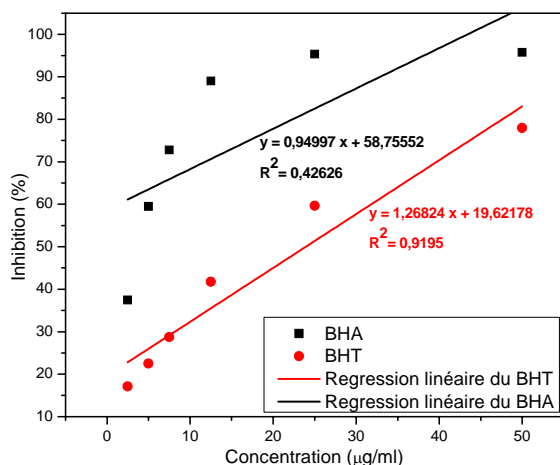


Figure IV.5 : Droites de régression linéaires utilisées pour déterminer les valeurs de l'IC₅₀ de **BHA** et **BHT**.

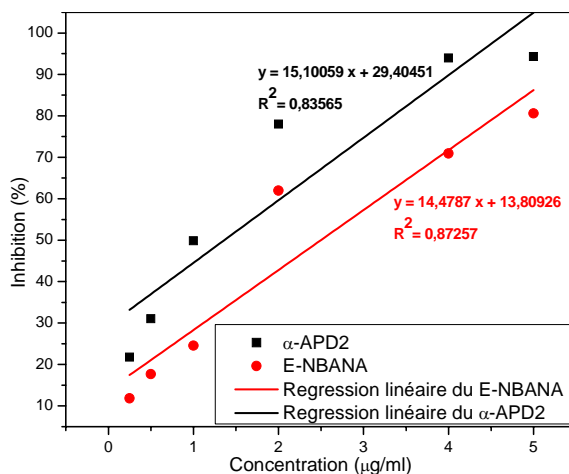


Figure IV.6 : Droites de régression linéaires utilisées pour déterminer les valeurs de l'IC₅₀ d'**E-NBANA** et **α-APD2**.

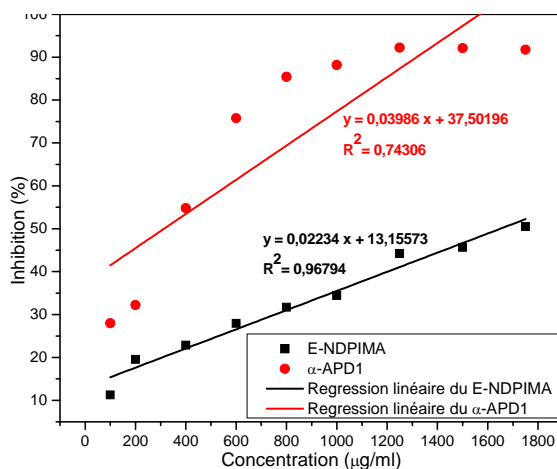


Figure IV.7 : Droites de régression linéaires utilisées pour déterminer les valeurs de l'IC₅₀ d'**E-NDPIMA** et **α-APD1**.

Les valeurs de l'IC₅₀ des molécules étudiées et des standards obtenues à partir des droites de régression sont regroupées dans le Tableau IV.1.

Tableau IV.1: Valeurs de l'IC₅₀ des molécules synthétisées et des standards.

Composé	IC ₅₀ (µg/ml)
E-NDPIMA	1649.251
α-APD1	313.5484
E-NBANA	2.499585
α-APD2	1.363886
BHA	3.855261
BHT	23.95305

Pour une meilleure comparaison entre l'activité antioxydante des molécules synthétisées et les antioxydants standards, nous avons présenté les valeurs de l'IC₅₀ sous forme d'histogramme (Figure IV.6). Généralement, plus la valeur d'IC₅₀ est faible, plus l'activité antioxydante d'un composé est élevée [2]. Comme le montre l'histogramme de la Figure IV.6, on observe que le composé **α-APD2** présente la valeur de l'IC₅₀ la plus faible en comparant avec les autres molécules et les standards, ceci indique que le composé **α-APD2** possède l'activité antioxydante la plus élevée. L'activité élevée du **α-APD2** peut être expliquée par la présence à la fois des groupements phosphonates (O=P(OCH₂CH₃)) et du nitro (NO₂) dans sa structure moléculaire.

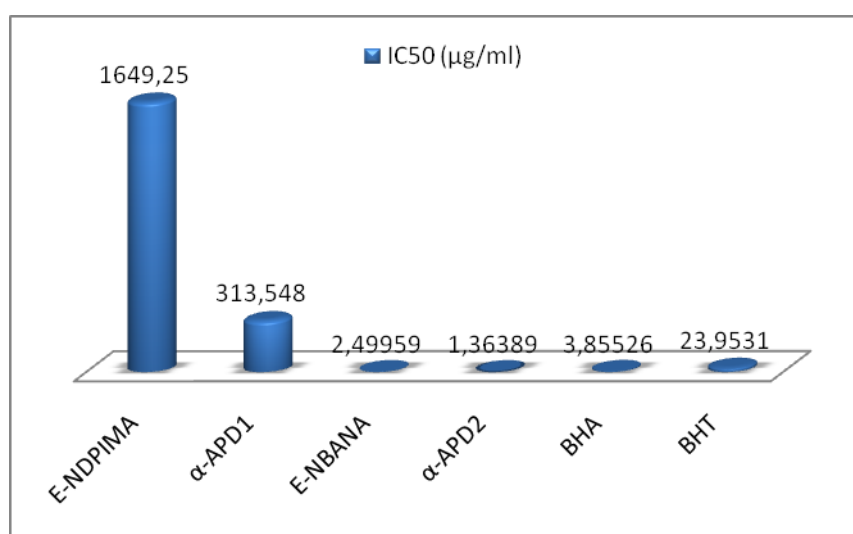


Figure IV.8 : Histogramme des valeurs de l'IC₅₀ des molécules synthétisée et des standards.

IV.1.2. Pouvoir réducteur du fer ferrique (FRAP)

IV.1.2.1. Principe de la méthode

L'activité antioxydante des molécules synthétisées a été aussi mesurée par la réduction des ions métalliques, notamment la réduction du fer ferrique (Fe^{3+}) en fer ferreux (Fe^{2+}). La réduction du fer nommé en abrégé FRAP (Ferric reducing antioxidant power) est une méthode simple, rapide et reproductible [5]. Elle est basée généralement sur la réduction du fer ferrique présent dans le complexe $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ en un sel de fer ferreux en présence d'un antioxydant et ceci est traduit par l'apparition d'une couleur bleu. La mesure de l'absorbance du mélange réactionnel est déterminée à 700 nm et en principe l'augmentation de l'absorbance est attribuée à une augmentation du pouvoir réducteur des molécules testées, donc une absorbance plus élevée indique un pouvoir réducteur plus élevé [6].

IV.1.2.2. Mode opératoire

Le pouvoir réducteur des molécules synthétisées est déterminé selon la méthode d'*Oyaizu* (1986). Dans des tubes à essais, on mélange 1.25 ml des solutions des molécules synthétisées ou des standards à différentes concentrations avec 1.25 ml du solution tampon phosphate (0.2 M, pH = 6.6) et 1.25 ml d'une solution de $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ à 1%. Après 20 min d'incubation, on ajoute 1.25 ml d'acide trichloracétique (TCA) 10% pour stopper la réaction, suivi par une centrifugation des tubes pendant 10 min. Ensuite, 1.25 ml d'eau distillée et 0.5 ml d'une solution aqueuse de FeCl_3 à 0.1% ont été additionnés à 1.25 ml du surnageant. La mesure de l'absorbance est lue à 700 nm contre un blanc qui contient tous les réactifs sauf le FeCl_3 . Le contrôle contient du méthanol à la place du produit testé. Les valeurs trouvées représentent la moyenne de trois essais pour chaque concentration. Enfin, l'absorbance est enregistrée pour chaque concentration testée, et les résultats sont exprimés sous forme graphique $\text{Abs} = f(\text{C})$ et par la valeur de l' EC_{50} . Par définition, la valeur EC_{50} ($\mu\text{g}/\text{ml}$) est la concentration effective à laquelle l'absorbance de 0.5 était obtenue par interpolation à partir d'une analyse de régression linéaire. Les standards BHT et BHA ont été utilisés pour la comparaison.

IV.1.2.3. Effet de la concentration

Les résultats de l'effet de la concentration des molécules synthétisées et des standards sur l'absorbance mesurée $\text{Abs}=f(\text{C})$ ont été présentés par la Figure IV.7. L'examen des résultats obtenus indique sans doute que tous les molécules testées possèdent un pouvoir réducteur du fer ferrique et ceci est traduit par l'augmentation de l'absorbance en fonction de

la concentration, ce qui augmente le pouvoir réducteur. En outre, les absorbances maximales ont été observées à une concentration de 500 $\mu\text{g/ml}$, ce qui indique que les molécules testées sont toutes des antioxydants de bon activité et parmi eux on observe que le $\alpha\text{-APD2}$ présente la plus grande absorbance, ceci due probablement à la richesse du composé $\alpha\text{-APD2}$ en atomes d'azote et d'oxygène porteurs des doublets électroniques libres. En plus, on observe que l'absorbance du $\alpha\text{-APD2}$ est comparable aux celles du BHA et du BHT utilisés comme contrôles positifs, ceci confirme le pouvoir réducteur élevé du $\alpha\text{-APD2}$ par rapport aux autres molécules.

La comparaison entre les standards choisis à la concentration de 500 $\mu\text{g/ml}$, montre que le pouvoir réducteur des molécules synthétisées est comparable avec celui des standards.

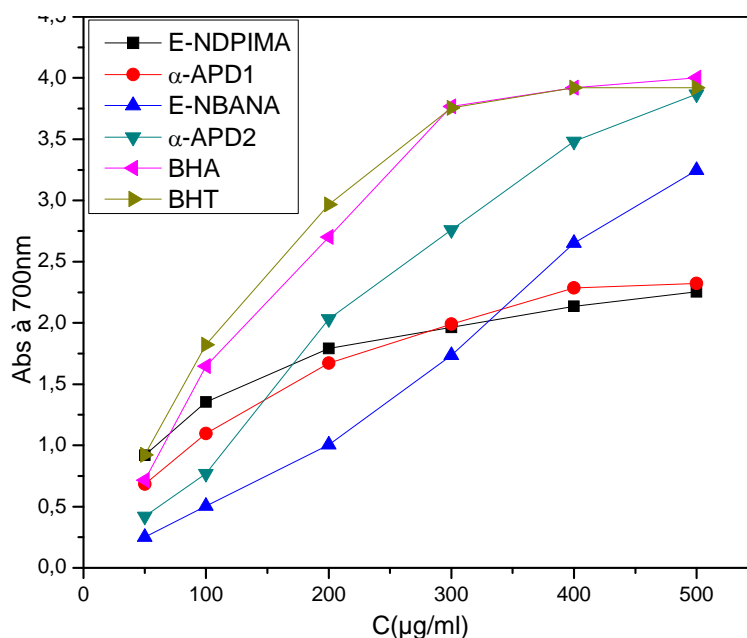


Figure IV.9 : Pouvoir réducteur des molécules synthétisées et des standards.

IV.1.2.4. Détermination de la valeur de l' EC_{50} des molécules étudiées

Les concentrations effectives (EC_{50}) des molécules synthétisées, du BHT et du BHA ont été déterminées en utilisant les droites de régression linéaires des graphes $\text{Abs}=\text{f}(\text{C})$ (Figure IV.8). Pour plus de clarté, les valeurs de l' EC_{50} obtenues sont présentées sous forme d'histogramme (Figure IV.9).

En générale, l' EC_{50} est l'un des indices les plus utilisés pour comparer et exprimer le pouvoir réducteur des molécules bioactives, un composé qui présente une capacité réductrice

est un donneur d'électrons où il porte des doublets d'électrons libres dans sa structure moléculaire.

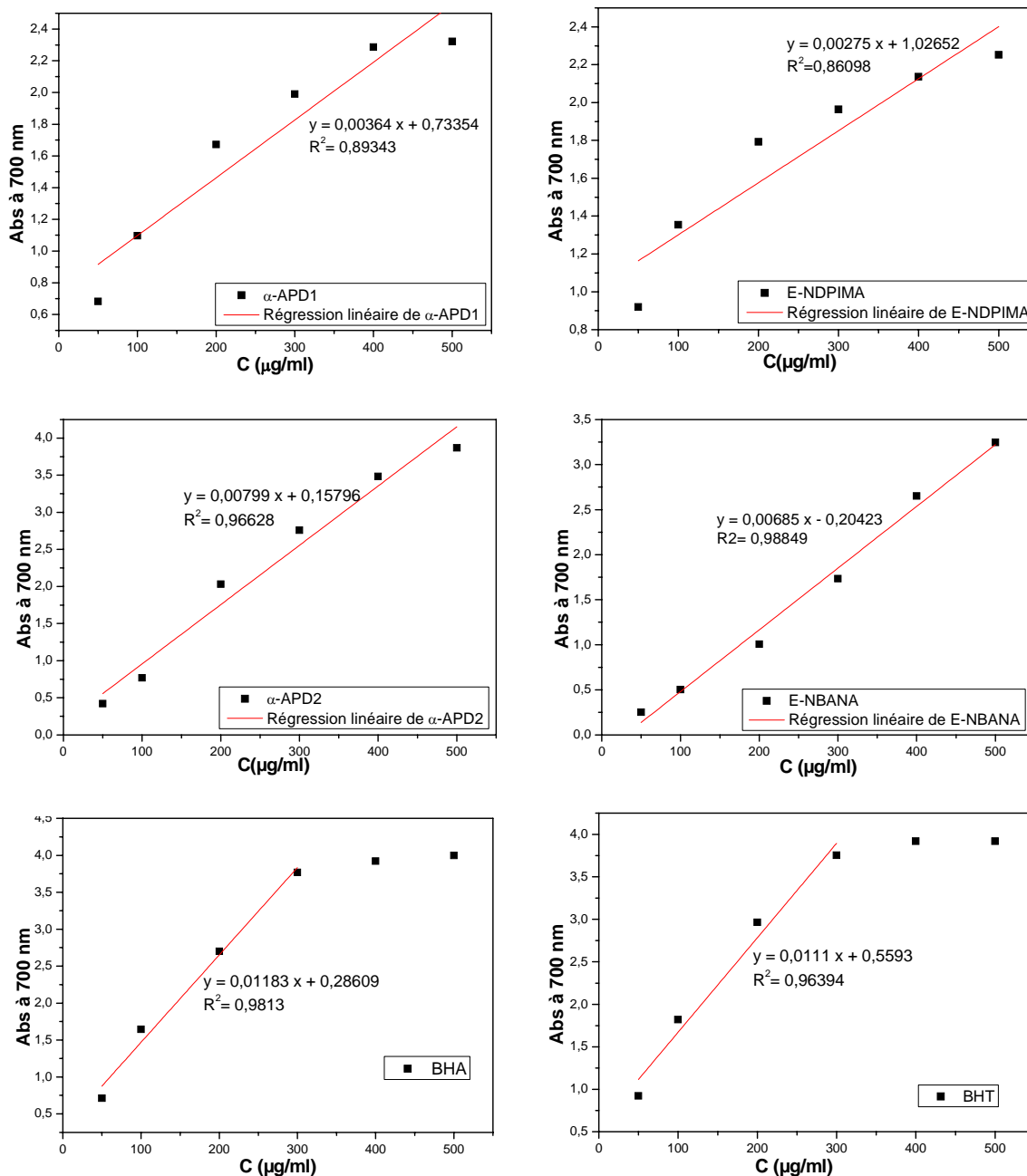


Figure IV.10 : Droites de régression linéaires utilisées $A=f(C)$, pour déterminer les valeurs de l'EC₅₀.

La Figure IV.11 illustre la comparaison des concentrations des molécules étudiées et des standards utilisés (BHT et BHA). On observe que parmi les molécules synthétisées, le dérivé α -APD2 présente le potentiel réducteur le plus élevé, ceci est traduit par sa valeur de l'EC₅₀ la plus faible (EC₅₀ (α -APD2) = 42.8µg/ml), ce pouvoir réducteur reste inférieur à celui du BHT et du BHA dont les EC₅₀ sont de 5.34 µg/ml et 18.08 µg/ml, respectivement. Le

pouvoir réducteur élevé du α -APD2 est probablement lié à la richesse de ce composé en hétéroatomes (O, N et P) porteurs de doublet électroniques libres qui interviennent dans les mécanismes des réactions mises en jeu (transfert d'électrons). A partir des résultats obtenus on peut conclure que le pouvoir réducteur d'un composé augmente avec l'augmentation du nombre des hétéroatomes porteurs d'électrons dans sa structure moléculaire, ce qui est en bon accord avec la littérature.

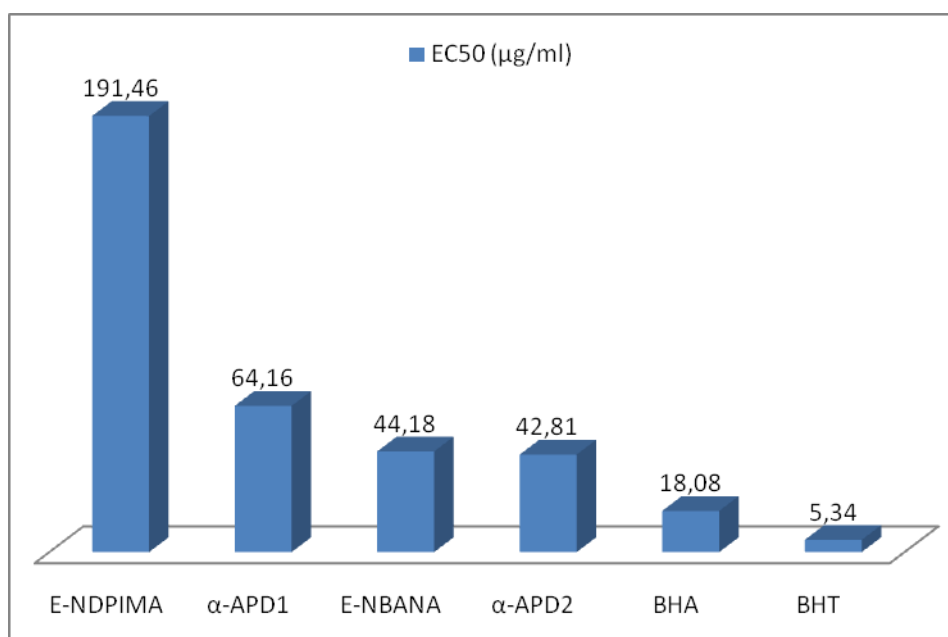


Tableau IV.11 : Pouvoir réducteur des ions ferriques exprimé en EC₅₀ des molécules étudiées.

IV.2. Corrélation entre structure moléculaire et activité antioxydante

IV.2.1. Corrélation IC₅₀- Structure moléculaire

Afin d'établir une corrélation entre les valeurs de l'IC₅₀ et les structures moléculaires des molécules synthétisées, notamment la présence des hétéroatomes (N, O et P) et des cycles aromatiques dans leurs squelettes structuraux, on trace la variation de l'IC₅₀ des molécules étudiées en fonction du nombre d'hétéroatomes et des cycles aromatiques présents dans leurs structures moléculaires.

La Figure IV.12 montre que l'IC₅₀ diminue avec l'augmentation du nombre des hétéroatomes et des cycles aromatiques, ce qui indique que l'activité antioxydante augmente avec l'augmentation du nombre d'hétéroatomes et des cycles aromatiques de la structure moléculaire des molécules étudiées, ceci explique l'activité antioxydante élevée de la molécule α -APD2 par rapport aux autres molécules.

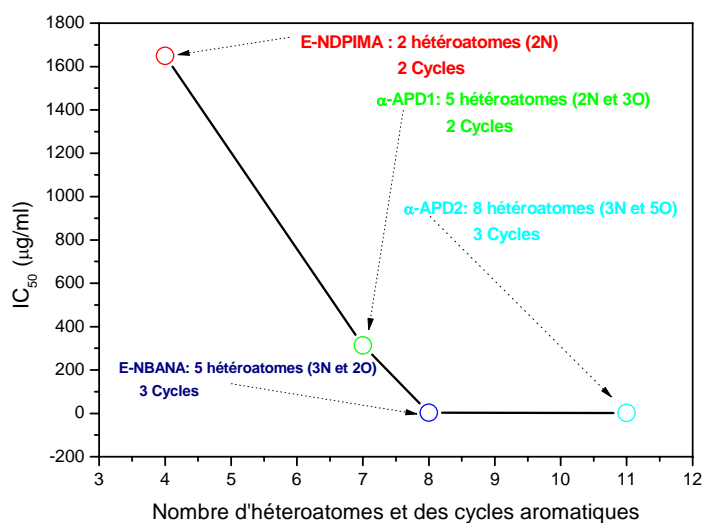


Figure IV.12 : Corrélation entre IC_{50} et structures moléculaires des molécules étudiées.

IV.2.2. Corrélation Abs et EC_{50} - Structure moléculaire des molécules synthétisées

La corrélation entre l'activité antioxydante déterminée à partir des mesures du pouvoir réducteur et les structures moléculaires des molécules synthétisées, a été déterminée en traçant la variation de l'absorbance mesurée à la concentration maximale (Abs_{max}) et de l' EC_{50} en fonction du nombre d'hétéroatomes et des cycles aromatiques présents dans la structure moléculaire des molécules étudiées (Figure IV.13 et IV.14).

On observe selon la Figure IV.13, que la valeur de l'absorbance enregistrée à la concentration maximale augmente avec l'augmentation du nombre d'hétéroatomes et des cycles aromatiques présents dans les structures moléculaires des molécules synthétisées. Ce phénomène est dû à l'augmentation du nombre des hétéroatomes qui augmentent le nombre des doublets électroniques libres ce qui conduit à l'augmentation de la conjugaison dans la molécule et par conséquent l'augmentation des effets hyperchromes. En outre, l'augmentation du nombre d'hétéroatomes et des cycles aromatiques augmente le pouvoir réducteur des molécules synthétisées, et par conséquent l'augmentation des concentration des espèces des Fe^{+2} formés ceci traduit par l'augmentation de l'absorbance, ceci explique clairement la valeur élevée de l'absorbance enregistrée avec le composé α -APD2 qui porte trois cycles aromatiques et huit hétéroatomes dans sa structure moléculaire comparant avec les autres molécules testés à la même concentration (500 μ g/ml).

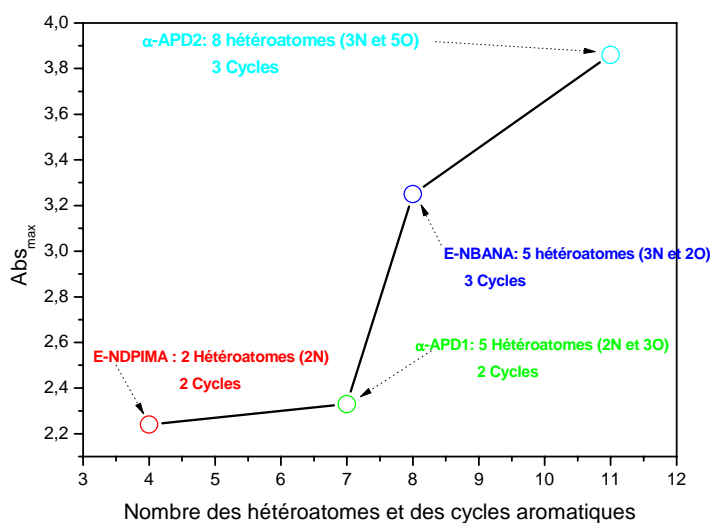


Figure IV.13 : Corrélation entre Abs_{max} et structures moléculaires des molécules synthétisées.

La Figure IV.14 montre que la valeur de l' EC_{50} diminue avec l'augmentation du nombre d'hétéroatomes et des cycles aromatiques, la plus faible valeur de l' EC_{50} est observée pour la molécule α -APD2, ce qui explique leur pouvoir réducteur élevé par rapport aux autres molécules étudiées ce qui révèle l'effet de la richesse de la structure moléculaire de α -APD2 par les hétéroatomes et les cycles aromatiques.

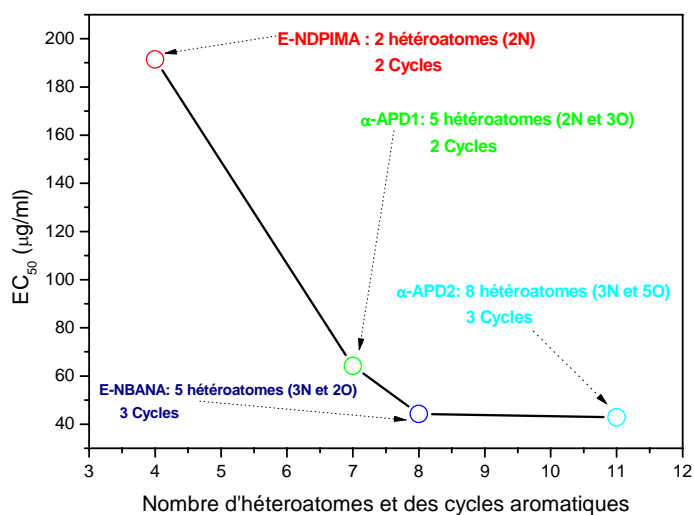


Figure IV.14 : Corrélation entre l' EC_{50} et les structures moléculaires des molécules synthétisées.

IV.3. Conclusion

L'évaluation de l'activité antioxydante des molécules synthétisées par les méthodes DPPH et le pouvoir réducteur de fer (FRAP) montre que les molécules testées possèdent des activités antioxydantes importantes et prometteuses.

Les dérivées phosphonates sont meilleurs que les imines convenables, ceci est résulte de la différence des structures moléculaires et de nombre d'hétéroatomes constituant les molécules de ces deux catégories.

L'étude biologique nous a permis d'établir une bonne corrélation entre les paramètres d'activité antioxydante IC_{50} , EC_{50} , Abs_{max} , et les structures des molécules synthétisées.

Enfin, la différence significative d'activité antioxydante entre les molécules synthétisées, peut être attribuée au nombre d'hétéroatomes et des cycles aromatiques constituant les structures de ces molécules.

Références :

- [1] M.S. Blois, Antioxidant determinations by the use of a stable free radical, *Nature* 181 (1958) 1199–1200.
- [2] J. Pokorny, J. Korczak, N. Yanishlieva, M. Gordon, Preparation of natural antioxidant, in *Antioxidants in Food: Practical Applications*, 1st ed., (Eds.), Woodhead Publishing Limited, Abington, Cambridge, England, 2001, pp. 311–330.
- [3] B.S. Kang, E.Y. Chung, Y.P. Yun, M.K. Lee, Y.R. Lee, K.S. Lee, K.R. Min, Y. Kim, Inhibitory effects of anti-inflammatory drugs on interleukin-6 bioactivity, *Biol. Pharm. Bull* 24 (2001) 701–703.
- [4] K. Van der Meulen, B. Garré, S. Croubels, H. Nauwynck, In vitro comparison of antiviral drugs against feline herpes virus I, *BMC Veterinary Research* 2 (2006) 1–7.
- [5] I.F.F. Benzie, J.J. Strain, The ferric reducing ability of plasma as a measure of “antioxidant power” the FRAP assay, *Analytical Biochemistry* 239 (1996) 70–76.
- [6] M. Oyaizu, Studies on products of browning reactions: antioxidative activities of products of browning reaction prepared from glucosamine, *Japanese Journal of Nutrition* 44 (1986) 307–315.

***CONCLUSION
GENERALE***

Conclusion Générale

Les résultats des travaux réalisés au cours de la préparation de cette thèse, permettent de classer nos conclusions en quatre parties:

Synthèse et caractérisation :

- ✓ Les synthèses chimiques ont conduit à la mise en évidence d'une série de quatre nouvelles molécules, deux imines : le (E)-N, N-diméthyl-4-((phénylimino)méthyl) aniline (**E-NDPIMA**) et le (E)-8-((2-nitrobenzylidène)amino)naphthalen-1-amine (**E-NBANA**), appartenant à la famille de bases de Schiff et deux dérivés α -aminophosphonates: le diéthyle(4-(diméthylamino)phényl) (phénylamino) méthyl phosphonate (**α -APD1**) et diéthyl (((8-aminonaphthalèn-1-yl) amino)(2-nitrophényl)méthyl)phosphonate (**α -APD2**).
- ✓ Les phosphonates ont été synthétisés par la phosphorylation des imines obtenus à l'aide de diéthylphosphite.
- ✓ La phosphorylation des imines synthétisées a conduit à l'obtention des structures moléculaires flexibles, riches en hétéroatomes capables d'améliorer l'efficacité inhibitrice de corrosion et de l'activité biologique.
- ✓ Les structures des molécules synthétisées ont été convenablement déterminées par les méthodes physicochimiques et spectroscopiques UV-Vis, ATR-FTIR-IR, RMN ^1H , ^{13}C et ^{31}P .

Pouvoir inhibiteur de corrosion :

- ✓ Les molécules étudiées sont des inhibiteurs de corrosion efficaces et leurs efficacités augmentent en fonction de la concentration en milieu agressif.
- ✓ Les dérivés α -aminophosphonates possèdent des propriétés inhibitrices de corrosion supérieure aux celles des imines correspondantes.
- ✓ Le composé **α -APD2** présente une meilleure efficacité inhibitrice par rapport aux autres molécules membres de la série synthétisée.
- ✓ Les molécules étudiées en milieu H_2SO_4 0.5 M, se comportent en tant qu'inhibiteurs mixtes.
- ✓ L'ajout des molécules synthétisées au milieu électrolytique, augmente la résistance du transfert de charge (R_{ct}) et réduit la capacité de la double couche (C_{dl}), ce qui indique que la protection contre la corrosion se fait par adsorption des molécules inhibitrices à la surface de l'électrode.

- ✓ Les molécules inhibitrices étudiées sont adsorbées sur la surface de l'acier au carbone XC48 suivant l'isotherme de Langmuir en bloquant les réactions de corrosion;
- ✓ Les valeurs de l'énergie libre ΔG_{ads}^n obtenues pour les inhibiteurs étudiés montrent d'une part que le processus d'adsorption est spontané et indiquent d'autre part que le type de l'adsorption est à la fois physisorption et chimisorption, ceci est traduit par des fortes interactions entre les inhibiteurs et l'acier.
- ✓ La formation d'une couche protectrice des inhibiteurs étudiés sur la surface de l'acier au carbone XC48 est confirmée par AFM, et les valeurs de la rugosité obtenues pour chaque inhibiteur montrent que le composé **α -APD2** présente la meilleure protection.
- ✓ Toutes les techniques expérimentales et tous les calculs théoriques montrent que l'efficacité inhibitrice des molécules étudiées suit la séquence suivante :



Calculs de chimie quantique :

- ✓ Les paramètres E_{HOMO} , E_{LUMO} , ΔE_{GAP} , μ , σ , ΔN , ω et η obtenus par les calculs de chimie quantique sont en très bon accord et confirment les résultats expérimentaux de l'étude du pouvoir inhibiteur de corrosion.
- ✓ Les régions du potentiel électrostatique moléculaire calculées, montrent que les cycles aromatiques, les atomes d'oxygène, d'azote et de phosphore sont les principaux sites d'adsorption.
- ✓ Les simulations de la dynamique moléculaire indiquent que tous les inhibiteurs étudiés sont adsorbés en mode quasi-parallèle par rapport à la surface de l'acier au carbone XC48, ce qui confirme les fortes interactions entre les molécules inhibitrices et les atomes de fer.
- ✓ Les valeurs de l'énergie d'adsorption et de l'énergie de liaison calculées indiquent que le composé **α -APD2** présente l'énergie d'adsorption la plus négative et l'énergie de liaison la plus élevée et par conséquent les interactions **α -APD2/surface** les plus stables, ce résultat affirme que le **α -APD2** est le meilleur inhibiteur.
- ✓ Les résultats des calculs de chimie quantique et des simulations de la dynamique moléculaire, sont en concordance parfaite avec les résultats de l'étude électrochimique expérimentale.

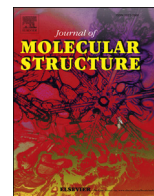
Bio-activité des molécules étudiées :

Nous avons évaluée l'activité antioxydante des quatre molécules synthétisées par le DPPH et par le pouvoir réducteur de fer (FRAP) :

- ✓ Les tests DPPH montrent que les molécules synthétisées sont toutes des antioxydants très efficaces et que la molécule **α -APD2** peut réduire le radicale libre DPPH• mieux que les autres, ceci est indiqué par sa valeur d'IC₅₀ la plus basse et par conséquent il présente un taux d'activité le plus élevé.
- ✓ La technique de mesure du pouvoir réducteur du fer ferrique montre d'une part que toutes les molécules synthétisées ont un pouvoir réducteur du fer ferrique important, d'autre part le composé **α -APD2** présente la valeur d'EC₅₀ la plus basse, ce qui confirme son pouvoir réducteur le plus élevé.
- ✓ Une corrélation entre les paramètres d'évaluation de l'activité antioxydante (IC₅₀ et EC₅₀) et les structures moléculaires, montre que l'activité antioxydante augmente avec l'augmentation du nombre des hétéroatomes et des cycles aromatiques dans les structures moléculaires et que le composé **α -APD2** présente l'activité la plus élevée;

A la lumière des résultats présentés dans cette thèse, nous pouvons envisager comme perspectives:

- ✓ Synthèse des acides α -aminophosphoniques correspondants aux esters α -aminophosphonates synthétisés;
- ✓ Synthèse des complexes des molécules synthétisées avec les différents métaux, en particulier les lanthanides et les actinides.
- ✓ Elargissement de l'évaluation de l'activité inhibitrice de corrosion des molécules synthétisées aux autres types de métaux tels que le cuivre, l'aluminium et dans différents milieux.
- ✓ Elargissement des applications biologiques et pharmaceutiques notamment l'étude de l'activité antibactérienne et antifongique des molécules synthétisées.



Synthesis, spectroscopic characterization and a comparative study of the corrosion inhibitive efficiency of an α -aminophosphonate and Schiff base derivatives: Experimental and theoretical investigations

Khalissa Benbouguerra ^{a,b,*}, Salah Chafaa ^a, Nadjib Chafai ^a, Mouna Mehri ^a, Ouahiba Moumeni ^a, Abdelkader Hellal ^a

^a Laboratory of Electrochemical Molecular Materials and Complex LEMMC, Department of Process Engineering, Faculty of Technology, El-Maabouda, University Ferhat ABBAS Setif -1, 19000 Setif, Algeria

^b Department of Chemistry, Faculty of Sciences, El-Baz, University Ferhat ABBAS Setif -1, 19000 Setif, Algeria

ARTICLE INFO

Article history:

Received 31 August 2017

Received in revised form

13 December 2017

Accepted 13 December 2017

Available online 16 December 2017

Keywords:

α -aminophosphonate

Schiff base

Corrosion inhibition

Quantum chemical calculations

Molecular dynamics simulations

ABSTRACT

New α -aminophosphonate (**α -APD**) and Schiff base (**E-NDPIMA**) derivatives have been prepared and their structures were proved by IR, UV–Vis, ¹H, ¹³C and ³¹P NMR spectroscopy. Their inhibitive capacities on the XC48 carbon steel corrosion in 0.5 mol L⁻¹ H₂SO₄ solution were explored by weight loss, Tafel polarization, electrochemical impedance spectroscopy (EIS) and atomic force microscope (AFM). Experimental results illustrate that the synthesized compounds are an effective inhibitors and the adsorption of inhibitors molecules on the carbon steel surface obeys Langmuir adsorption isotherm. In addition, quantum chemical calculations performed with density function theory (DFT) method have been used to correlate the inhibition efficiency established experimentally. Also, the molecular dynamics simulations have been utilized to simulate the interactions between the inhibitors molecules and Fe (100) surface in aqueous solution.

© 2017 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

Corrosion of steel is a major problem in our daily lives and in various industrial plants. In this context, many techniques and methods have been developed and used to protect steel against corrosion. However, in practice, the most employed technique is the use of organic inhibitors and it has a great importance and applications in the protection of metals and alloys. Many studies have been conducted to determine the inhibition activity in aqueous solutions of several synthesized organic compounds [1–6].

α -aminophosphonate and Schiff bases derivatives have been attracting an outstanding attention during the last decade as a promising class of viable compounds in the corrosion inhibition field. The aromatic α -aminophosphonates and Schiff bases containing nitrogen, oxygen and sulfur atoms in their structure are also very attractive inhibition agents [7–10]. In the literature, many α -

aminophosphonate and Schiff bases have announced as powerful corrosion inhibitors for various metals and alloys in acidic mediums [11–14]. Many synthetic methods for the synthesis of this type of compounds have been developed during the past years [15–19]. Of these methods, the Kabachnik-Field's [20–23] synthesis of α -aminophosphonates, promoted by acidic or basic catalysts, is the most appropriate.

Many reviews have been recently reported considering the employ of quantum chemical methods and molecular dynamic simulations techniques in corrosion inhibitor studies [24–26]. A number of investigators inform that the protecting activity of an inhibitor generally relies on several physicochemical and electronic properties of the protective molecules, especially, its organic functional groups, steric properties, electronic density of contributor atoms, and orbital characteristic of sharing electrons [27,28]. The great importance of the molecular dynamic simulations is the understanding of the fixation manner of inhibitor molecules on metal surface at molecular level and permits determining the adsorption energy value [29,30].

In the present study, we detail the preparation and characterization of two new α -aminophosphonate **α -APD** and Schiff base **E-**

* Corresponding author. Laboratory of Electrochemical Molecular Materials and Complex LEMMC, Department of Process Engineering, Faculty of Technology, El-Maabouda, University Ferhat ABBAS Setif -1, 19000 Setif, Algeria.

E-mail address: kh.benbouguerra@gmail.com (K. Benbouguerra).

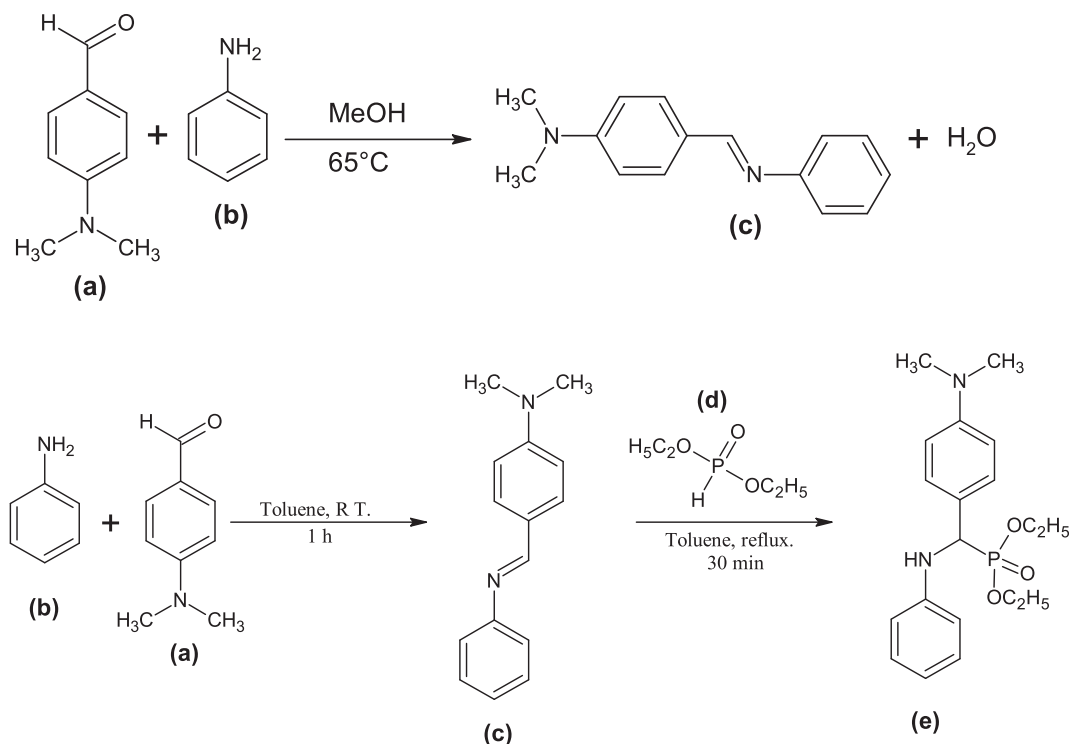


Fig. 1. Synthesis route of the studied compounds: (a) 4-(dimethylamino)benzaldehyd (b) Aniline (c) (E)-N, N-dimethyl-4-((phenylimino) methyl) aniline (**E-NDPIMA**) (d) diethylphosphite (e) diethyl ((4-(dimethylamino)phenyl)(phenylamino)methyl)phosphonate (α -APD).

NDPIMA derivatives. We also report a discussion of carbon steel XC48 corrosion in sulfuric acid medium by means of gravimetric tests, potentiodynamic polarization curves and electrochemical impedance spectroscopy (EIS). The adsorption isotherm of the inhibitors molecules on carbon steel surface and the thermodynamics parameters were obtained. On the other hand, the surface state of the carbon steel specimens was observed by employing atomic force microscopy (AFM). Besides, quantum chemical computations were applied to correlate experimental results. Finally, molecular dynamic simulations studies were performed to determine the fixation forms and energies of the studied inhibitors on the iron face.

2. Experimental and theoretical layouts

2.1. Material, steel specimens, electrodes and solutions

All essays were realized on XC48 carbon steel of the corresponding chemical composition: (C = 0.418%, Mn = 0.730%, Mo = 0.012%, P = 0.016%, S = 0.019%, Si = 0.245%, Ni = 0.079%, F = 0.777% and Fe = 98.09873%). The carbon steel samples applied in weight loss measurements are sectioned to cylindrical samples of 9.42 cm² area. The working electrode employed in electrochemical measurements has a cylindrical form of 1.131 cm² frontal area prepared from rod XC48 carbon steel and soldered in the opposite area with Copper cable for an electrical connection. In the other hand, the side surface of the working electrode is installed on a plastic support to present only one active plane face displayed to the corrosive medium. The all metallic samples were mechanically polished on SiC papers of grades (600, 800, 1000, 1200, 1800 and 2500) and rinsed with distilled water. The analytical grade of 98% H₂SO₄ is used to obtain the 0.5 mol L⁻¹ H₂SO₄ solutions by dilution with distilled water and varying amounts of the investigated derivatives were dissolved in 0.5 mol L⁻¹ H₂SO₄ to prepare various

concentrations of inhibitors solutions.

2.2. Preparation of the studied inhibitors

2.2.1. Preparation of the Schiff base derivative

The studied Schiff base derivative; namely (E)-N,N-dimethyl-4-((phenylimino)methyl)aniline (**E-NDPIMA**), was synthesized by condensation of 1.0 mmol of aniline with 1.0 mmol of 4-(dimethylamino)benzaldehyde in methanol at 65 °C. After a few hours a yellow mixture was obtained which was concentrated under vacuum to remove the solvent and the residue was filtered, washed with diethylether and dried in air (Fig. 1).

Yield: 82% of yellow solid, m. p. 138 °C. **UV-vis** (MeOH): $\lambda_{\max(n)}$ (nm), $\lambda_{\max(1)}$ (207), $\lambda_{\max(2)}$ (237), $\lambda_{\max(3)}$ (356.55). **IR** (Solid state), ν_x (cm⁻¹): $\nu_{C-H(\text{aromatic})}$ (3086 3029), $\nu_{C-H(\text{aliphatic})}$ (2941 2838), $\nu_{C=N}$ (1600), $\nu_{C=C(\text{aromatic})}$ (1582 1522), $\nu_{C=C(\text{aromatic})}$ (1479), $\nu_{N(\text{CH}_3)_2}$ (1436 and 1359), $\nu_{C-N(\text{aromatic})}$ (1230 1067), $\nu_{C-N(\text{aliphatic})}$ (964), ν_{C-H} (904), ν_{Ar-CH} (758). **¹H NMR** (300 MHz, CDCl₃), δ (ppm): 3.08 ppm (6H, s, $\underline{\text{CH}_3-N-\text{CH}_3}$), 6.76–6.79 ppm (2H, d, $J = 9.1$ Hz, $-\underline{\text{CH}}_{Ar-}$), 7.21 ppm (1H, s, $-\underline{\text{CH}}_{Ar-}$), 7.23–7.28 ppm (2H, m, $-\underline{\text{CH}}_{Ar-}$), 7.40–7.44 ppm (2H, t, $J = 7.7$ Hz, $-\underline{\text{CH}}_{Ar-}$), 7.82–7.85 ppm (2H, d, $J = 8.9$ Hz, $-\underline{\text{CH}}_{Ar-}$), 8.38 ppm (1H, s, $-\underline{\text{CH}}=N-$). **¹³C NMR** (300 MHz, CDCl₃), δ (ppm): 40.06 ppm (2C, $\underline{\text{CH}_3-N-\text{CH}_3}$), 111.63 ppm (2C, $-\underline{\text{CH}}_{Ar-}$), 121.02 ppm (2C, $-\underline{\text{CH}}_{Ar-}$), 124.51 and 125.03 ppm (2C, $-\underline{\text{CH}}_{Ar}$), 129.09 ppm (2C, $-\underline{\text{CH}}_{Ar}$), 130.5 ppm (2C, $-\underline{\text{CH}}_{Ar}$), 152.56 (1C, $-\underline{\text{CH}}_{Ar-}$), 153.05 (1C, $-\underline{\text{CH}}_{Ar-}$), 160.29 (1C, $-\underline{\text{CH}}=N-$).

2.2.2. Preparation of the α -aminophosphonate derivative

The studied α -aminophosphonate derivative, namely diethyl ((4-(dimethylamino) phenyl) (phenylamino) methyl) phosphonate (α -APD), was prepared by adding equimolar amount of diethylphosphite (1.0 mmol) to previous imine **E-NDPIMA** (1.0 mmol)

via pudovik reaction. The mixture was refluxed in toluene while stirring for an appropriate reaction time. After cooling, the formed liquid product solid was concentrated beneath lower pressure to obtain crude product, which were further cleaned and washed with diethylether several times and finally dried at room temperature (Fig. 1).

Yield: 78% of Yellowish orange solid, m. p. 112°C. **UV-vis** (MeOH): $\lambda_{\max(n)}$ (nm): $\lambda_{\max(1)}$ (205); $\lambda_{\max(2)}$ (246), $\lambda_{\max(3)}$ (265); $\lambda_{\max(4)}$ (301). **IR** (Solid state) ν_x (cm^{-1}): $\nu_{\text{N-H}}$ (3294), $\nu_{\text{C-H(aromatic)}}$ (3037), $\nu_{\text{C-H(aliphatic)}}$ (2804–2985), $\nu_{\text{C=C(aromatic)}}$ (1601) and 1515), $\nu_{\text{N(CH}_3)_2}$ (1498), $\nu_{\text{C-O}}$ (1308), $\nu_{\text{P-CH}_2}$ (1360), $\nu_{\text{P-O}}$ (750), $\nu_{\text{P=O}}$ (1231, 1162 and 1102), $\nu_{\text{N-C(aliphatic)}}$ (1017), $\nu_{\text{C-C(aliphatic)}}$ (939), $\nu_{\text{C-P}}$ (750 and 603), $\nu_{\text{P-O-C}}$ (690). **$^1\text{H NMR}$** (400 MHz, DMSO- d_6), δ (ppm): 1.19 ppm (6H, t, $J=6.9$ Hz, $-\text{CH}_2-\text{CH}_3$), 3.41 ppm (6H, s, $\text{CH}_3-\text{N}-\text{CH}_3$), 4.04 ppm (4H, m, $-\text{CH}_2-\text{CH}_3$), 4.79 ppm (1H, d, $J=9.7$ Hz, $-\text{CH}-\text{N}-$), 6.52 ppm (2H, t, $J=6.4$ Hz $-\text{CH}_{\text{Ar}}-$), 6.75 ppm (2H, d, $J=8.5$ Hz, $-\text{CH}_{\text{Ar}}-$), 7.01 ppm (2H, t, $J=7.5$ Hz $-\text{CH}_{\text{Ar}}-$), 7.31 ppm (2H, m, $-\text{CH}_{\text{Ar}}-$), 9.68 ppm (1H, s, $-\text{NH}-\text{C}-$). **$^{13}\text{C NMR}$** (400 MHz, DMSO- d_6), δ (ppm): 16.62 ppm (2C, CH_3-CH_2-), 53.08 ppm (2C, $\text{CH}_3-\text{N}-\text{CH}_3$), 54.62 ppm (2C, CH_3-CH_2-), 63.65 ppm (1C, $-\text{CH}-\text{N}-$), 112.43 ppm (2C, $-\text{CH}_{\text{Ar}}-$), 114.06 ppm (2C, $-\text{CH}_{\text{Ar}}-$), 117.19 ppm (1C, $-\text{CH}_{\text{Ar}}-$), 124.15 ppm (1C, $-\text{CH}_{\text{Ar}}-$), 129.06 ppm (2C, $-\text{CH}_{\text{Ar}}-$), 129.42 ppm (2C, $-\text{CH}_{\text{Ar}}-$), 147.86 ppm (1C, $-\text{CH}_{\text{Ar}}-$), 150.23 (1C, $-\text{CH}_{\text{Ar}}-$). **$^{31}\text{P NMR}$** (400 MHz, DMSO- d_6), δ (ppm): 23.562 ppm (C- $\text{PO}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$).

From the results of section 2.2.1 and 2.2.2 we can note that:

- > - The UV-Vis spectra shown that the synthetic products are characterized by wavelengths (λ_{\max}) quite different from those of the utilized starting reagents.
- > The ATR-FTR showed clearly the disappearance of the characteristic peaks of the $-\text{NH}_2$ function of aniline and the carbonyl group $\text{C}=\text{O}$ of 4-(dimethylamino)benzaldehyde, and the appearance of the attributed peak of the formation of $\text{C}=\text{N}$ function on the Schiff base spectrum, and the formation of $\text{P}=\text{O}$, $\text{C}-\text{N}$ and $\text{N}-\text{H}$ functions on the α -aminophosphonic derivative spectrum.
- > The chemical shifts, the coupling constants and the presence of a single peak of phosphorus on the ^{31}P NMR spectrum of the α -APD compound.
- > The melting points of the concerned compounds are very different.

All of these results confirm the obtaining of the new products and the proposed structures.

2.3. Gravimetric proceedings

All the gravimetric essays were implemented at temperature constant (25 °C) in all tests. The immersion time of steel specimens in $0.5 \text{ mol L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$ solutions with and without of inhibitors was around 24 h. The carbon steel specimens were isolated from the examined solutions, cleaned carefully with distilled water succeed by acetone and desiccated with warm air using an electric dryer, then weighed for a second time. Gravimetric study was applied to determine the corrosion rate (A_{corr}), the surface coverage (θ) and inhibition efficiency ($\eta_{\text{W}\square}$ (%)) as follows:

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

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

$$\eta_{\text{W}}(\%) = \frac{A_{\text{corr}}^0 - A_{\text{corr}}}{A_{\text{corr}}^0} \times 100 \quad (3)$$

where W_1 and W_2 are the sample mass before and after plunge in the examined solution respectively, S is the surface area of the sample and t is the finish time of every experience, A_{corr}^0 is a corrosion rate in absence of the inhibitor and A_{corr} is a corrosion rate in presence of the inhibitor.

2.4. Electrochemical proceedings

Electrochemical measurements were accomplished in an usual three electrode compartment with carbon as auxiliary electrode (CE), a calomel electrode (SCE) as the reference electrode (RE) and a XC48 carbon steel as the working electrode (WE). Firstly, the working electrode was introduced in the studied solution at 25 °C and after founding a stable state, the electrochemical measurements were realized in a Dell 8284 machine monitored electrochemical workstation (PGZ 310 Voltalab40). The experimental results were traced and evaluated employing Voltmaster 4 software. The potentiodynamic polarization curves were obtained in potential domain from -800 to -200 (mV/SCE) with a scan rate of 0.5 mV s^{-1} . The following equation is applied to determine the inhibition efficiency established from the polarization data (η_p (%)) [31]:

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

where i_{corr}^0 and $i_{\text{corr(inh)}}$ are the corrosion current density values in the absence and presence of inhibitor respectively.

Electrochemical impedance spectroscopy (EIS) measurements were realized with amplitude signal perturbation of 5 mV AC sine wave with the frequency domain from 100 kHz to 10 mHz. The inhibition effectiveness determined from EIS measurements ($\eta_z(\%)$) was obtained employing the following formula [31]:

$$\eta_z(\%) = \left(\frac{R'_p - R_p}{R'_p} \right) \times 100 \quad (5)$$

where R'_p and R_p are the charge transfer resistance values with and without the presence of the investigated inhibitors, respectively.

2.5. Surface analysis

The carbon steel specimen surfaces exposed to $0.5 \text{ mol L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$ solution in absence and in presence of $10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ of the investigated inhibitors were examined by Atomic Force Microscopy (AFM) for an immersion duration of 24 h at 25 °C, by employing an Asylum Research MFP-3D Classic AFM appliance.

2.6. Quantum chemical calculations

All quantum chemical calculations were executed with total geometry optimizations applying usual Gaussian 09 W program parcel [32] and the obtained results were visualized by means of GaussView 5.0.8 computer software [33]. Geometry optimization was carried out by Density Functional Theory (DFT) with the Beck's

three parameter exchange functional and the Lee–Yang–Parr non-local correlation functional (B3LYP) with 6–31G (d, p) basis set [34].

The values of E_{HOMO} and E_{LUMO} have been used to calculate all the quantum chemical parameters such as energy gap ΔE_{GAP} ($E_{\text{HOMO}} - E_{\text{LUMO}}$), global hardness (η), global softness (σ), absolute electronegativity (χ), electrophilicity index (ω) and fraction of transferred electrons (ΔN). Also, the following equations were employed to determine the all precedent parameters [35–37]:

$$\eta = \frac{E_{\text{LUMO}} - E_{\text{HOMO}}}{2} \quad (6)$$

$$\sigma = \frac{1}{\eta} \quad (7)$$

$$\chi = \frac{-(E_{\text{HOMO}} + E_{\text{LUMO}})}{2} \quad (8)$$

$$\omega = \frac{\chi^2}{2\eta} \quad (9)$$

$$\Delta N = \frac{\chi_{\text{Fe}} - \chi_{\text{inh}}}{[2(\eta_{\text{Fe}} + \eta_{\text{inh}})]} \quad (10)$$

where:

χ_{Fe} and χ_{inh} are the absolute electronegativity of metal and inhibitor molecules respectively.

η_{Fe} and η_{inh} are the absolute hardness of metal and the inhibitor molecules, respectively.

For the calculation of fraction of transferred electrons we apply the theoretical values of $\chi_{\text{Fe}} = 7.0$ eV and $\eta_{\text{Fe}} = 0$ [38].

2.7. Molecular dynamics simulations

The Materials Studio 7.0 software was used to perform the molecular dynamics simulations (MDS) [39]. In this study we select the Fe (100) surface for the simulations of adsorption modes of the studied compounds on the Fe interface. The simulation box used for realized the MD simulations, has the dimensions of (17.20 Å × 22.93 Å × 22.93 Å) with periodic boundary conditions. The iron slab, the water slab comprising the investigated compounds and a vacuum film are involved in the simulation box. The Fe (100) surface and the molecular geometries of the studied inhibitors in gas and aqueous states were first optimized to minimum energy. The MD simulations were performed at 298 K, NVT ensemble, with a time step of 0.1 fs and simulation period of 50 ps

using the COMPASS force field. The following equation was used to determine the interaction energy ($E_{\text{interaction}}$) between the inhibitors molecules and the Fe (100) interface:

$$E_{\text{interaction}} = E_{\text{total}} - E_{\text{Fe+H}_2\text{O}} - E_{\text{inh}} \quad (11)$$

where E_{total} is the total energy of the simulation system, $E_{\text{Fe+H}_2\text{O}}$ is the energy of Fe surface simultaneously with water molecules, and E_{inh} is the energy of the alone inhibitor molecule. The binding energy (E_{binding}) is the negative value of $E_{\text{interaction}}$:

$$E_{\text{binding}} = -E_{\text{interaction}} \quad (12)$$

3. Results and discussions

3.1. Weight loss measurements

Weight loss measurements for carbon steel after 24 h of insertion in 0.5 mol L⁻¹ H₂SO₄ solutions in the nonexistence and existence of different concentrations of inhibitors are regrouped in Table 1. Fig. 2 clearly shows that the inhibition effectiveness rises with rising inhibitors concentrations while corrosion rate reduces with increasing inhibitors concentrations. The weight loss results in Table 1, indicate that the highest value of η_{WQ} (%) was observed at 10⁻³ mol L⁻¹ of inhibitors. There is an augmentation in the surface region protected by the adsorbed molecules on the iron surface with the rise in the inhibitors concentration. The effectiveness of the studied inhibitors is consequent to the existence of N, O and P contributors as well as the existence of π -electrons in aromatic rings. The corrosion rate and the inhibition effectiveness of the studied compounds pursue the sequence: $A_{\text{corr}} \alpha\text{-APD} < A_{\text{corr}} \text{E-NDPIMA}$ and $\eta_{\text{WQ}} \alpha\text{-APD} > \eta_{\text{WQ}} \text{E-NDPIMA}$ respectively. The highest inhibition effectiveness of the α -aminophosphonate derivative may be attributed to the existence of the phosphonate groups (PO(OC₂H₅)₂).

3.2. Tafel polarization measurements

The polarization graphs for carbon steel immersed in 0.5 mol L⁻¹ H₂SO₄ at 25 °C in absence and in presence of different concentrations of the considered inhibitors are revealed in Fig. 3. The principal parameters extracted from polarization curves such as corrosion potential (E_{corr}), corrosion current density (i_{corr}), anodic and cathodic Tafel slopes (β_a and β_c), surface recovery rate (θ) and inhibitor effectiveness (η_p (%)) are presented in Table 2. We can see from the findings given in Fig. 3 and Table 2 that increasing inhibitors concentration decreased i_{corr} and increased η_p (%) significantly at all studied concentrations. Fig. 3 demonstrates that

Table 1
Corrosion rate and inhibition effectiveness data determined from weight loss measurements for XC48 carbon steel in 0.5 mol L⁻¹ H₂SO₄ solutions in absence and presence of various concentrations of the α -APD and E-NDPIMA molecules at 25 °C.

Inhibitor	C (mol L ⁻¹)	W _i (g)	W _{24h} (g)	ΔW (g)	A_{corr} (g/cm ² h)	θ	η_w (%)
α -APD	Blank	13.40271	13.34027	0.062440	0.0002761854	–	–
	10 ⁻⁵	12.97476	12.95808	0.016680	0.0000753796	0.7271	72.71
	5 × 10 ⁻⁵	12.85015	12.83662	0.013530	0.0000639172	0.7686	76.86
	10 ⁻⁴	12.97308	12.96148	0.011600	0.0000546757	0.8020	80.20
	5 × 10 ⁻⁴	13.28260	13.27626	0.006340	0.0000280432	0.8985	89.85
	10 ⁻³	12.42394	12.41982	0.004120	0.0000198459	0.9281	92.81
E-NDPIMA	Blank	13.25221	13.18800	0.064210	0.0002840145	–	–
	10 ⁻⁵	13.34086	13.32075	0.020110	0.0000908803	0.6800	68.00
	5 × 10 ⁻⁵	13.01846	13.00139	0.017070	0.0000789401	0.7221	72.21
	10 ⁻⁴	12.98122	12.96651	0.014710	0.0000686357	0.7583	75.83
	5 × 10 ⁻⁴	13.20884	13.19549	0.013350	0.0000590499	0.7921	79.21
	10 ⁻³	13.21232	13.20322	0.009100	0.0000402512	0.8583	85.83

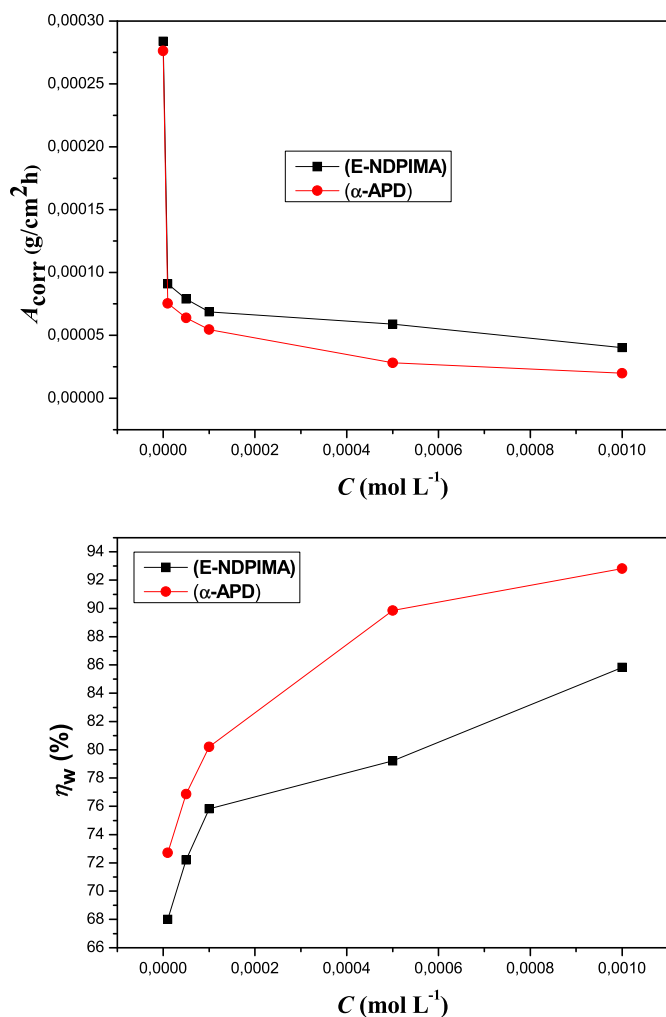


Fig. 2. Relation between corrosion rate A_{corr} , inhibition efficiency η_w (%) and concentration of inhibitors **E-NDPIMA** and **α -APD** in 0.5 mol L⁻¹ H₂SO₄ established by weight loss method at 25 °C.

in existence of the studied inhibitors the cathodic and anodic sections of the polarization diagrams are displaced in the direction of lower currents to equal extent, this perhaps due to the obstructing impact of the adsorbed inhibitors molecules. Moreover, this result indicates that the considered derivatives inhibit corrosion by monitoring together anodic and cathodic reactions (mixed type inhibitors). As well, the presence of the **α -APD** and **E-NDPIMA** inhibitors decreases the anodic dissolution of iron and also delays the cathodic reactions of hydrogen progression [40,41]. In the current research the maximum values of the inhibition efficiency were 93% for **α -APD** and 86% for **E-NDPIMA** at 10⁻³ mol L⁻¹, indicating that the studied inhibitors protect the surface of the carbon steel by forming of an adsorptive layer of its molecules.

3.3. Electrochemical impedance measurements

Fig. 4 presents the Nyquist diagrams of carbon steel in 0.5 mol L⁻¹ H₂SO₄ in nonexistence and existence of various concentrations of the studied inhibitors at 25 °C. According to Nyquist diagrams we observe one capacitive buckle was obtained either in the nonexistence or existence of inhibitors. This indicates that oxidation of carbon steel in 0.5 mol L⁻¹ H₂SO₄ solution is mostly restricted by the charge movement procedure [42,43].

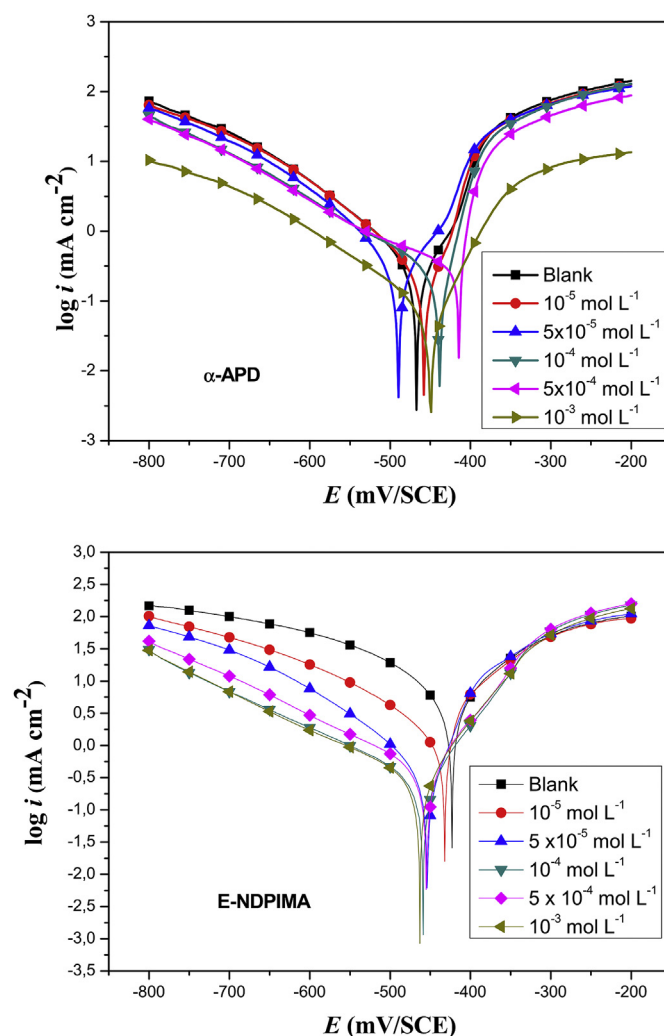


Fig. 3. Polarization diagrams of carbon steel in 0.5 mol L⁻¹ H₂SO₄ including various concentrations of inhibitors at 25 °C: **α -APD**: diethyl ((4-(dimethylamino)phenyl)-(phenylamino)methyl)phosphonate **E-NDPIMA**: (E)-N,N-dimethyl-4-((phenylimino)methyl)aniline.

Furthermore, the obtained Nyquist graphs for all the examined concentrations are nearly semi-circles and demonstrate identical forms. This shows that no significant modification in the corrosion mechanism arises as a consequence of the inhibitors adding [44]. In effect such phenomenon as usually attributed to the frequency dispersal which is assigned to the surface heterogeneity generating from the roughness of the surface and chemical content of carbon steel [45]. Moreover, the diameters of the capacitive buckles rise with rising inhibitors concentration, which may be associated to the augmentation of surface coverage of inhibitive compounds on carbon steel surface [46]. In addition, an equivalent circuit was utilized to examine the EIS diagrams of all tests and to model the iron/solution interface, the results are summarized in Table 3 [47], which contains the solution resistance (R_s), the resistance of charge transfer (R_{ct}) and the capacitance of charge transfer (C_{dl}).

3.4. Adsorption isotherm

Generally the organic molecules protect the metals surface against corrosion by adsorption. Essential information concerning the interactions between the inhibitors molecules and the metal surface may be offered by the adsorption isotherm. Several

Table 2
Potentiodynamic polarization parameters for the corrosion of carbon steel in 0.5 mol L⁻¹ H₂SO₄ solution including various concentrations of the α -APD and E-NDPIMA inhibitors at 25 °C.

Inhibitor	C _{inh} (mol L ⁻¹)	E _{corr} (mV/SCE)	i _{corr} (mA/cm ²)	β_a (mV/dec.)	β_c (mV/dec.)	η_p (%)	θ
α -APD	Blank	-489.5	1.2582	257.9	-288.4	-	-
	10 ⁻⁵	-466.8	0.3488	50.6	-111.7	72.28	0.7228
	5 × 10 ⁻⁵	-457.6	0.2889	39.8	-111.9	77.04	0.7704
	10 ⁻⁴	-438.2	0.2074	28.4	-140.6	83.52	0.8352
	5 × 10 ⁻⁴	-414.6	0.1384	19.6	-139.0	89.00	0.8900
	10 ⁻³	-448.2	0.0940	59.1	-142.1	92.53	0.9253
E-NDPIMA	Blank	-422.9	1.4829	37.6	-45.60	-	-
	10 ⁻⁵	-432.3	0.4882	22.3	-49.80	67.08	0.6708
	5 × 10 ⁻⁵	-453.7	0.4345	45.9	-112.2	70.70	0.7070
	10 ⁻⁴	-458.8	0.3440	66.3	-190.8	76.80	0.7680
	5 × 10 ⁻⁴	-454.8	0.2968	57.2	-112.8	79.98	0.7998
	10 ⁻³	-463.0	0.2034	57.7	-108.8	86.26	0.8626

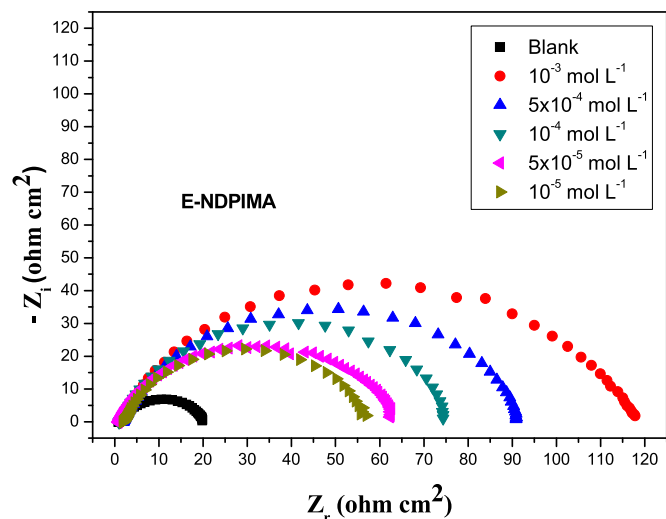
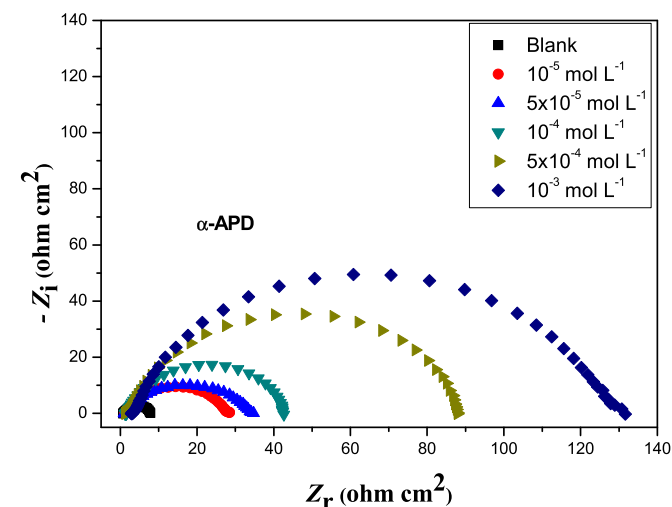


Fig. 4. Nyquist diagrams of the corrosion of carbon steel in 0.5 mol L⁻¹ H₂SO₄ without and with various concentrations of inhibitors at 25 °C: α -APD: diethyl ((4-(dimethylamino) phenyl) (phenylamino) methyl) phosphonate, E-NDPIMA: (E)-N, N-dimethyl-4-((phenylimino) methyl) aniline.

adsorption isotherms are widely employed to fit the surface coverage (θ) values at different concentrations of the inhibitor, among them those of Frumkin, Langmuir, Temkin and Freundlich [48]. Modeling the adsorption isotherm of corrosion results is an important pathway for foretelling the adsorption behavior.

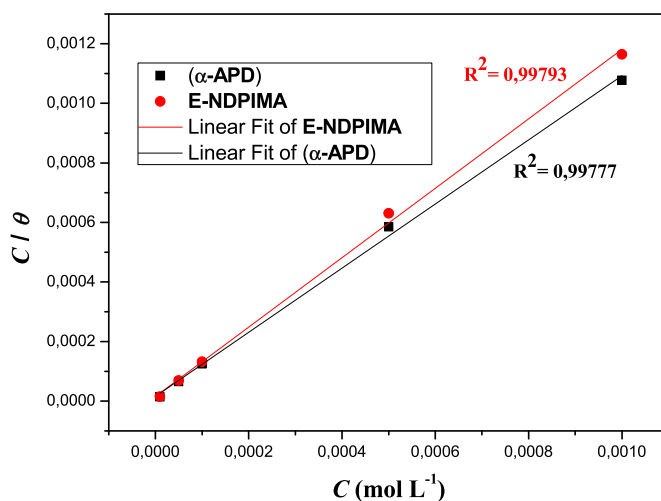


Fig. 5. Langmuir isotherm adsorption plot of the α -APD and E-NDPIMA on the iron surface in 0.5 mol L⁻¹ H₂SO₄ at 25 °C established from weight loss measurement.

Furthermore, the linear regression of isotherm results into isotherm models is an alternate mathematical method widely employed to foresee the global adsorption conductance. The linear form of the Langmuir isotherm model is known by the following equation [49]:

$$\frac{C}{\theta} = \frac{1}{K_{ads}} + C \quad (13)$$

where C_{inh} is the inhibitor concentration (mol L⁻¹) and K_{ads} is the adsorption equilibrium constant ((mol L⁻¹)⁻¹). It can be observed from Fig. 5 that the graph of the linear fit of C_{inh}/ θ versus C_{inh} for both studied inhibitors are a right lines with a medium correlation coefficients nearly equals to 1 (R² = 0.99843 and R² = 0.9977), these suggest that the adsorption of the studied inhibitors molecules on the iron surface follow Langmuir isotherm. As shown, the values of K_{ads} determined using Langmuir model was 65153.79 (mol L⁻¹)⁻¹ and 64004.51 (mol L⁻¹)⁻¹ for α -APD and E-NDPIMA respectively. Also, we observe that the studied inhibitors present high values of the adsorption equilibrium constants, these suggest a powerful interaction between the studied molecules and the iron surface [50]. As well K_{ads} of α -APD is highest than K_{ads} of E-NDPIMA, this probably referred to the presence of the phosphonic group (O=P(OC₂H₅)₂) in the α -APD molecular structure. The obtained values of K_{ads} can be used to calculate the standard Gibbs free energy of adsorption (- ΔG_{ads}^0) using the following equation [47]:

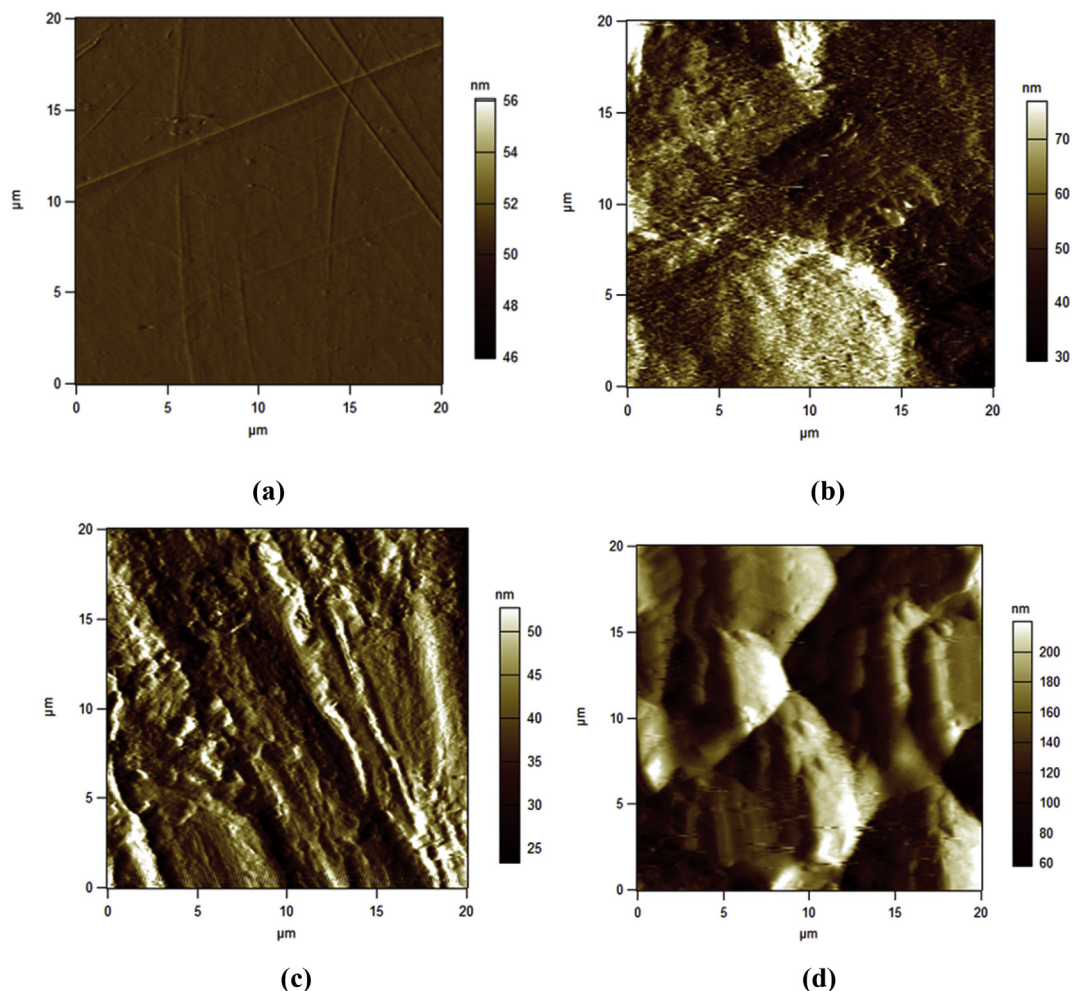


Fig. 6. AFM images of the carbon steel surface: (a) before immersion (b) after 24 h immersion in $0.5 \text{ mol L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$ (c) after 24 h immersion in $0.5 \text{ mol L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$ in presence of $10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ of $\alpha\text{-APD}$ (d) after 24 h immersion in $0.5 \text{ mol L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$ in presence of $10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ of **E-NDPIMA**.

Table 3

Electrochemical parameters obtained from EIS measurements on XC48 carbon steel in $0.5 \text{ mol L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$ solutions without and with different concentrations of the $\alpha\text{-APD}$ and **E-NDPIMA** inhibitors at 25°C using corresponding equivalent circuit.

Inhibitor	C_{inh} (mol L^{-1})	R_2 ($\Omega \text{ cm}^2$)	C_{dl} ($\mu\text{F cm}^{-2}$)	R_1 ($\Omega \text{ cm}^2$)	η_z (%)
$\alpha\text{-APD}$	Blank	07.032	1131	0.893	–
	10^{-5}	26.33	604.3	1.455	73.08
	5×10^{-5}	32.99	304.8	1.154	78.41
	10^{-4}	40.73	976.7	1.787	82.74
	5×10^{-4}	86.68	580.1	2.021	91.89
	10^{-3}	122.7	515.6	3.424	94.27
E-NDPIMA	Blank	19.03	1053	1.185	–
	10^{-5}	54.83	725.5	2.154	64.81
	5×10^{-5}	62.89	354.2	887.2	69.35
	10^{-4}	73.96	271.1	1.494	74.27
	5×10^{-4}	89.62	177.5	2.202	78.76
	10^{-3}	116.4	172.2	1.315	83.65

$$\Delta G_{\text{ads}}^0 = -RT \ln(55.5K_{\text{ads}}) \quad (14)$$

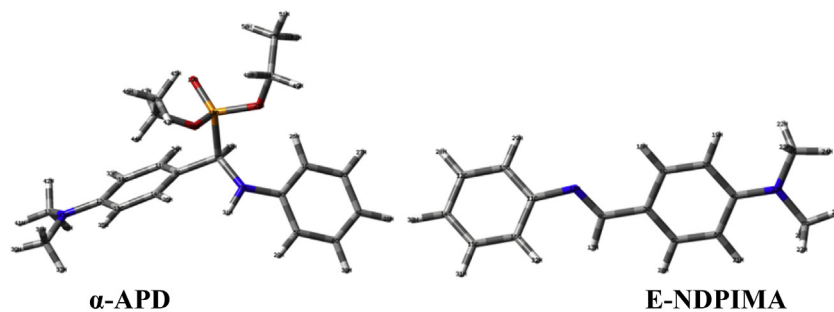
where R is the gas constant ($8.314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$), T the absolute temperature (K), the value 55.5 is the concentration of water in the solution given in mol L^{-1} . The obtained values of $-\Delta G_{\text{ads}}^0$ for $\alpha\text{-APD}$ and **E-NDPIMA** are $-36.786 \text{ kJ mol}^{-1}$ and $-36.742 \text{ kJ mol}^{-1}$

respectively. The negative values of $-\Delta G_{\text{ads}}^0$ ensure the spontaneous adsorption process on the iron surface [51].

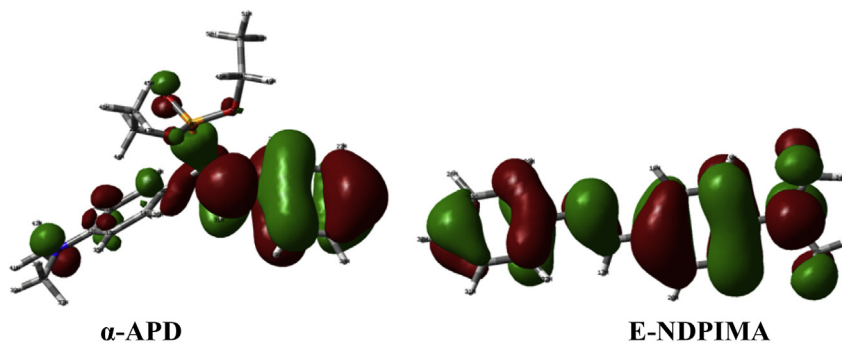
Generally, there are two kinds of interactions can explain the adsorption of organic molecules on the metal surface: physical and chemical interactions. In principle, values of $-\Delta G_{\text{ads}}^0$ about to 20 kJ mol^{-1} are proportionate with electrostatic interactions between the charged molecules and charged metal (physical adsorption). The ΔG values near 40 kJ mol^{-1} or higher indicate that are related with chemisorption either with the participation or transfer of electrons from organic molecules to the metal surface to shape a coordinate type of bond (chemical adsorption) [52,53]. For the studied inhibitors, the obtained values of $-\Delta G_{\text{ads}}^0$ are ranging from -40 to -20 kJ mol^{-1} . Therefore, $\alpha\text{-APD}$ and **E-NDPIMA** molecules adsorbed on the iron surface mostly by an association of a chemical and a physical adsorption.

3.5. Atomic force microscopy observations

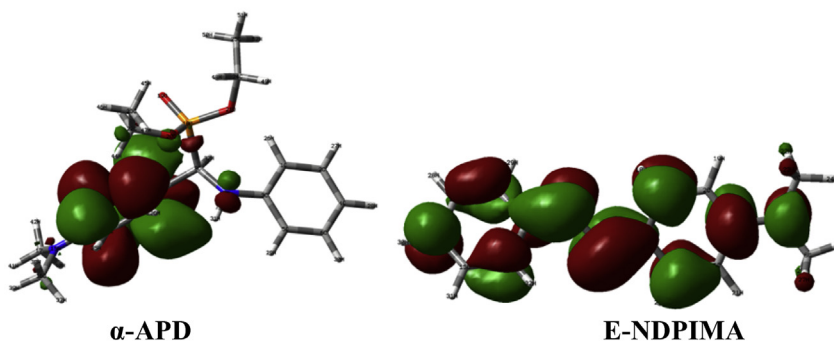
AFM analyses were conducted in order to study the surface morphology and it is very advantageous to characterize the protective layer formed on the carbon steel surface. AFM images of the iron surface before and after 24 h of insertion in $0.5 \text{ mol L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$ solution without and with the existence of the studied inhibitors are exposed in Fig. 6. The calculated medium roughness of furnished



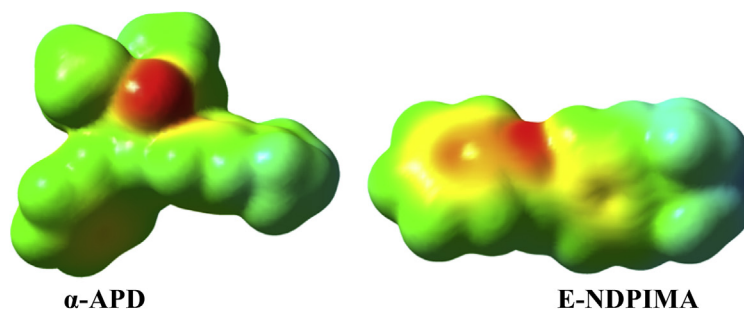
(a) Optimized molecular structures.



(b) HOMO.



(c) LUMO.



(d) MEP

Fig. 7. Optimized molecular structures, molecular orbitals density distributions and the MEP maps of the α -APD and E-NDPIMA.

carbon steel prior and next insertion in $0.5 \text{ mol L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$ solution in nonexistence of corrosion inhibitors was calculated as 51.004 and 405.320 nm, respectively (Fig. 6(a) and 6(b)). The high value of average roughness obtained after immersion in nonexistence of the investigated inhibitors is owing to aggressive attack by acid solution. However, in the existence of $10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ of α -APD and E-

NDPIMA, the calculated average roughness of carbon steel surface was diminished to 176.436 nm and 275.805 nm respectively (Fig. 6(c) and 6(d)); this confirms the formation of protective surface layer by inhibitors, which performed in diminished corrosion rate and surface deterioration of iron.

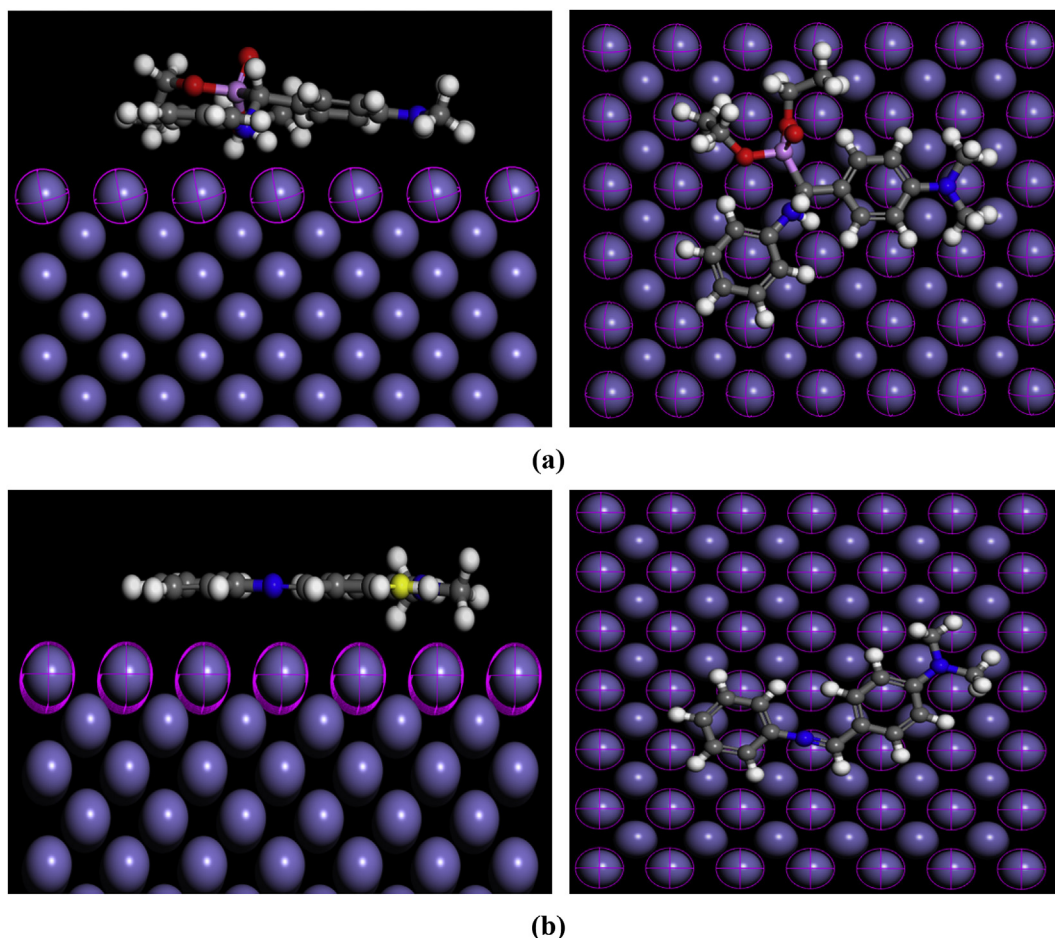


Fig. 8. Final configurations of the adsorbed molecules on Fe (100) surface vacuum slab: (a) α -APD (b) E-NDPIMA.

3.6. Quantum chemical computations

In order to investigate the relationship between the molecular structures of the α -APD and E-NDPIMA and the inhibition efficiency of these compounds, several quantum chemical computations were carried out. Quantum chemical factors such as the energies of highest occupied molecular orbital (E_{HOMO}) and the lowest unoccupied molecular orbital (E_{LUMO}), the energy variation (ΔE_{gap}) between E_{HOMO} and E_{LUMO} , electronegativity (χ), electron affinity (A), dipole moment (μ), global hardness (η), softness (σ), ionization potential (I), the global electrophilicity (ω), the portion of electrons transported (ΔN), the total energy (E_{T}) and Mulliken charges on the backbone atoms have been obtained from DFT calculations using B3LYP level with basis set 6-31G(d,p) method. All quantum chemical parameters were achieved afterward geometric optimization and the obtained results are given in Table 4. The optimized structures, HOMO and LUMO orbitals of the α -APD and E-NDPIMA molecules are presented in Fig. 7 (a), 7(b) and 7(c). Generally, the HOMO is related to the electron contributing capacity of an inhibitor. The elevated values of E_{HOMO} are indicating also, the ability of the inhibitor to give electrons to suitable receptor molecules. The spatial distribution of electrons is determined by the HOMO orbital, electrophilic attacks can be correlated very well with atomic sites having high density of the HOMO orbital. As may be seen from Fig. 7(b) and 7(c) Figs. 7(b) and 7(c), that the HOMO is found to reside on the benzene ring and heteroatoms for the tow studied derivatives. On the other hand, the LUMO is associated to the capability of the inhibitor to take electrons. As well, the low

Table 4

Obtained quantum chemical parameters of the α -APD and E-NDPIMA inhibitors.

Quantum chemical parameter	α -APD	E-NDPIMA
E_{Tot} (eV)	− 38555.83266	− 18796.16611
E_{HOMO} (eV)	− 5.060776172	− 5.08445009
E_{LUMO} (eV)	− 0.105308118	− 0.096075192
ΔE_{GAP} (eV)	− 4.955468054	− 4.988374898
μ (Debye)	4.52310	4.05647
η (eV)	2.4777342496	2.494187449
σ	0.40359453406	0.400932175487024
χ (eV)	2.583042145	2.590262641
ω	1.34641290201387	1.34501930719969
ΔN	0.891330023732986	0.884002796335136

value of E_{LUMO} indicates that the electron accepting capability of the inhibitor is higher. Furthermore, the energy difference between LUMO and HOMO (ΔE_{gap}) is a factor with the minimum value causes elevated inhibition efficiency of the inhibitor [54,55]. Generally, the created complex on the metal surface is highly steady when the value of ΔE_{GAP} is low, which improves the inhibition efficiency of the inhibitor [56]. It can be seen from Table 4 that ΔE_{GAP} of α -APD is less than that of E-NDPIMA, this indicates that α -APD derivative could have preferable performances as corrosion inhibitor than E-NDPIMA molecule, a conclusion which is in total accord with the experimental findings.

The dipole moment (μ) is an additional quantum chemical factor used to discuss the corrosion inhibition efficiency of a molecule. Several researchers have shown that the dipole moment is

resultant to the polarity of an inhibitor and the elevated values of μ are answerable for great inhibition effectiveness [57,58]. Table 4 shows that the dipole moment of α -APD is greater than that of E-NDPIMA molecule, which shows the high efficiency of α -APD, this probably due to the existence of the phosphonate group in its molecular structure. In general, the capability of the inhibitor molecules to take electrons is illustrated by the electrophilicity index (ω). Furthermore, the decrease of the ω value increases the inhibition efficiency. Table 4 elucidates that the values of ω of the examined inhibitors follow the order of E-NDPIMA > α -APD, which shows higher efficiency of α -APD.

The number of electrons transferred (ΔN) is a significant factor to evaluate the corrosion inhibition efficiency of organic compounds. So, the ΔN values of the studied inhibitors were obtained and regrouped in Table 4. Values of ΔN demonstrate that the inhibition effectiveness producing from electron contribution accord with Lukovits's research [59]. It known in literature that for the values of $\Delta N < 3.6$, the inhibition effectiveness raises the electrons donating capability at the metal surface [59]. As seen from Table 4, the ΔN of α -APD is highest of the E-NDPIMA, this result shows that ΔN values correlates powerfully with the obtained experimental efficiencies. Consequently, the great ΔN is related with the excellent inhibitor (α -APD), while the smallest amount is related with the compound that has the low inhibition effectiveness (E-NDPIMA).

The Mulliken charges of the studied inhibitors were given in Table 5. Generally, the Mulliken charge of atoms in inhibitors molecules is defined the adsorption center. In Table 5, the more negative charges of the α -APD and E-NDPIMA molecules were located on N7, O19, O20, O21, and N15 atoms and N33 and N10 atoms, respectively. This suggests that these atoms are probably the active adsorptive sites.

The use of the molecular electrostatic potential maps (MEP) is a helpful indicator to determine the efficient centers accountable for electrophilic and nucleophilic reactions. Moreover, MEP is associated to the electronic density. To determine reactive centers for electrophilic and nucleophilic attack, MEP maps of the investigated inhibitors are calculated at the optimized geometries. The visualization of the Fig. 7(d) shows that red and yellow tints illustrate the

negative zones of the MEP associated to electrophilic reactivity, while the blue tint represents the positive zones related to nucleophilic reactivity. Obviously through Fig. 7(d) that for the considered inhibitors, the possible sites for electrophilic attack are generally located at heteroatom. Otherwise, the phenyl rings of the considered compounds have a negative region. It is clear from the obtained zones of MEP that the negative possible positions are about electronegative atoms (N and O) and the conjugated double bonds, contrariwise the positive possible zones are about the hydrogen atoms.

3.7. Molecular dynamic simulations

The study of the adsorption behavior of the α -APD and E-NDPIMA inhibitors on the Fe (100) surface was performed utilizing molecular dynamic simulations (MDS). Thus, the obtained equilibrium configurations of α -APD and E-NDPIMA inhibitors on the Fe (100) surfaces in a vacuum slab are shown in Fig. 8. It can be seen from Fig. 8 that the investigated inhibitors are adsorbed on the Fe (100) surface with nearly a horizontal manner. These adsorption configurations indicate the sturdy interactions between the studied inhibitors molecules and steel atoms. Inspection of the molecular structures of the studied inhibitors demonstrates that the adsorption on metal surface is take place by the involvement of the electrons of nitrogen, oxygen and the aromatic rings of the inhibitors molecules with those of iron, which leads to the creation of coordinate bonds (chemical interactions) [13]. Additionally, the Van der Waals dispersion forces are discussing the physical interactions between the inhibitors molecules and the metal surface [60]. Table 6 summarizes the calculated values of the interaction energy and binding energy of the examined compounds. As can be seen from Table 6, the negative values of the interaction energy indicate the spontaneity of the adsorption procedure. In principle, the high value of binding energy is related to most rigid molecules/surface interactions [61]. We can see from Table 6 that α -APD molecules have a high binding energy indicates α -APD can easily adsorb on the Fe (100) surface and exhibits high inhibition efficiency.

4. Conclusions

Our study has drowned several remarkable conclusions. Firstly, tow new α -aminophosphonate and Schiff base derivatives have been prepared and characterized by the spectroscopic techniques. Both studied compounds reveal high inhibition activities towards the corrosion of XC48 carbon steel in a 0.5 mol L⁻¹ H₂SO₄ medium. The inhibition effectiveness increment with the increasing concentration of the two inhibitors and the α -aminophosphonate derivative presents the best inhibition effectiveness. The potentiodynamic polarization measurements show that α -APD and E-NDPIMA act as mixed type inhibitors. Moreover, EIS measurements illustrate that the presence of the α -APD and E-NDPIMA molecules increases the R_{ct} values while lowering C_{dl} values. In addition, the adsorption process of α -APD and E-NDPIMA molecules on iron surface follows the Langmuir adsorption isotherm. As well, the obtained negative values of the ΔC_{ads}^0 elucidate the spontaneous process adsorption and the great interactions of the α -

Table 5
Obtained Mullikan atomic charges of the α -APD and E-NDPIMA inhibitors.

α -APD		E-NDPIMA	
Atom	Mulliken Charge	Atom	Mulliken Charge
C1	-0.1068270	C1	-0.1181080
C2	-0.1014860	C2	-0.1324390
C3	0.3124670	C3	0.0909010
C4	-0.0942550	C4	0.3548210
C5	-0.1334350	C5	-0.1406310
C6	-0.0897730	C6	-0.1388880
N7	-0.5853780	C7	-0.1691790
C8	-0.1767240	C8	-0.1686960
C9	0.0651930	C9	0.1051150
C10	-0.1322960	N10	-0.4935910
C11	-0.1146190	C11	0.2444080
C12	0.3509800	C12	-0.0933880
C13	-0.1381020	C13	-0.0944140
C14	-0.1408830	C14	-0.0857030
N15	-0.5073060	C15	-0.0984680
C16	-0.1677690	C16	-0.0986480
C17	-0.1689680	N33	-0.5076200
P18	1.1774370	-	-
O19	-0.5772980	-	-
O20	-0.5627780	-	-
O21	-0.5407280	-	-
C22	0.0429750	-	-
C23	-0.3281780	-	-
C24	0.0453330	-	-
C25	-0.3335600	-	-

Table 6
Calculated interaction and binding energies between the α -APD and E-NDPIMA inhibitors and Fe (100) surface.

Systems	$E_{interaction}$ (kJ mol ⁻¹)	$E_{binding}$ (kJ mol ⁻¹)
Fe + α -APD	-510.850220577	510.850220577
Fe + E-NDPIMA	-124.16468681	124.16468681

APD and **E-NDPIMA** molecules with the metal surface. Also, they indicate the mixed type of the inhibitors adsorption on iron surface. Overall, the AFM measurement demonstrates that α -**APD** and **E-NDPIMA** affects by forming a covering film on the iron surface. Finally, the experimental findings are well correlated with the calculated theoretical parameters. Likewise, molecular dynamics simulations demonstrate that the α -**APD** and **E-NDPIMA** molecules adsorb on the iron surface in a nearby parallel direction.

Appendix A. Supplementary data

Supplementary data related to this article can be found at <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2017.12.049>.

References

- [1] Y.I. Kuznetsov, A.D. Mercer, J.G.N. Thomas, *Organic Inhibitors of Corrosion of Metals*, Plenum Press, New York, 1996.
- [2] C.A. Mann, B.E. Lauer, C.T. Hultin, *Organic inhibitors of corrosion, aliphatic amines*, *Ind. Eng. Chem.* 28 (1936) 159–163.
- [3] X.H. To, N. Pebere, N. Pelaprat, B. Boutevin, Y. Hervaud, A corrosion-protective film formed on a carbon steel by an organic phosphonate, *Corrosion Sci.* 39 (1997) 1925–1934.
- [4] A.Y. El-Etre, Natural honey as corrosion inhibitor for metals and alloys. I. Copper in neutral aqueous solution, *Corrosion Sci.* 40 (1998) 1845–1850.
- [5] S. Saker, N. Aliouane, H. Hammache, S. Chafaa, G. Bouet, Tetrakisphosphonic acid as eco-friendly corrosion inhibitor on carbon steel in 3 % NaCl aqueous solution, *Ionics* 21 (2015) 2079–2090.
- [6] M.E. Mashuga, L.O. Olasunkanmi, E.E. Ebenso, Experimental and theoretical investigation of the inhibitory effect of new pyridazine derivatives for the corrosion of mild steel in 1 M HCl, *J. Mol. Struct.* 1136 (2017) 127–139.
- [7] L. Bilgic, N. Caliskan, An investigation of some Schiff bases as corrosion inhibitors for austenite chromium–nickel steel in H₂SO₄, *J. Appl. Electrochem.* 52 (2001) 79–83.
- [8] B. Zhang, C. He, C. Wang, P. Sun, F. Li, Y. Lin, Synergistic corrosion inhibition of environment-friendly inhibitors on the corrosion of carbon steel in soft water, *Corrosion Sci.* 94 (2015) 6–20.
- [9] S.-W. Xie, Z. Liu, G.-C. Han, W. Li, J. Liu, Z. Chen, Molecular dynamics simulation of inhibition mechanism of 3, 5-dibromo salicylaldehyde schiff's base, *Comput. Theoret. Chem.* 1063 (2015) 50–62.
- [10] S.L. Granese, B.M. Rosales, C. Oviedo, J.O. Zerbino, The inhibition action of heterocyclic nitrogen organic compounds on Fe and steel in HCl media, *Corrosion Sci.* 33 (1992) 1439–1453.
- [11] D. Daoud, T. Douadi, S. Issaadi, S. Chafaa, Adsorption and corrosion inhibition of new synthesized thiophene Schiff base on mild steel X52 in HCl and H₂SO₄ solutions, *Corrosion Sci.* 79 (2014) 50–58.
- [12] S. Ramesh, S. Rajeswari, S. Maruthamuthu, Corrosion inhibition of copper by new triazole phosphonate derivatives, *Appl. Surf. Sci.* 229 (2004) 214–225.
- [13] N. Chafai, S. Chafaa, K. Benbouguerra, D. Daoud, A. Hellal, M. Mehri, Synthesis, characterization and the inhibition activity of a new α -aminophosphonic derivative on the corrosion of XC48 carbon steel in 0.5 M H₂SO₄: experimental and theoretical studies, *J. Taiwan Inst. Chem. E* 70 (2017) 331–344.
- [14] H. Amar, J. Benzakour, A. Derja, D. Villemain, B. Moreau, T. Braisaz, Piperidin-1-yl-phosphonic acid and (4-phosphono-piperazin-1-yl) phosphonic acid: a new class of iron corrosion inhibitors in sodium chloride 3% media, *Appl. Surf. Sci.* 252 (2006) 6162–6172.
- [15] V.P. Kukhar, H.R. Hudson, *Aminophosphonic and Aminophosphinic Acids*, John Wiley & Sons, Chichester, 2000.
- [16] X.J. Mu, M.Y. Lei, J.P. Zou, W. Zhang, Microwave-assisted solvent-free and catalyst-free Kabachnik–Fields reactions for α -amino phosphonates, *Tetrahedron Lett.* 47 (2006) 1125–1127.
- [17] K. Moedritzer, R.R. Irani, Synthesis and properties of mono- and poly-methylene-diphosphonic acids and esters, *J. Inorg. Nucl. Chem.* 22 (1961) 297–304.
- [18] A. Hellal, S. Chafaa, N. Chafai, L. Touafri, Synthesis, antibacterial screening and DFT studies of series of α -amino-phosphonates derivatives from aminophenols, *J. Mol. Struct.* 1134 (2017) 217–225.
- [19] D. Redmore, Chemistry of phosphorous acid: new routes to phosphonic acids and phosphate esters, *J. Org. Chem.* 43 (1978) 992–996.
- [20] E.K. Fields, The synthesis of esters of substituted amino phosphonic acids, *J. Am. Chem. Soc.* 74 (1952) 1528–1531.
- [21] A. Hellal, S. Chafaa, N. Chafai, Synthesis, characterization and computational studies of three α -amino-phosphonic acids derivatives from Meta, Ortho and Para aminophenol, *J. Mol. Struct.* 1103 (2016) 110–124.
- [22] K. Moedritzer, R.R. Irani, Direct synthesis of α -aminomethylphosphonic acids. Mannich-type reactions with orthophosphorous acid, *J. Org. Chem.* 31 (1966) 1603–1607.
- [23] L. Ouksel, S. Chafaa, R. Bourzami, N. Hamdouni, M. Sebais, N. Chafai, Crystal structure, vibrational, spectral investigation, quantum chemical DFT calculations and thermal behavior of Diethyl [hydroxy (phenyl) methyl] phosphonate, *J. Mol. Struct.* 1144 (2017) 389–395.
- [24] H. Shokry, Molecular dynamics simulation and quantum chemical calculations for the adsorption of some Azo-azomethine derivatives on mild steel, *J. Mol. Struct.* 1060 (2014) 80–87.
- [25] L.O. Olasunkanmi, M.F. Sebona, E.E. Ebenso, Influence of 6-phenyl-3(2H)-pyridazinone and 3-chloro-6-phenylpyridazine on mild steel corrosion in 0.5 M HCl medium: experimental and theoretical studies, *J. Mol. Struct.* 1149 (2017) 549–559.
- [26] M. Messali, H. Lgaz, R. Dassanayake, R. Salghi, S. Jodeh, N. Abidi, O. Hamed, Guar gum as efficient non-toxic inhibitor of carbon steel corrosion in phosphoric acid medium: electrochemical, surface, DFT and MD simulations studies, *J. Mol. Struct.* 1145 (2017) 43–54.
- [27] H.R. Obayes, A.A. Al-Amieri, G.H. Alwan, T.A. Abdullah, A.A.H. Kadhum, A.B. Mohamad, Sulphonamides as corrosion inhibitor: experimental and DFT studies, *J. Mol. Struct.* 1138 (2017) 27–34.
- [28] M.A. Quraishi, R. Sardar, Corrosion inhibition of mild steel in acid solutions by some aromatic oxadiazoles, *Mater. Chem. Phys.* 78 (2002) 425–431.
- [29] H.F. Ma, S.H. Chen, Z.B. Liu, Y.M. Sun, Theoretical elucidation on the inhibition mechanism of pyridine–pyrazole compound: a Hartree Fock study, *J. Mol. Struct.* 774 (2006) 19–22.
- [30] Y.G. Yan, X. Wang, Y. Zhang, P. Wang, X.H. Cao, J. Zhang, Molecular dynamics simulation of corrosive species diffusion in imidazoline inhibitor films with different alkyl chain length, *Corrosion Sci.* 73 (2013) 123–129.
- [31] Z. Tao, S. Zhang, W. Li, B. Hou, Corrosion inhibition of mild steel in acidic solution by oxo-triazole derivatives, *Corrosion Sci.* 51 (2009) 2588–2595.
- [32] M.J. Frisch, G.W. Trucks, H.B. Schlegel, G.E. Scuseria, M.A. Robb, J.R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G.A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H.P. Hratchian, A.F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J.L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J.A. Montgomery Jr., J.E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J.J. Heyd, E. Brothers, K.N. Kudin, V.N. Staroverov, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J.C. Burant, S.S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J.M. Millam, M. Klene, J.E. Knox, J.B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R.E. Stratmann, O. Yazyev, A.J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J.W. Ochterski, R.L. Martin, K. Morokuma, V.G. Zakrzewski, G.A. Voth, P. Salvador, J.J. Dannenberg, S. Dapprich, A.D. Daniels, O. Farkas, J.B. Foresman, J.V. Ortiz, J. Cioslowski, D.J. Fox, Gaussian 09, Revision A.02, Gaussian, Inc., Wallingford, CT, 2009.
- [33] R. Dennington, T.A. Keith, J.M. Millam, GaussView 5.0.8, Semichem Inc., Shawnee Mission, KS, 2009.
- [34] R.G. Parr, W. Yang, *Density Functional Theory of Atoms and Molecules*, Oxford University Press, New York, 1989.
- [35] W. Kohn, L.J. Sham, Quantum density oscillations in an inhomogeneous electron gas, *Phys. Rev.* 137 (1965) 1697–1705.
- [36] M. Arivazhagan, V.P. Subhasini, Quantum chemical studies on structure of 2-amino-5-nitropyrimidine, *Spectrochim. Acta Part A* 91 (2012) 402–410.
- [37] M.S. Masoud, A.E. Ali, M.A. Shaker, G.S. Elsalala, Synthesis, computational, spectroscopic, thermal and antimicrobial activity studies on some metal–urate complexes, *Spectrochim. Acta Part A* 90 (2012) 93–108.
- [38] V.S. Sastri, J.R. Perumareddi, Molecular orbital theoretical studies of some organic corrosion inhibitors, *Corrosion* 53 (1997) 617–629.
- [39] *Materials Studio 7.0*, Accelrys Inc., San Diego, CA, 2013.
- [40] C. Cao, On electrochemical techniques for interface inhibitor research, *Corrosion Sci.* 38 (1996) 2073–2082.
- [41] P. Raja, M. Sethuraman, Atropine sulphate as corrosion inhibitor for mild steel in sulphuric acid medium, *Mater. Lett.* 62 (2008) 1602–1604.
- [42] Y. Tang, X. Yang, W. Yang, R. Wan, Y. Chen, X. Yin, A preliminary investigation of corrosion inhibition of mild steel in 0.5 M H₂SO₄ by 2-amino-5-(n-pyridyl)-1,3,4-thiadiazole: polarization, EIS and molecular dynamics simulations, *Corrosion Sci.* 52 (2010) 1801–1808.
- [43] F. Bentiss, C. Jama, B. Mernari, H. El Attari, L. El Kadi, M. Lebrini, M. Traisnel, M. Lagrenée, Corrosion control of mild steel using 3,5-bis(4-methoxyphenyl)-4-amino-1,2,4-triazole in normal hydrochloric acid medium, *Corrosion Sci.* 51 (2009) 1628–1635.
- [44] N. Labjar, M. Lebrini, F. Bentiss, N.E. Chhib, S. El Hajjaji, C. Jama, Corrosion inhibition of carbon steel and antibacterial properties of aminotris (methyl-nephosic) acid, *Mater. Chem. Phys.* 119 (2010) 330–336.
- [45] F. Bentiss, M. Lebrini, M. Lagrenée, Thermodynamic characterization of metal dissolution and inhibitor adsorption processes in mild steel/2,5-bis(n-thienyl)-1,3,4-thiadiazoles/hydrochloric acid system, *Corrosion Sci.* 47 (2005) 2915–2931.
- [46] M. Moradi, J. Duan, X. Du, Investigation of the effect of 4,5-dichloro-2-n-octyl-4-isothiazolin-3-one inhibition on the corrosion of carbon steel in Bacillus sp. Inoculated artificial seawater, *Corrosion Sci.* 69 (2013) 338–345.
- [47] F. Bentiss, M. Lagrenée, M. Traisnel, J.C. Hornez, The corrosion inhibition of mild steel in acidic media by a new triazole derivative, *Corrosion Sci.* 41 (1999) 789–803.
- [48] O.O. Komet, N.V. Likhanova, M.A.D. Anguilar, E. Arce, H. Dorantes, P.A. Lozada, Synthesis and corrosion inhibition of α -amino acids alkylamides for mild steel in acidic environment, *Mater. Chem. Phys.* 110 (2008) 344–351.
- [49] X. Li, S. Deng, H. Fu, Allyl thiourea as a corrosion inhibitor for cold rolled steel in H₃ PO₄ solution, *Corrosion Sci.* 55 (2012) 280–288.
- [50] S. Şafak, B. Duran, A. Yurt, G. Türkoğlu, Schiff bases as corrosion inhibitor for aluminium in HCl solution, *Corrosion Sci.* 54 (2012) 251–259.

- [51] G. Avci, Inhibitor effect of N,N'-methylenediacrylamide on corrosion behavior of mild steel in 0.5 M HCl, *Mater. Chem. Phys.* 112 (2008) 234–238.
- [52] M.J. Bahrami, S.M.A. Hosseini, P. Pilvar, Experimental and theoretical investigation of organic compounds as inhibitors for mild steel corrosion in sulfuric acid medium, *Corrosion Sci.* 52 (2010) 2793–2803.
- [53] M. Behpour, S.M. Ghoreishi, N. Mohammadi, N. Soltani, M. Salavati-Niasari, Investigation of some Schiff base compounds containing disulfide bond as HCl corrosion inhibitors for mild steel, *Corrosion Sci.* 52 (2010) 4046–4057.
- [54] L. Herrag, B. Hammouti, S. Elkadiri, A. Aouniti, C. Jama, H. Vezin, F. Bentiss, Adsorption properties and inhibition of mild steel corrosion in hydrochloric solution by some newly synthesized diamine derivatives: experimental and theoretical investigations, *Corrosion Sci.* 52 (2010) 3042–3051.
- [55] K.F. Khaled, Studies of iron corrosion inhibition using chemical, electrochemical and computer simulation techniques, *Electrochim. Acta* 55 (2010) 6523–6532.
- [56] D. Zhang, Z. An, Q. Pan, L. Gao, G. Zhou, Comparative study of bis-piperidiniummethyl urea and mono-piperidiniummethyl-ureas volatile corrosion inhibitors for mild steel, *Corrosion Sci.* 48 (2006) 1437–1448.
- [57] R.M. Issa, M.K. Awad, F.M. Atlam, Quantum chemical studies on the inhibition of corrosion of copper surface by substituted uracils, *Appl. Surf. Sci.* 255 (2008) 2433–2441.
- [58] M. Lashkari, M.R. Arshadi, DFT studies of pyridine corrosion inhibitors in electrical double layer: solvent, substrate, and electric field effects, *Chem. Phys.* 299 (2004) 131–137.
- [59] I. Lukovits, E. Kalman, F. Zucchi, Corrosion inhibitors—correlation between electronic structure and efficiency, *Corrosion* 57 (2001) 3–8.
- [60] S.M. Wetterer, D.J. Lavrich, T. Cummings, S.L. Bernasek, G. Scoles, Energetics and kinetics of the physisorption of hydrocarbons on Au (111), *J. Phys. Chem. B* 46 (1998) 9266–9275.
- [61] S. John, J. Joy, M. Prajila, A. Joseph, Electrochemical, quantum chemical and molecular dynamics studies on the interaction of 4-amino-4H,3,5-di(methoxy)-1,2,4-triazole (ATD), BATD, and DBATD on copper metal in 1N H₂SO₄, *Mater. Corros.* 62 (2011) 1031–1041.

الملخص:

قمنا في هذا العمل باصطناع أربعة مركبات جديدة: مشتقين من قواعد شيفف SCHIFF و مشتقي الـ α -أمينو فوسفونية الموافقين لهما. البنية الجزيئية للمركبات المصطنعة في هذا العمل قد تم تمييزها وتصنيفها باستعمال الطرق الطيفية المعنادة (^{31}P NMR, ^{13}C NMR, ^1H NMR, IR, UV-vis). من ناحية أخرى تم إجراء دراسة مقارنة للفعالية المثبطة لتآكل الحديد الصلب XC48 في وسط حمض الكبريت تركيزه 0.5 مولر بوجود وعدم وجود المثبطات المصطنعة، بتطبيق طريقة فقدان الكتلة وطريقة منحنيات الاستقطاب و طريقة الممانعة الكهروكيميائية. النتائج المتحصل عليها بينت أن المركبات المدروسة هي مثبطات فعالة ذات تأثير مختلط، تزداد فعاليتها طرداً مع تركيز المثبط و قد برهننا أن عملية إمتزاز المثبطات على سطح الحديد الصلب يتم وفق إيزوثيرم لونغمير، كما تم أيضاً حساب العوامل الترموديناميكية المميزة لها. لتأكيد النتائج المتحصل عليها، استعملنا مطياف القوة الذرية (AFM) لمراقبة تغير التضاريس السطحية لعينات الحديد الصلب، كما تم باستخدام نظرية الكثافة الوظيفية (DFT) لحساب معاملات الكيمياء الكوانتية. أما التفاعلات بين المثبطات وبين سطح الحديد Fe(100) فقد درست باستعمال المحاكاة الديناميكية الجزيئية. وفي الأخير تمت دراسة الخواص المضادة للتآكل لهذه المركبات باستعمال طريقة DPPH وطريقة قياس قوة إرجاع شوارز الحديد الثلاثي.

كلمات مفتاحية: أمينو فوسفونات، إصطناع، مثبط التآكل، DFT، المحاكاة الديناميكية الجزيئية، مضادات التآكل، DPPH.

Abstract:

In this work we have synthesized four new compounds: two Schiff bases and their correspondent's α -aminophosphonates derivatives. The molecular structures of the synthesized compounds have been determined using the spectroscopic methods UV-Vis, IR, ^1H , ^{13}C and ^{31}P NMR. Moreover, a comparative study of the corrosion inhibitive activity of the synthesized compounds on the carbon steel in 0.5 M H_2SO_4 solution has been performed using weight loss, polarization curves and electrochemical impedance spectroscopy methods. The obtained results indicate that the studied compounds are efficient mixed-type inhibitors and their inhibition efficiencies increased with increasing inhibitors concentrations. The adsorption of the inhibitors molecules on the carbon steel surface follows Langmuir isotherm and their thermodynamic parameters are obtained. The morphologies of the carbon steel surfaces after exposing in electrolytic solutions were examined by atomic force microscopy (AFM). The quantum chemical parameters were calculated employing the density functional method (DFT). The interaction between inhibitor and Fe (100) surface are performed by molecular dynamic simulations. Finally, the antioxidant activities of the synthesized compounds were evaluated using the DPPH and the reducing power of ferric ions methods.

Keywords: α -aminophosphonic; Synthesis; Corrosion inhibition; DFT calculation; Molecular dynamic simulations; Antioxidants; DPPH.

Résumé :

Dans ce travail on a synthétisé quatre nouveaux composés : deux dérivés α -aminophosphonates et deux bases de Schiff correspondantes. Les structures chimiques des molécules synthétisées ont été déterminées par les méthodes spectroscopiques UV-Vis, IR-TF, RMN ^1H , RMN ^{13}C et RMN ^{31}P . En outre, une étude comparative de l'activité inhibitrice des composés synthétisés vis-à-vis de la corrosion de l'acier au carbone XC48 en solution H_2SO_4 0.5M a été effectuée en utilisant les méthodes gravimétriques, courbes de polarisation et la spectroscopie d'impédances électrochimiques. Les résultats obtenus montrent que les composés étudiés sont des inhibiteurs mixtes efficaces et leurs efficacités inhibitrices augmentent avec l'augmentation de la concentration de l'inhibiteur. L'adsorption des inhibiteurs sur la surface de l'acier au carbone suit l'isotherme de Langmuir et les paramètres thermodynamiques ont été calculés. La morphologie des surfaces de l'acier au carbone après exposition dans les solutions électrolytiques ont été examinées par microscope à force atomique (AFM). Les paramètres de la chimie quantique ont été calculés pour les molécules étudiées en utilisant la théorie de la densité fonctionnelle (DFT). Les interactions entre les inhibiteurs et la surface du Fe(100) ont été déterminées par les simulations de la dynamique moléculaire. Enfin, l'étude de l'activité antioxydante de ces composés a été effectuée en utilisant la méthode DPPH et la méthode de mesure du pouvoir réducteur du fer ferrique (FRAP).

Mots clés : α -aminophosphonates ; Synthèse ; Inhibition de corrosion ; Calculs DFT ; Simulation de dynamique moléculaire ; Antioxydants ; DPPH.