

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

République algérienne démocratique et populaire

Ministère de l'enseignement supérieur et de la recherche scientifique



UNIVERSITÉ FERHAT ABBAS- SÉTIF-1

FACULTÉ DE TECHNOLOGIE

THESE

Présentée au Département de Génie des Procédés

Pour l'obtention du diplôme de

DOCTORAT

Domaine : Sciences et Technologie

Filière : Génie des Procédés

Option : **ELECTROCHIMIE DES MATERIAUX**

Par

M^{me} DJENANE MERIEM

THÈME

**Élaboration et étude expérimentale et théorique des propriétés
inhibitrices de corrosion de nouveaux dérivés d'éthyle hydrogène
[(méthoxyphényl) (méthylamino) méthyl] phosphonates**

Soutenue le : 11/03/2020

Devant le Jury composé de :

| | | | |
|--------------|------------------|------------|----------------------|
| Président | NESSARK Belkacem | Professeur | U. F. ABBAS. SETIF-1 |
| Rapporteur | CHAFAA Salah | Professeur | U. F. ABBAS. SETIF-1 |
| Examineur | MAKHOULFI Laid | Professeur | U. A. MIRA- BEJAIA |
| Examinatrice | HARKAT Hassina | Professeur | U. M. B. BATNA- 2 |
| Examinatrice | MAOUCHE Naima | MCA | U. F. ABBAS. SETIF-1 |
| Invité | CHAFAI Nadjib | MCA | U. F. ABBAS. SETIF-1 |

Je dédie mes résultats de recherche académique

*À la mémoire de mon cher père
À ma chère mère
À mon mari et mon fils Mahrez
À mes frères
À toute ma famille
À tous mes collègues et amis.*

.....Meriem DJENANE.....

Remerciements

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

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

Je tiens à exprimer ma profonde gratitude à mon encadreur et directeur de laboratoire Mr. CHAFAA Salah, pour m'avoir permis de réaliser ces travaux et pour la confiance qu'il m'a accordé. Je le remercie pour ses conseils, remarques, et tout le temps qu'il m'a consacré tout au long de ma thèse et de ma rédaction de ce mémoire. Sa disponibilité et sa rigueur scientifique, ont fortement contribué à la réalisation de ce travail.

J'adresse mes sincères remerciements au Pr. B. NESSARK, U. F. A. SETIF-1 pour avoir accepté de présider le jury de ma thèse.

J'exprime également mes remerciements, mon respect et ma gratitude aux membres du jury : le Pr. L.MAKHLOUFI, U. A. MIRA- BEJAJA, le Pr. H.HARKAT, U. M. B. BATNA- 2, madame N. MAOUCHE, MCA, U. F. A. SETIF-1 et monsieur N. CHAFAI, MCA, U. F. A. SETIF-1 pour avoir accepté de lire, de critiquer et de juger ce manuscrit et d'avoir apporté leurs orientations et points de vue sur mon travail.

J'adresse mes remerciements particuliers à messieurs Nadjib CHAFAI et Abdelkader HELAL pour leurs précieux conseils.

Je tiens à remercier les ingénieurs de laboratoire LEMMC : mesdames Fouzia BOUDJEMAA et Souad RECHIDI.

Je remercie chaleureusement ma petite famille du laboratoire : Mouna Mehri, Khalissa Benbouguerra, Nabila Souri, Hanane Hamani, Wahiba Moumeni, Rachida Kerfour,, Louiza Ouksel , Hakima Ayet Youssef, Khaoula Douadi, Samia Zaout, Samia Mammeri, Rebiha Daamiche, Sihem Kitouni, Noudjoud Haous, Mouna Elkoli, Tlidjane Hamida.

Enfin, je souhaite exprimer ma reconnaissance et mes remerciements à ma famille et particulièrement à ma mère, mon mari et mon fils et à toutes les personnes qui m'ont soutenu et participé de près ou de loin, directement ou indirectement, à la réalisation de ce travail.

SOMMAIRE

| | |
|------------------------------------|----------|
| Sommaire..... | I |
| Liste des figures..... | VII |
| Liste des tableaux | XII |
| Liste des abréviations | XIV |
| Introduction générale | 1 |

Chapitre I : Rappels bibliographiques

| | |
|--|----|
| I.1. Evolution d'exploitation du phosphore | 7 |
| I.2. Les composés organophosphorés | 9 |
| I.3. Les phosphonates..... | 10 |
| I.3.1. Evolution des phosphonates..... | 10 |
| I.3.2. Classification des phosphonates | 11 |
| I.3.2.1. Les -aminophosphonates | 11 |
| I.3.2.2. Les bisphosphonates | 12 |
| I.3.2.3. Les nucléosides phosphonates | 12 |
| I.3.2.4. Les -Hydroxyphosphonates | 12 |
| I.3.2.5. Les alkyles-phosphonates et les aryles-phosphonates | 13 |
| I.3.2.6. Les polyphosphonates..... | 13 |
| I.3.3. Synthèse des phosphonates | 13 |
| I.3.3.1. Réaction de Michaelis-Arbuzov | 14 |
| I.3.3.2. Réactions d'Abramov et Pudovik..... | 14 |
| I.3.3.3. Réaction de Kabachnik-Fields | 15 |
| I.3.4. Synthèse des -aminophosphonates..... | 16 |
| I.3.5. Applications des phosphonates | 21 |
| I.3.5.1. La lutte contre la corrosion | 21 |
| I.3.5.2. Domaines de la médecine et de la biologie..... | 27 |
| I.3.5.3. Domaines d'agriculture..... | 29 |
| I.3.5.4. Domaines industriels..... | 30 |
| I.4. Notions de bases de la corrosion et des inhibiteurs | 30 |
| I.4.1. Définition d'un inhibiteur de corrosion | 31 |
| I.4.1.1. Fonctions essentielles d'un inhibiteur de corrosion..... | 31 |
| I.4.1.2. Utilisations industrielles courantes des inhibiteurs..... | 32 |
| I.4.1.3. Classement des inhibiteurs..... | 32 |
| I.4.1.3.1. Classement selon la nature de l'inhibiteur..... | 32 |

| | |
|--|----|
| I.4.1.3.1.1. Les inhibiteurs organiques | 32 |
| I.4.1.3.1.2. Les inhibiteurs minéraux | 33 |
| I.4.1.3.2. Classement selon le mécanisme d'action électrochimique..... | 34 |
| I.4.1.3.3. Classement selon le mécanisme d'action inter faciale | 34 |
| I.4.1.3.3.1. Les inhibiteurs d'adsorption | 34 |
| I.4.1.3.3.2. Les inhibiteurs de passivation..... | 34 |
| I.4.1.4. Type d'adsorption | 34 |
| I.4.1.4.1. L'adsorption physique (la physisorption)..... | 35 |
| I.4.1.4.2. L'adsorption chimique (chimisorption)..... | 35 |
| Références bibliographiques..... | 36 |

Chapitre II : Analyses et méthodes expérimentales

| | |
|--|----|
| II.1. Introduction..... | 45 |
| II.2. Techniques expérimentales utilisées pour la synthèse..... | 45 |
| II.2.1. Réactifs et solvant..... | 45 |
| II.2.1.1. Solvants utilisés..... | 45 |
| II.2.1.2. Réactifs utilisés | 45 |
| II.2.2. Mesure du Points de fusion | 46 |
| II.2.3. Spectrophotométrie UV-Vis | 46 |
| II.2.4. Spectroscopie infrarouge IR | 46 |
| II.2.5. La Spectroscopie de la Résonance Magnétique Nucléaire (RMN) | 47 |
| II.2.6. Analyse élémentaire | 47 |
| II.2.7. Spectroscopie de masse (MS)..... | 47 |
| II.3. Techniques expérimentales utilisées pour l'étude de la corrosion..... | 48 |
| II.3.1. Matériels et produits | 48 |
| II.3.1.1. Composition chimique de l'échantillon de l'acier étudié..... | 48 |
| II.3.1.2. Solutions électrolytiques | 48 |
| II.3.1.3. Préparation des échantillons pour les essais gravimétriques..... | 48 |
| II.3.1.4. Préparation de l'électrode de travail pour analyse électrochimique | 48 |
| II.3.2. Techniques expérimentales..... | 49 |
| II.3.2.1. La gravimétrie ou la perte de masse..... | 49 |
| II.3.2.2. Techniques électrochimiques | 50 |
| II.3.2.2.1. Montage adopté pour les mesures électrochimiques..... | 50 |
| II.3.2.2.2. Les courbes de polarisation, principe et mode opératoire | 50 |
| II.3.2.2.3. Spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) | 52 |

| | |
|---|----|
| II.3.2.2.3.1. Principe et mode opératoire | 52 |
| II.3.2.2.3.2. Utilisation de schémas électriques équivalents..... | 54 |
| II.3.2.2.3.3. Réaction faradique (transfert de charges pure)..... | 54 |
| II.3.2.3. Méthodes appliquées pour l'analyse de la surface | 55 |
| II.3.2.3.1. Microscopie électronique à balayage (MEB)..... | 55 |
| II.3.2.3.2. Microscopie à force atomique (AFM)..... | 56 |
| II.4. Étude théorique | 56 |
| II.4.1. Calculs de chimie quantiques | 56 |
| II.4.2. La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)..... | 56 |
| II.4.3. Simulation de la dynamique moléculaire | 57 |
| Références bibliographiques..... | 59 |

Chapitre III : Synthèse et caractérisation

| | |
|--|----|
| III.1.Synthèse des composés ciblées..... | 61 |
| III.1.1. Synthèse du composé 1 | 61 |
| III.1.2. Synthèse du composé 2 | 62 |
| III.2. Caractérisation des produits synthétisés | 63 |
| III.2.1. Chromatographie sur couche mince CCM | 64 |
| III.2.2. Aspects généraux des molécules synthétisées | 64 |
| III.2.3. Point de fusion..... | 65 |
| III.2.4. Solubilités des produits..... | 65 |
| III.2.5. Spectrophotométrie UV-Vis | 66 |
| III.2.6. Spectroscopie infrarouge (IR) | 68 |
| • Pic IR caractéristique de la molécule 2-EHMAP..... | 70 |
| • Pic IR caractéristique de la molécule 3-EHMAP..... | 71 |
| III.2.7. Spectroscopie de Résonance Magnétique Nucléaire (RMN) | 71 |
| III.2.7.1. Caractérisation de la molécule 2-EHMAP par RMN | 72 |
| • RMN ¹ H de la molécule 2-EHMAP..... | 72 |
| • RMN ¹³ C de la molécule 2-EHMAP | 72 |
| • RMN ³¹ P de la molécule 2-EHMAP..... | 73 |
| III.2.7.2. Caractérisation de la molécule 3-EHMAP par RMN | 74 |
| • RMN ¹ H de la molécule 3-EHMAP | 74 |
| • RMN ¹³ C de la molécule 3-EHMAP | 75 |
| • RMN ³¹ P de la molécule 3-EHMAP..... | 76 |
| III.2.8. Analyse élémentaire | 77 |

| | |
|--|-----|
| III.2.9. Spectroscopie de masse (SM)..... | 78 |
| III.3. Conclusion | 79 |
| Références bibliographiques..... | 81 |
| Chapitre IV : Etude expérimentale et théorique de l'activité inhibitrice de corrosion des acides -aminophosphoniques synthétisés 2-EHMAP et 3-EHMAP | |
| IV.1. Partie 1 : Etude expérimentale | 83 |
| IV.1.1. Etude gravimétrique (perte de masse)..... | 83 |
| IV.1.2. Etude électrochimique de l'efficacité inhibitrice de corrosion des molécules 2-EHMAP et 3-EHMAP..... | 85 |
| IV.1.2.1. Les courbes de polarisation potentiodynamique: | 86 |
| IV.1.2.2. La spectroscopie d'impédance électrochimique : | 90 |
| IV.1.3. Isotherme d'adsorption et paramètres thermodynamiques: | 98 |
| IV.1.4. Méthodes d'analyse de surface : | 100 |
| IV.1.4.1. Microscope électronique à balayage (MEB) : | 100 |
| IV.1.4.2. Microscopie à force atomique (AFM):..... | 101 |
| IV.1.5. Comparaison entre les inhibiteurs élaborés à base de phosphonates étudiés dans ce travail et ceux étudiés antérieurement | 103 |
| IV.2. Partie 2 : Calculs Quantiques et Simulations de Dynamique Moléculaire SDM..... | 107 |
| IV. 2.1. Calculs quantiques | 107 |
| IV. 2.1.1. Paramètres de la chimie quantique des inhibiteurs étudiés : | 107 |
| IV. 2.1.2. Les structures géométriques optimisées : | 107 |
| IV. 2.1.3. Les orbitales moléculaires frontières HOMO et LUMO et le gap énergétique (E_{gap}) : | 108 |
| IV.2.1.4. Le moment dipolaire (μ) : | 112 |
| IV. 2.1.5. La dureté () et la mollesse () | 112 |
| IV. 2.1.6. Energie d'ionisation (I) : | 113 |
| IV. 2.1.7. L'électronégativité absolue () et la fraction d'électrons transférés (N) : | 114 |
| IV. 2.1.8. Potentiel électrostatique moléculaire (MEP)..... | 116 |
| IV. 2.1.9. Les charges atomiques de Mulliken : | 117 |
| IV. 2.1.10. Les indices de Fukui:..... | 119 |
| IV. 2.2. Les simulations de dynamique moléculaire: | 120 |
| IV.3. Conclusion | 123 |

Références bibliographiques..... 124

Conclusion générale..... 130

LISTE DES FIGURES

CHAPITRE I

| | |
|--|----|
| Figure I.1: Allotropies de phosphore..... | 8 |
| Figure I.2: Nomenclature des composés du phosphore tri-substitués..... | 9 |
| Figure I.3: Nomenclature des composés du phosphore tétrasubstitués..... | 9 |
| Figure I.4: Comparaison phosphate- phosphonate..... | 10 |
| Figure I.5: Réaction d'Alexander Erminingeldovich Arbuzov..... | 11 |
| Figure I.6: Structure des : (a) α -aminophosphonates, (b) acides α -aminophosphoniques, (c) acides aminé..... | 11 |
| Figure I.7: Structure chimique des bisphosphonates..... | 12 |
| Figure I.8: La différence entre la structure des nucléosides phosphonates (a) et nucléosides naturels (b)..... | 12 |
| Figure I.9: Structure chimique des composés: (a) α -Hydroxyphosphonates (b) acides α -Hydroxyphosphoniques..... | 13 |
| Figure I.10: Structure chimique des alkyles-phosphonates et des aryles phosphonates, (a) ester phosphonique et (b) acide phosphonique..... | 13 |
| Figure I.11: Structure chimique des polyphosphonates (R1 : Alkylène, arylène ; R, R2 : H, Alkyle, Aryle)..... | 13 |
| Figure I.12: Réaction de Michaelis–Arbuzov..... | 14 |
| Figure I.13: Mécanisme réactionnel de la réaction de Michaelis–Arbuzov..... | 14 |
| Figure I.14: Les réactions d'Abramov et Pudovik..... | 15 |
| Figure I.15: Mécanisme réactionnel de la réaction d'Abramov et Pudovik..... | 15 |
| Figure I.16: Réaction de Kabachnik-Fields..... | 16 |
| Figure I.17: Mécanisme réactionnel de la réaction de Kabachnik-Fields..... | 16 |
| Figure I.18: Réaction de préparation des acides α -aminométhylphosphoniques d'après Moedritzer-Irani..... | 17 |
| Figure I.19: Synthèse des acides α -aminophosphoniques d'après Derek Redmore..... | 17 |
| Figure I.20: Réaction de synthèse des α -aminophosphonates et bis α - aminophosphonates en présence de FeCl ₃ d'après Rezaei. Z et al..... | 18 |
| Figure I. 21: Réaction de synthèse des α -aminophosphonates en présence de l'acide tartrique utilisé par N. Gangwar et V. K. Kasana..... | 18 |

| | |
|--|----|
| Figure I.22: Réaction de synthèse des acides α -aminophosphoniques à base d'aminophénols, utilisée par A. Hellal et al | 19 |
| Figure I.23: Stratégie de synthèse des esters α -aminophosphonates en présence des acides naturels comme catalyseurs, proposée par A. Hellal et al | 19 |
| Figure I.24: Procédure de synthèse d'un acide 4-(2-{{[éthoxy(hydroxy) phosphonyl] | 20 |
| Figure I.25: Procédure de synthèse d'un acide α -aminophosphoniques à base d'un aminophényl, appliquée par K. Benbouguerra et al | 20 |
| Figure I.26: Procédure de synthèse d'une série d'acides α -aminophosphoniques, appliquée par M. Mehri et al | 21 |
| Figure I.27: Structure chimique de l'inhibiteur (a) APP (b) APPP..... | 21 |
| Figure I.28: La structure chimique de l'inhibiteur VATP et AATP | 22 |
| Figure I.29: La structure chimique de l'inhibiteur ATMP | 22 |
| Figure I.30: La structure chimique de l'inhibiteur HMDTMP..... | 22 |
| Figure I.31: Structure moléculaire de l'inhibiteur IDMPA..... | 23 |
| Figure I.32: Structure moléculaire de l'inhibiteur DMMP et DPMP..... | 23 |
| Figure I.33: Structure moléculaire de l'inhibiteur : Acide méthylènebis (2-hydroxy-5, 1, 3-phenylène)bisméthylène tétraphosphonique | 23 |
| Figure I.34: Les structures moléculaires des inhibiteurs aryles ,sulfonamidométhylphosphonate..... | 24 |
| Figure I.35: Structure de l'acide 2-chloroéthylphosphonique (2-CLEPA)..... | 24 |
| Figure I.36: Structure de l'acide 4-(2-{{[éthoxy (hydroxy) phosphonyle] (3-nitrophényl) méthyle} hydrazinyl) benzoïque AEHPNMHB | 24 |
| Figure I.37: Structure de l'acide phénylphosphonique | 25 |
| Figure I.38: Structure de l'ester diethyl ((4-(diméthylamino) phényl) (phénylamino) méthyle)phosphonate (a-APD)..... | 25 |
| Figure I.39: Structures chimiques des acides APCI-1, APCI-2, APCI-3..... | 26 |
| Figure I.40: Structure chimique de l'acide dihydroxy benzyle phosphonique | 26 |
| Figure I.41: Structures chimiques de Diester [hydroxy (phényl) méthyl] phosphonate ester (DHPMP) et de l' [hydroxy (phényl) méthyle] phosphonate (HPMPA)..... | 26 |
| Figure I.42: Structures de certains exemples des médicaments à base des phosphonates utilisés dans le traitement du cancer des os | 28 |
| Figure I.43: Nucléosidiques phosphonates : | 28 |
| Figure I.44: Exemples de médicaments acides phosphoniques utilisés comme antibiotiques | 29 |

| | |
|--|----|
| Figure I.45: Structure des composés phosphonates utilisés dans l'agriculture | 29 |
| Figure I.46: Représentation schématique des modes d'adsorption des molécules organiques inhibitrices sur une surface métallique | 33 |

CHAPITRE II

| | |
|---|----|
| Figure II.1: Détermination des paramètres électrochimiques à partir des droites de Tafel | 51 |
| Figure II.2: Principe d'une mesure d'impédance électrochimique | 53 |
| Figure II. 3: Représentation schématique d'un diagramme d'impédance de Nyquist | 53 |
| Figure II.4: Représentation simplifiée d'une interface électrochimique pour une réaction avec transfert de charge sans diffusion et diagramme d'impédance correspondant..... | 55 |

CHAPITRE III

| | |
|---|----|
| Figure III.1: Séquence réactionnelle de la synthèse du composé 1 | 62 |
| Figure III.2: Séquence réactionnelle de la synthèse du composé 2 | 62 |
| Figure III.3: Mécanisme réactionnel proposé pour la synthèse des composés : 2-EHMAP et 3-EHMAP | 63 |
| Figure III.5: les spectres UV-Vis caractéristiques des réactifs, Méthylamine (MA) 2-méthoxybenzaldéhyde (2-MBA) et 3-méthoxybenzaldéhyde (3-MBA), diéthylphosphite (DEF) et ceux des molécules synthétisées 2-EHMAP et 3-EHMAP | 68 |
| Figure III.7: Spectres IR caractéristiques des produits de départs MA, 2-MBA et 3-MBA | 69 |
| Figure III.8: Spectres IR caractéristiques des produits synthétisés 2-EHMAP et 3-EHMAP | 70 |
| Figure III. 9: Spectre RMN 1H caractéristique de la molécule 2-EHMAP..... | 72 |
| Figure III.10: Spectre RMN 13C caractéristique de la molécule 2-EHMAP | 73 |
| Figure III.11: Spectre RMN 31P caractéristique de la molécule 2-EHMAP | 74 |
| Figure III.12: Spectre RMN 1H caractéristique de la molécule 3-EHMAP..... | 75 |
| Figure III.13: Spectre RMN 13C caractéristique de la molécule 3-EHMAP | 76 |
| Figure III.14: Spectre RMN 31P caractéristique de la molécule 3-EHMAP | 77 |
| Figure III.15: Spectre de masse de la molécule 2-EHMAP..... | 79 |

CHAPITRE IV

Partie 1

| | |
|--|----|
| Figure IV.1.1: Evolution de la vitesse de corrosion en fonction de la concentration de l'inhibiteur 2-EHMAP, (a) milieu HCl 1 mol. L ⁻¹ , (b) milieu H ₂ SO ₄ 0.5 mol. L ⁻¹ | 84 |
| Figure IV.1.2: Evolution de la vitesse de corrosion en fonction de la concentration de l'inhibiteur 3-EHMAP, (a) milieu HCl 1 mol. L ⁻¹ , (b) milieu H ₂ SO ₄ 0.5 mol. L ⁻¹ | 85 |

| | |
|---|-----|
| Figure IV.1.3: Courbes de polarisation de l'acier XC38 enregistrés en absence et en présence de différentes concentrations de 2-EHMAP en milieu : (a) HCl 1 mol. L ⁻¹ , (b) H ₂ SO ₄ 0.5 mol. L ⁻¹ et à température ambiante | 86 |
| Figure IV.1.4: courbes de polarisation de l'acier XC38 en absence et en présence de différentes concentrations de 3-EHMAP en milieu : (a) HCl 1 mol. L ⁻¹ , (b) H ₂ SO ₄ 0.5 mol. L ⁻¹ et à température ambiante. | 87 |
| Figure IV.1.5 : Diagrammes de Nyquist de l'acier XC38 enregistrés en absence et en présence de différentes concentrations de 2-EHMAP en milieu : (a) HCl 1 mol. L ⁻¹ , (b) H ₂ SO ₄ 0.5 mol. L ⁻¹ et à température ambiante | 91 |
| Figure IV.1.6 : Diagrammes de Nyquist de l'acier XC38 enregistrés en absence et en présence de différentes concentrations de 3-EHMAP en milieu : (a) HCl 1 mol. L ⁻¹ , (b) H ₂ SO ₄ 0.5 mol. L ⁻¹ et à température ambiante. | 92 |
| Figure IV.1.7: Circuit équivalent compatible avec les données de l'impédance expérimentale des inhibiteurs étudiés..... | 95 |
| Figure IV.1. 8: Variation de l'efficacité inhibitrice de 2-EHMAP en fonction de sa concentration dans HCl 1 mol. L ⁻¹ et H ₂ SO ₄ 0.5 mol. L ⁻¹ obtenu par les trois méthodes d'étude. | 96 |
| Figure IV.1.9: Variation de l'efficacité inhibitrice de 3-EHMAP en fonction de sa concentration dans HCl 1 mol. L ⁻¹ et H ₂ SO ₄ 0.5 mol. L ⁻¹ obtenu par les trois méthodes d'étude. | 97 |
| Figure IV.1.10 : Isotherme d'adsorption de Langmuir des inhibiteurs: 2-EHMAP et..... | 99 |
| Figure IV.1. 11. (a) et (b) : Images MEB de la surface d'acier XC38 après 24 heures d'immersion dans la solution HCl 1mol.L ⁻¹ (a) en absence et (b) en présence de l'inhibiteur 2-EHMAP à C = 10 ⁻³ mol.L ⁻¹ | 101 |
| Figure IV.1.12. (c) et (d): Images MEB de la surface d'acier XC38 après 24 heures d'immersion dans la solution H ₂ SO ₄ 0.5 mol. L ⁻¹ (a) en absence et (b) en présence de l'inhibiteur 2-EHMAP à C = 10 ⁻³ mol. L ⁻¹ | 101 |
| Figure IV.1.13. (c) e (d): Images AFM de la surface d'acier XC38 après 24 heures d'immersion dans la solution H ₂ SO ₄ 0.5 mol .L ⁻¹ (c) en absence et (d) en présence de l'inhibiteur 3-EHMAP à C = 10 ⁻³ mol.L ⁻¹ | 103 |

Partie 2

| | |
|--|-----|
| Figure IV.2.1.a: Structure moléculaire optimisée de l'inhibiteur (2-EHMAP): Acide éthylhydrogène [(2-méthoxyphényl) (méthylamino) méthyle] phosphonate..... | 107 |
|--|-----|

| | |
|--|-----|
| Figure IV.2.1.b: Structure moléculaire optimisée de l'inhibiteur (3-EHMAP): Acide éthylhydrogène [(3-méthoxyphényl) (méthylamino) méthyle] phosphonate..... | 108 |
| Figure IV.2.2.a : Orbitales moléculaires HOMO et LUMO de l'inhibiteur 2- EHMAP | 110 |
| Figure IV.2.2.b: Orbitales moléculaires HOMO et LUMO de l'inhibiteur 3- EHMAP..... | 111 |
| Figure IV.2.3.a: Potentiel électrostatique moléculaire (PEM) de l'inhibiteur 2- EHMAP... | 116 |
| Figure IV.2.3.b: Potentiel électrostatique moléculaire (PEM) de l'inhibiteur 3- EHMAP | 117 |
| Figure IV.2.4.a: La configuration d'équilibre d'adsorption des molécules inhibitrices sur la surface Fe (110) : (a) 2-EHMAP, à gauche vue de dessus et à droite vue de profil.... | 121 |
| Figure IV.2.4.b: La configuration d'équilibre d'adsorption des molécules inhibitrices sur la surface Fe (110) : (b) 3-EHMAP, à gauche vue de dessus et à droite vue de profil ... | 122 |

LISTE DES TABLEAUX

CHAPITRE II

Tableau II.1:Caractères physicochimiques principaux des réactifs utilisés..... 45

CHAPITRE III

Tableau III.1: rapports frontaux des molécules synthétisées : 2-EHMAP et 3-EHMAP .. 64

Tableau III.2: principaux paramètres caractéristiques des molécules synthétisées : 2-EHMAP et 3-EHMAP 65

Tableau III.3: Points de fusion des composés synthétisés..... 65

Tableau III.4: résultats des tests de solubilité des molécules synthétisées dans les solvants usuels S : soluble IS : insoluble..... 66

Tableau III.5: Composition centésimale des éléments constituant les molécules synthétisées 78

CHAPITRE VI

Partie 1

Tableau IV. 1.1: Les paramètres de corrosion caractéristiques de 2-EHMAP en milieu HCl 1 mol. L⁻¹ et en milieu H₂SO₄ 0.5 mol. L⁻¹ déterminés par la gravimétrie à différentes concentrations d'inhibiteurs et à température ambiante.83

Tableau IV.1. 2: Les paramètres de corrosion caractéristiques de 3-EHMAP en milieu HCl 1 mol. L⁻¹ en milieu H₂SO₄ 0.5 mol. L⁻¹ déterminés par la gravimétrie à différentes concentrations d'inhibiteurs et à température ambiante 84

Tableau IV 1.3 : Paramètres électrochimiques de la corrosion de l'acier XC38 déterminés des courbes de polarisation, enregistrés à différentes concentrations de 2-EHMAP en milieux: HCl 1 mol. L⁻¹ et H₂SO₄ 0.5 mol. L⁻¹ et à température ambiante. 89

Tableau IV.1.4: Paramètres électrochimiques de la corrosion de l'acier XC38 déterminés des courbes de polarisation, enregistrés à différentes concentrations de 3-EHMAP en milieux : HCl 1 mol. L⁻¹ et H₂SO₄ 0.5 mol. L⁻¹ et à température ambiante. 89

Tableau IV.1.5: Paramètres électrochimiques déterminés des diagrammes d'impédances, enregistrés en absence et en présence de différentes concentrations de 2-EHMAP en milieux: HCl 1 mol. L⁻¹ et H₂SO₄ 0.5 mol. L⁻¹ à température ambiante. 94

Tableau IV.1.6 : Paramètres électrochimiques déterminés des diagrammes d'impédances, enregistrés en absence et en présence de différentes concentrations de 3-EHMAP en milieux: HCl 1 mol. L⁻¹ et H₂SO₄ 0.5 mol. L⁻¹ à température ambiante. 94

Tableau IV.1.7: Paramètres thermodynamiques des inhibiteurs 2-EHMAP et 3-EHMAP en milieu HCl 1mol.L⁻¹ et H₂SO₄ 0.5mol.L⁻¹. 100

Tableau IV.1.8 : Comparaison de l'efficacité inhibitrice de la corrosion d'une série de dérivés de phosphonates étudiés..... 104

Partie 2

Tableau IV.2.1: Valeurs des énergies EHOMO, ELUMO et E GAP, calculées pour 2-EHMAP et 3-EHMAP en phase gazeuse et en phase aqueuse..... 109

Tableau IV.2.2: Valeurs du moment dipolaire (μ), calculées pour 2-EHMAP et 3-EHMAP en phase gazeuse et en phase aqueuse 112

Tableau IV.2.3: Valeurs de la dureté (η) et de la mollesse (σ), calculées pour 2-EHMAP et 3-EHMAP en phase gazeuse et en phase aqueuse..... 113

Tableau IV.2.4: Valeurs de l'énergie d'ionisation (I), calculées pour 2-EHMAP et 3-EHMAP en phase gazeuse et en phase aqueuse. 114

Tableau IV.2.5: Valeurs du potentiel d'ionisation (I), d'affinité électronique (A), de l'électronégativité (χ) et de la fraction d'électrons transférés (N) calculées pour 2-EHMAP et 3-EHMAP en phase gazeuse et en phase aqueuse..... 115

Tableau IV.2.6: Charges atomiques de Mulliken des molécules : 2-EHMAP et 3-EHMAP. 118

Tableau IV.2.7: Les indices de Fukui calculés pour 2-EHMAP et 3-EHMAP. 120

Tableau IV.2.8: Les énergies d'interaction et de liaison calculées entre les inhibiteurs étudiés et la surface de Fe (110) en (Kj / mol). 122

Liste des abréviations

2-EHMAP: Acide l'Ethylhydrogène [(2-méthoxyphényl) (méthylamino) méthyle] phosphonate.

3-EHMAP: Acide l'Ethylhydrogène [(3-méthoxyphényl) (méthylamino) méthyle] phosphonate.

2-MBA : 2- méthoxybenzaldéhyde.

3-MBA: 3- méthoxybenzaldéhyde.

A : absorbance.

A: affinité électronique.

Å : ångström.

AcOEt : acétate d'éthyle.

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.

ATR: Réflectance totale atténuée

B3LY P: Becke Three Paramaters Lee-Yang-Parr.

C: Concentration.

CCM: chromatographie sur couche mince.

C_{dl} : Capacité de la double couche.

CE : Contre électrode.

d: Doublet .

d : L'épaisseur du dépôt.

DEF: Diéthylphosphite.

DFT: Density Functional Theory.

E_{corr} : Potentiel de corrosion.

ECS : Electrode au calomel saturé.

EIS: Spectroscopie de l'impédance électrochimique.

ET : électrode de travail.

e v : électron volt.

E_t : Ethyle.

EtOH: Ethanol.

E_{HOMO} : Energy of the Highest Occupied Molecular Orbital.

E_{LUMO}: Energy of the Lowest Occupied Molecular Orbital.

f: fréquence .

FTIR: Infra Rouge à Transformé de Fourier

g : Grammes.

h : heure.

I : énergie d'ionisation.

I_{corr} : densité du courant de corrosion.

IUPAC : Union internationale de chimie pure et appliquée.

K : kelvin.

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

KHz: kilo Hertz.

l : litre

Ln : logarithme népérien.

M : Molaire.

MA: Méthylamine

MEB : Microscopie électronique à balayage.

MeOD : Méthanol deutéré.

MeOH : Méthanol.

MEP : Potentiel électrostatique moléculaire.

MHz : méga Hertz.

mHz : Milli Hertz.

nm : Nanomètre.

PEM: Potentiel électrostatique moléculaire.

ppm : Partie par million.

R: constant des gaz parfaits.

R² : Coefficient de corrélation moyen.

R_f: Rapport frontal.

RMN : Résonance magnétique nucléaire.

R_p : Résistance de polarisation.

R_s : résistance de la solution.

R_t : résistance de transfert de charge.

s : singulier.

S : surface.

SDM: simulations de la dynamique moléculaire.

SIE: la spectroscopie d'impédance électrochimique.

SM : Spectroscopie de masse.

t : Temps d'immersion.

t : Triplet.

THF: Tétrahydrofurane.

TMS : Tétraméthylsilane.

UV-vis : Ultraviolet visible.

V: Volume.

W : La masse.

: Alpha.

°C: Degré Celsius.

% : Pourcentage.

: Longueur d'onde.

λ_{\max} : Longueur d'onde maximale.

: Coefficient d'extinction molaire.

ϵ : Permittivité du milieu.

: Constante diélectrique.

: Déplacement chimique.

W : La perte de masse.

G_{ads}^0 : Energie libre d'adsorption

n : Efficacité de l'inhibiteur.

: Le taux de recouvrement.

μ : Moment dipolaire.

: Dureté globale.

: mollesse globale.

: Electronégativité absolue.

: Indice global d'électrophilicité.

N : Fraction d'électrons transférés.

Introduction

Générale

INTRODUCTION GENERALE

La synthèse et la préparation de nouveaux inhibiteurs de corrosion efficaces sont les solutions les plus importantes disponibles pour améliorer la viabilité économique des établissements industriels et réduire les différents facteurs de la pollution de l'environnement [1-4].

Les composés organophosphorés et leurs dérivés phosphonates sont en particulier, parmi les meilleurs inhibiteurs utilisés pour la lutte contre la corrosion [5-7] et la protection des unités industrielles, en particulier les installations pétrolières [8,9]. Ces composés tirent leur importance de leurs multiples fonctions, en fait le lien C-P rend le groupe phosphonique flexible, ce qui favorise son comportement d'agent chélateur capable de former des complexes stables avec la plupart des métaux [10,11], y compris les complexes de lanthanides [12-14] et d'actinides [15-17] qui sont largement utilisés dans l'industrie de l'imagerie médicale [18-20]. La grande affinité chélatante du groupe phosphonates, élargit de manière significative leurs champs d'applications pour couvrir le traitement de l'eau [21] et la protection de l'environnement [22,23].

En outre, il a été confirmé que le groupe $PO(OR)_2$ a une excellente activité pharmaceutique et il est effectivement impliqué dans la préparation de médicaments efficaces pour la lutte contre les maladies mortelles comme les différents types des tumeurs et du SIDA [24-26].

Les acides α -aminophosphoniques en particulier, sont considérés comme une catégorie importante de dérivés phosphonates en raison de leurs applications multiples, leur synthèse a fait l'objet de nombreuses études et recherches. Plusieurs voies et procédures d'accès aux α -aminophosphonates et aux acides α -aminophosphoniques ont été développés afin de faciliter leurs préparations et d'améliorer leurs rendements de synthèse [27-32].

Dans ce contexte, nous nous sommes intéressés dans ce travail à la synthèse de deux nouveaux produits dérivés d'acides α -aminophosphonates, et à l'étude de leur effet inhibiteur de corrosion sur l'acier XC38 en deux milieux agressifs: l'acide hydrochlorique 1 mol. L⁻¹ et l'acide sulfurique 0.5 mol. L⁻¹.

Le manuscrit est organisé en quatre chapitres, une introduction et une conclusion générale.

Le chapitre I est consacré à une mise au point bibliographique détaillée sur ; les phosphonates et les -aminophosphonates : définition, classification, synthèse et application et notamment le processus de protection contre la corrosion.

Le chapitre II présente les méthodes d'analyse techniques physicochimique et les techniques électrochimiques utilisées pour la caractérisation des matériaux élaborés et la mise en évidence des phénomènes de corrosion ainsi que, les conditions expérimentales adoptées.

Le chapitre III révèle la synthèse, les propriétés spectrales et structurales des acides -aminophosphonates, dérivés d'éthyle hydrogène [(méthoxyphényl) (méthylamino) méthyl] phosphonate élaborés.

Le chapitre IV regroupe dans sa partie une, les résultats expérimentaux de l'activité inhibitrice des molécules synthétisées contre la corrosion de l'acier XC38 dans deux milieux : HCl 1 mol. L⁻¹ et H₂SO₄ 0.5 mol. L⁻¹ par différentes techniques (gravimétrique, électrochimiques et analyses de surface). Dans la deuxième partie de ce chapitre nous avons présenté les détails computationnels des calculs de chimie quantique DFT et de simulation de dynamique moléculaire MDS.

Le manuscrit est encadré par une introduction générale sur la synthèse et l'intérêt des phosphonates et couronné par une conclusion générale et des perspectives.

Références bibliographiques:

- [1] Sun, Jiazeng, Patrick C. Howlett, Douglas R. MacFarlane, Ji Lin, et Maria Forsyth. « Synthesis and Physical Property Characterisation of Phosphonium Ionic Liquids Based on $P(O)_2(OR)_2^-$ and $P(O)_2(R)_2^-$ Anions with Potential Application for Corrosion Mitigation of Magnesium Alloys ». *Electrochimica Acta* 54, n° 2 (30 décembre 2008): 254-60.
- [2] Borghei, Sina, Changiz Dehghanian, Rouhollah Yaghoubi, et Saeed Yari. « Synthesis, Characterization and Electrochemical Performance of a New Imidazoline Derivative as an Environmentally Friendly Corrosion and Scale Inhibitor ». *Research on Chemical Intermediates* 42, n° 5 (1 mai 2016): 4551-68.
- [3] Wang, Zhenqiang, Yulong Gong, Chuan Jing, Haijun Huang, Hongru Li, Shengtao Zhang, et Fang Gao. « Synthesis of Dibenzotriazole Derivatives Bearing Alkylene Linkers as Corrosion Inhibitors for Copper in Sodium Chloride Solution: A New Thought for the Design of Organic Inhibitors ». *Corrosion Science C*, n° 113 (2016): 64-77.
- [4] Elemike, Elias E., Damian C. Onwudiwe, Henry U. Nwankwo, et Eric C. Hosten. « Synthesis, Crystal Structure, Electrochemical and Anti-Corrosion Studies of Schiff Base Derived from o-Toluidine and o-Chlorobenzaldehyde ». *Journal of Molecular Structure* 1136 (mai 2017): 253-62.
- [5] Amar, H., J. Benzakour, A. Derja, D. Villemin, B. Moreau, et 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 ». *Applied Surface Science* 252, n° 18 (15 juillet 2006): 6162-72.
- [6] To, X. H., N. Pebere, N. Pelaprat, B. Boutevin, et Y. Hervaud. « A Corrosion-Protective Film Formed on a Carbon Steel by an Organic Phosphonate ». *Corrosion Science* 39, n° 10 (1 octobre 1997): 1925-34.
- [7] Rajendran, Susai, B. V Apparao, N Palaniswamy, V Periasamy, et G Karthikeyan. « Corrosion Inhibition by Strainless Complexes ». *Corrosion Science* 43, n° 7 (1 juillet 2001): 1345-54.
- [8] Ramesh, S., et S. Rajeswari. « Evaluation of Inhibitors and Biocide on the Corrosion Control of Copper in Neutral Aqueous Environment ». *Corrosion Science* 47, n° 1 (1 janvier 2005): 151-69.

- [9] Demadis, Konstantinos D., Eleni Barouda, Raphael G. Raptis, et Hong Zhao. « Metal Tetrakisphosphonate “Wires” and Their Corrosion Inhibiting Passive Films ». *Inorganic Chemistry* 48, n° 3 (2 février 2009): 819-21.
- [10] Christine, Câline, Michaëlle Koubemba, Shakir Shakir, Séverine Clavier, Laurence Ehret-Sabatier, Falk Saupe, Gertraud Orend, et Loïc J. Charbonnière. « Synthesis of an Activated Phosphonated Bifunctional Chelate with Potential for PET Imaging and Radiotherapy ». *Organic & Biomolecular Chemistry* 10, n° 46 (7 novembre 2012): 9183-90.
- [11] Diouri, Leila, Olga Sallangos, Wiebo van der Wal, Filip Dutoy, Jeffrey Kolpa, et Olivier Henry. « The impact of sulphuric acid replacement by a phosphonate-based antiscalant on operational costs of seawater desalination ». *Desalination and Water Treatment* 51, n° 1-3 (1 janvier 2013): 192-99.
- [12] Lis, S., et G. Pawlicki. « Spectroscopic Studies of Lanthanide(III) Ion Complexes with Diethyl(Phthalimidomethyl) Phosphonate ». *Journal of Luminescence* 130, n° 5 (1 mai 2010): 832-38.
- [13] Petrova, J., E. T. K. Haupt, S. Momchilova, et Z. Zdravkova. « Lanthanide Complexes with Phosphine Oxide and Phosphonate Ligands ». *Synthesis and Reactivity in Inorganic and Metal-Organic Chemistry* 29, n° 9 (1 octobre 1999): 1641-54.
- [14] Petržilová, H., J. Binka, et L. Ku a. « Extraction of Americium, Lanthanides and Some Fission Product Elements by Bidentate Phosphonates ». *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry* 51, n° 1 (9 janvier 2007): 107-17.
- [15] Nash, K. L. « Actinide Phosphonate Complexes in Aqueous Solutions ». *Journal of Alloys and Compounds*, International Conference on Actinides, 213-214 (1 octobre 1994): 300-304.
- [16] Kołodyska, Dorota. « Application of a New Generation of Complexing Agents in Removal of Heavy Metal Ions from Different Wastes ». *Environmental Science and Pollution Research* 20, n° 9 (1 septembre 2013): 5939-49.
- [17] Diwu, Juan, Daniel J. Grant, Shuao Wang, Laura Gagliardi, et Thomas E. Albrecht-Schmitt. « Periodic Trends in Lanthanide and Actinide Phosphonates: Discontinuity between Plutonium and Americium ». *Inorganic Chemistry* 51, n° 12 (18 juin 2012): 6906-15.
- [18] Jurisson, S., D. Berning, Wei. Jia, et Dangshe. Ma. « Coordination Compounds in

Nuclear Medicine ». *Chemical Reviews* 93, n° 3 (mai 1993): 1137-56.

[19] Vitha, Tomáš, Vojtěch Kubíček, Petr Hermann, Luce Vander Elst, Robert N. Muller, Zvonimir I. Kolar, Hubert T. Wolterbeek, Wouter A.P. Breeman, Ivan Lukeš, et Joop A. Peters. « Lanthanide(III) Complexes of Bis(phosphonate) Monoamide Analogues of DOTA: Bone-Seeking Agents for Imaging and Therapy ». *Journal of Medicinal Chemistry* 51, n° 3 (1 février 2008): 677-83.

[20] Amghouz, Z., J. R. García, S. García-Granda, A. Clearfield, J. Rodríguez Fernández, I. de Pedro, et J. A. Blanco. « Lanthanide Phosphonates: Synthesis, Thermal Stability and Magnetic Characterization ». *Journal of Alloys and Compounds*, International Symposium on Metastable, Amorphous and Nanostructured Materials, ISMANAM-2011 (26th June to July 1st 2011), 536 (25 septembre 2012): S499-503.

[21] Nowack, Bernd. « The Behavior of Phosphonates in Wastewater Treatment Plants of Switzerland ». *Water Research* 32, n° 4 (1 avril 1998): 1271-79.

[22] Nowack, Bernd, et Alan T. Stone. « The Influence of Metal Ions on the Adsorption of Phosphonates onto Goethite ». *Environmental Science & Technology* 33, n° 20 (1 octobre 1999): 3627-33.

[23] Lewkowski, J., R. Karpowicz, M. Morawska, P. Rychter, D. Rogacz, K. Lewicka, et P. Dobrzyński. « Synthesis and Ecotoxicological Impact of Ferrocene-Derived Amino-Phosphonates Using a Battery of Bioassays ». *RSC Advances* 7, n° 61 (2017): 38399-409.

[24] De Marinis, Filippo, Wilfried Eberhardt, Peter G. Harper, Bartomeu Massuti Sureda, Kristiaan Nackaerts, Jens Benn Soerensen, Kostas Syrigos, et Jean Trédaniel. « Bisphosphonate Use in Patients with Lung Cancer and Bone Metastases: Recommendations of a European Expert Panel ». *Journal of Thoracic Oncology* 4, n° 10 (1 octobre 2009): 1280-88.

[25] Lopez-Olivo, Maria A., Nimit A. Shah, Greg Pratt, Jan M. Risser, Elaine Symanski, et Maria E. Suarez-Almazor. « Bisphosphonates in the Treatment of Patients with Lung Cancer and Metastatic Bone Disease: A Systematic Review and Meta-Analysis ». *Supportive Care in Cancer* 20, n° 11 (1 novembre 2012): 2985-98.

[26] Bell, Richard. « Efficacy of Ibandronate in Metastatic Bone Disease: Review of Clinical Data ». *The Oncologist* 10, n° S1 (octobre 2005): 8-13.

- [27] Michaelis, A., et R. Kaehne. « Ueber Das Verhalten Der Jodalkyle Gegen Die Sogen. Phosphorigsäureester Oder O-Phosphine ». *Berichte Der Deutschen Chemischen Gesellschaft* 31, n° 1 (1898): 1048-55.
- [28] Rajeshwaran, Ganesan Gobi, Meganathan Nandakumar, Radhakrishnan Sureshbabu, et Arasambattu K Mohanakrishnan. « Lewis Acid-Mediated Michaelis–Arbuzov Reaction at Room Temperature: A Facile Preparation of Arylmethyl/Heteroarylmethyl Phosphonates ». *Organic Letters* 13, n° 6 (18 mars 2011): 1270-73.
- [29] Fields, Ellis K. « The Synthesis of Esters of Substituted Amino Phosphonic Acids1a ». American Chemical Society, 1 mai 2002. World.
- [30] Gao, Yuzhen, Zhongbin Huang, Rongqiang Zhuang, Jian Xu, Pengbo Zhang, Guo Tang, et Yufen Zhao. « Direct Transformation of Amides into α -Amino Phosphonates via a Reductive Phosphination Process ». *Organic Letters* 15, n° 16 (16 août 2013): 4214-17.
- [31] Bhagat, Srikant, et Asit K. Chakraborti. « An Extremely Efficient Three-Component Reaction of Aldehydes/Ketones, Amines, and Phosphites (Kabachnik–Fields Reaction) for the Synthesis of α -Aminophosphonates Catalyzed by Magnesium Perchlorate ». *The Journal of Organic Chemistry* 72, n° 4 (1 février 2007): 1263-70.
- [32] Hellal, A., S. Chafaa, et N. Chafai. « Synthesis, Characterization and Computational Studies of Three α -Amino-Phosphonic Acids Derivatives from Meta, Ortho and Para Aminophenol ». *Journal of Molecular Structure* 1103 (5 janvier 2016): 110-24.

Chapitre I

Rappels bibliographiques

Chapitre I : Rappels bibliographiques

I.1. Evolution d'exploitation du phosphore

Découvert en 1669 par l'allemand Hennig Brand alors qu'il cherchait la célèbre pierre philosophale en tentant de l'extraire de l'urine, associant la couleur jaune de cette urine avec l'or [1-5], le phosphore a été pour la première fois extrait de l'urine putréfiée à une température très élevée [2, 3].

Environ 70 ans plus tard, Andreas Marggraf trouvé un matériau luminescent et combustible dans des graines de plantes et a conclu que les humains retirent le phosphore provenant de matières végétales comestibles et par la suite, il a été éliminé par l'organisme dans l'urine [3].

Le 18^{ème} siècle a vu une augmentation importante de l'utilisation de phosphore la variété des applications comprenait des allumettes, des poisons et des traitements médicaux pour l'épilepsie, la mélancolie et les crampes [1-5]. L'urine restera ainsi la source exclusive de phosphore jusqu'en 1769 où Gahn reconnut sa présence dans les os et les dents [5]. Le chimiste et pharmacien suédois Carl Wilhelm Scheele indiquera en 1771 un procédé simple pour l'extraire du phosphate de calcium des os. En 1777, Antoine Laurent Lavoisier établit la théorie de la combustion du phosphore et de la formation de l'acide phosphorique [6].

La variété allotropique rouge, obtenue par chauffage du phosphore blanc, a été préparée en 1841 par le chimiste suédois Jöns Jakob Berzélius et un procédé industriel de fabrication fut mis au point par le Viennois Anton Von Schrötter en 1845. Non inflammable et non phosphorescente [6], cette variété était de manipulation beaucoup plus aisée que le phosphore blanc, qui se déclenche spontanément dans l'air, est la forme la plus réactive et la plus utilisée dans l'industrie pharmaceutique, et aussi il est le plus toxique [2,7]. Le phosphore noir, non reconnu jusqu'en 1914 par Bridgman, est thermodynamiquement le plus stable, ressemble au graphite, et est produit en soumettant le phosphore blanc à une grande pression [1,7]. On le trouve naturellement dans trois configurations géométriques, rhomboédriques, cubiques et ortho-rhomboédriques (Figure I. 1).

Le phosphore est principalement obtenu à partir de la roche phosphatée ($\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$) [8], il est maintenant utilisé dans un grand nombre d'applications

I.2. Les composés organophosphorés

Un composé organophosphoré est un type de composé organique comportant au moins un atome de phosphore lié directement à un carbone.

Ces composés se répartissent en différentes classes selon le degré d'oxydation du phosphore et la nature des substituants, notamment la présence d'un atome d'oxygène ou d'un autre chalcogène [13].

Les organophosphorés sont utilisés actuellement dans la composition des médicaments, détergents, additifs aux dentifrices, insecticides, huiles additives, agents plastifiants, additifs dans les carburants, agents de flottations, antioxydants, agents ignifuges agents extractants ou complexants [14].

La nomenclature des composés organophosphorés est basée sur l'état d'oxydation du centre de phosphore. La figure (I.2), montre des structures pour les composés de phosphore tri coordonné avec leurs noms.

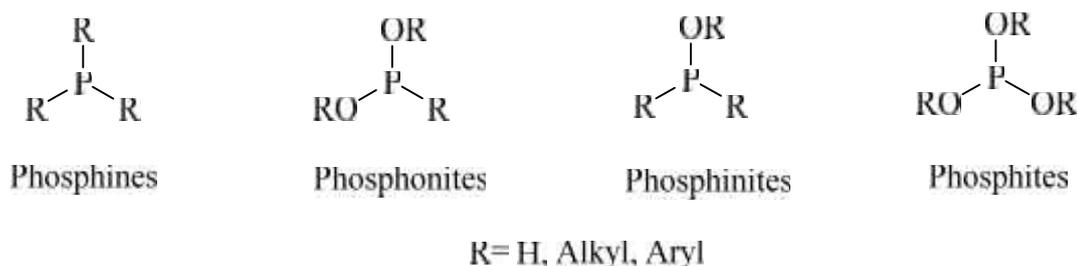


Figure I.2: Nomenclature des composés du phosphore tri-substitués

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

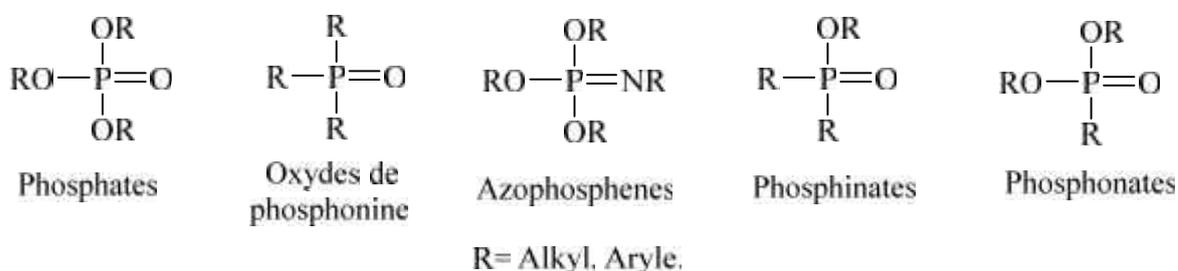


Figure I.3: Nomenclature des composés du phosphore tétrasubstitués

Dans un nombre important des composés de cette famille, le phosphore est lié par quatre liaisons : trois simples et un doublé ; c'est le cas des alkyl-idènephosphoranes

$R_3P=CH-R'$, et des acides phosphoriques, phosphonique et phosphinique, des oxydes de phosphines et leurs dérivés.

Parmi les organophosphorés, nous nous sommes intéressés à la famille des phosphonates et notamment les acides aminophosphoniques et leurs esters.

I.3. Les phosphonates

Dans la plupart des composés, le phosphore se trouve dans son état d'oxydation le plus élevé et se présente sous forme de phosphate, la substitution d'un atome d'oxygène par un groupement méthylène fournit le phosphonate correspondant (figure I.4).

Les phosphonates ou acides phosphoniques sont des composés organiques contenant un ou plusieurs groupements $C-PO(OR)_2$ ou $C-PO(OH)_2$ avec (R =alkyle, aryle).

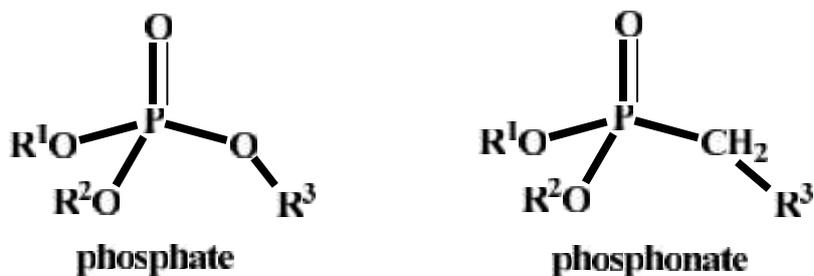


Figure I.4: Comparaison phosphate- phosphonate

I.3.1. Evolution des phosphonates

En 1865 Nicolai Menchutkin a présenté ses travaux concernant la synthèse des biposphonates par une réaction entre l'acide phosphoreux et les chloracétyles [15].

Quelques années plus tard, en 1897, Von Baeyer et Hofmann ont continué sur la même voie par la synthèse de l'EHDP (l'acide éthane-1-hydroxy-1,1-diphosphonique) [16], de plus August Michaelis et Becker ont réagi un sel alcalin d'un phosphonate avec un halogénure pour donner un phosphonate [17].

Peu de temps après, August Michaelis et Kaehne ont préparés des phosphonates par une réaction entre un ester de phosphore trivalent et un halogénure d'alkyle [18], cette dernière est largement explorée et développée par Alexander Erminingeldovich Arbuzov [19] (figure I. 5).

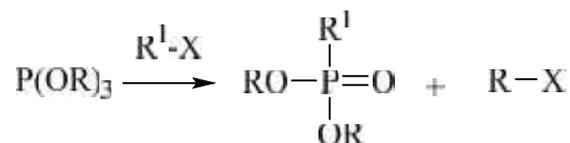


Figure I.5 : Réaction d'Alexander Erminingeldovich Arbuzov

Encouragé par les propriétés importantes des phosphonates, Vasily Abramov et Arkaday Pudovik, qui sont convertis des trialkylesphosphites et des dialkylesphosphites en -hydroxyphosphonates par des attaques nucléophiliques [20, 21]. En 1950, Martin Izrailevich Kabachnik et Ellis Fields ont montré indépendamment que la réaction d'une amine, d'un composé carbonylé et d'un phosphite de dialkyl mène à la formation des dérivés -aminophosphonates. Cette réaction porte aujourd'hui les noms de ses créateurs et est donc connue sous le nom de réaction de Kabachnik-Fields [22, 23].

1.3.2. Classification des phosphonates

L'introduction des groupements phosphonates dans les différents composés organiques n'a pas été arrêtée, et la découverte des nouvelles classes sera continuée. Les principales catégories des phosphonates sont:

1.3.2.1. Les -aminophosphonates

Les composés -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 -aminophosphonates augmente leur pouvoir chélatant vis-à-vis des métaux et la stabilité des complexes formés [24-26]. Parmi cette catégorie d'aminophosphonates les acides -aminophosphoniques sont les membres les plus importants en raison de leurs structures analogues à celles des acides aminés dans laquelle le groupe carboxylique $-\text{COOH}$ est remplacé par l'acide phosphonique $-\text{P(O)}(\text{OH})_2$ (figure I.6).

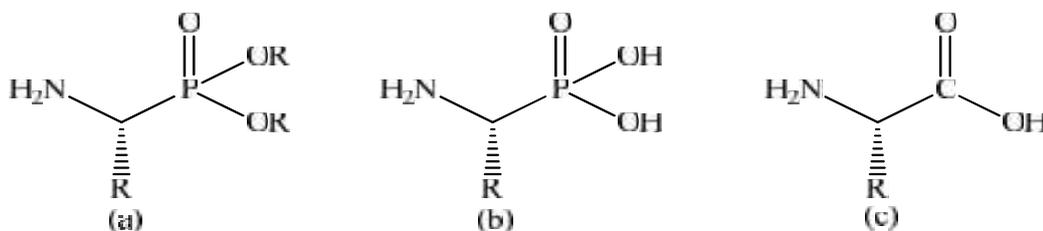


Figure I.6 : Structure des : (a) -aminophosphonates, (b) acides -aminophosphoniques, (c) acides aminés

1.3.2.2. Les bisphosphonates

Les bisphosphonates sont des composés organophosphorés synthétiques caractérisés par un squelette structurel P-C-P (figure I.7). En raison de leurs structures analogues à celles des métabolites endogènes notamment les pyrophosphates inorganiques, les bisphosphonates sont considérés comme une classe importante des composés biologiquement actifs [27]. ils ont la propriété de se lier avec des ions métalliques par coordination d'un atome d'oxygène de chaque groupe phosphonate avec le cation.

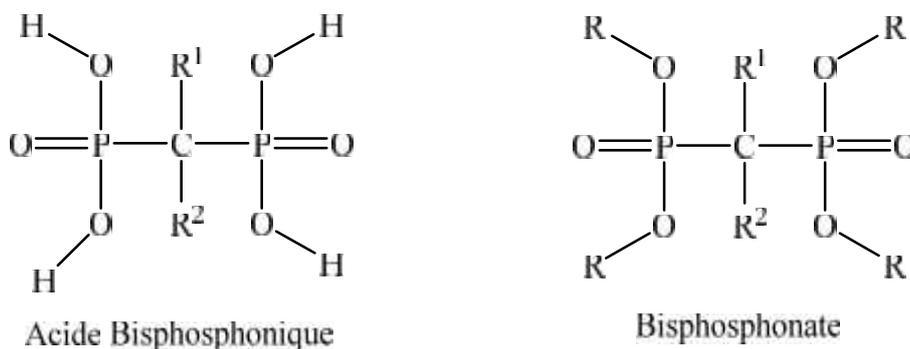


Figure I.7 : Structure chimique des bisphosphonates

1.3.2.3. Les nucléosides phosphonates

Les nucléosides phosphonates sont des analogues structuraux des nucléosides naturels et des acides nucléiques, où le groupement (O-PO(OR)₂) est remplacé par le groupement phosphonate (CH₂-PO(OR)₂) (figure I. 8).

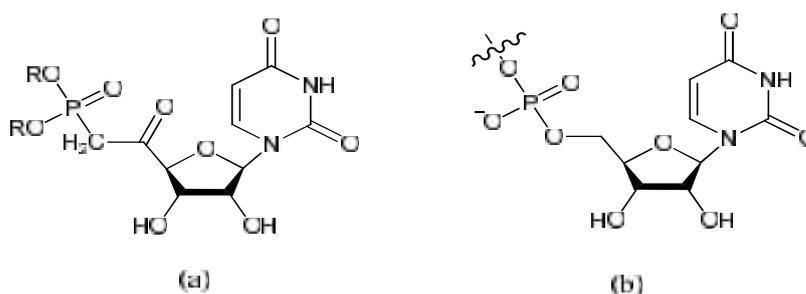


Figure I.8 : La différence entre la structure des nucléosides phosphonates (a) et nucléosides naturels (b)

1.3.2.4. Les -Hydroxyphosphonates

Les -Hydroxyphosphonates sont des phosphonates où l'atome -carbone lié au phosphore est substitué par le groupement hydroxyle (figure I. 9).

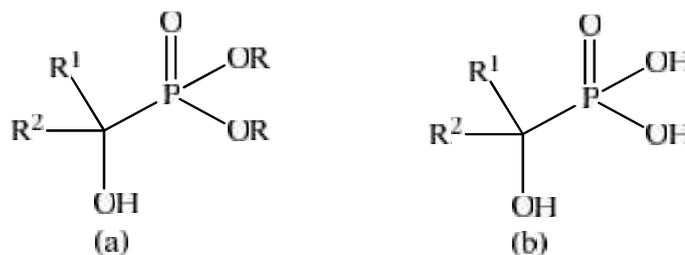


Figure I.9: Structure chimique des composés: (a) -Hydroxyphosphonates (b) acides -Hydroxyphosphoniques

1.3.2.5. Les alkyles-phosphonates et les aryles-phosphonates

Les alkyles ou aryles phosphonates sont des composés organophosphorés dont le groupement phosphonates est lié à un radical alkyle ou aryle (figure I. 10).

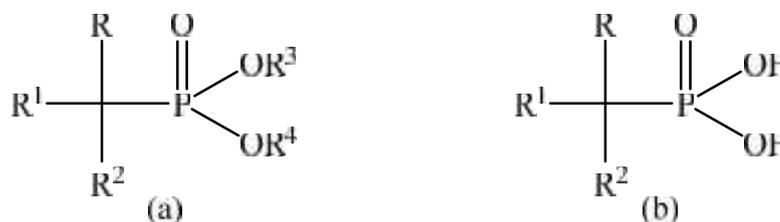


Figure I.10: Structure chimique des alkyles-phosphonates et des aryles phosphonates, (a) ester phosphonique et (b) acide phosphonique

1.3.2.6. Les polyphosphonates

Les polyphosphonates sont des macromolécules organophosphorées dont on note une répétition d'un ou plusieurs types de motifs monomères qui portent un ou plusieurs groupements phosphoniques (figure I. 11).

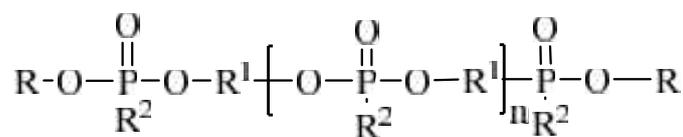


Figure I.11 : Structure chimique des polyphosphonates (R1 : Alkylène, arylène ; R, R2 : H, Alkyle, Aryle)

1.3.3. Synthèse des phosphonates

Plusieurs voies de synthèse permettant d'accéder aux phosphonates ont été décrites dans la littérature, nous citons les exemples suivants.

I.3.3.1. Réaction de Michaelis-Arbuzov

Parmi les nombreuses méthodes disponibles pour la synthèse des phosphonates, on retrouve la réaction de Michaelis–Arbuzov [28] qui est habituellement la plus utilisée. Découverte par Michaelis Arbuzov *et al* [29] en 1898 cette réaction permet, entre autres, d'accéder aux phosphonates de manière relativement simple en faisant réagir à chaud un trialkylphosphite sur un halogénure d'alkyle en absence du solvant (figure I.12).

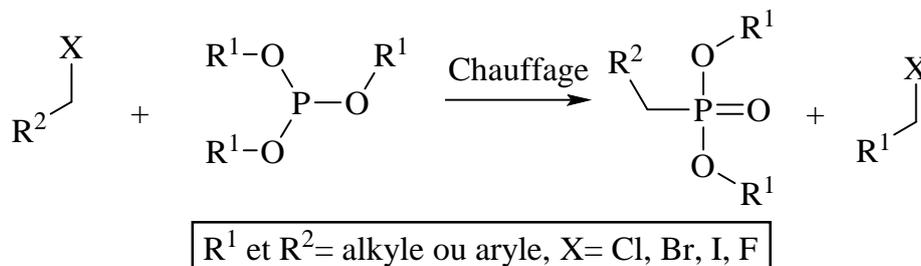


Figure I.12 : Réaction de Michaelis–Arbuzov

Cette voie de synthèse comprend deux étapes principales [30]:

- 1- une quaternisation initiale de trialkylphosphite par attaque nucléophile sur l'halogénure d'alkyle.
- 2- une déalkylation du cation alkoxyphosphonium par l'anion libéré suivant le mécanisme ci-dessous (figure I.13) :

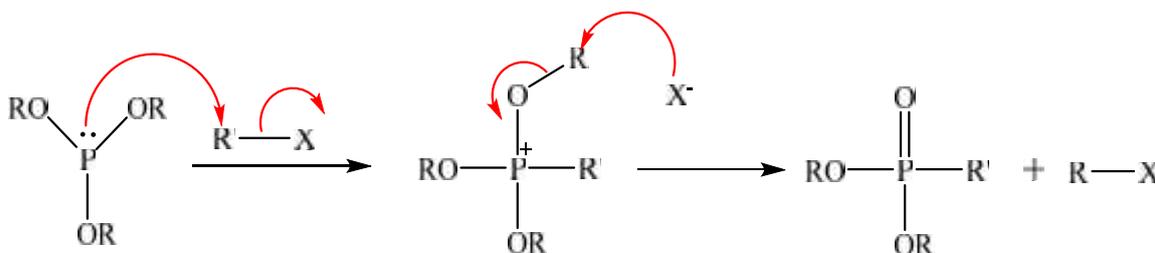


Figure I.13 : Mécanisme réactionnel de la réaction de Michaelis–Arbuzov

I.3.3.2. Réactions d'Abramov et Pudovik

Les réactions de Pudovik et Abramov représentent les plus importants modes de phosphorylation des composés organiques par la création d'un dérivé tétracoordonné avec une liaison P-C [31].

Alors que la réaction d'Abramov (figure I.14) consiste en l'addition d'un dialkylphosphite sur le groupement carbonyle d'un composé organique, la réaction de

Pudovik, quant à elle est caractérisée par l'addition d'un composé phosphoré trivalent anionique, dans des conditions basiques sur une fonction carbonyle.

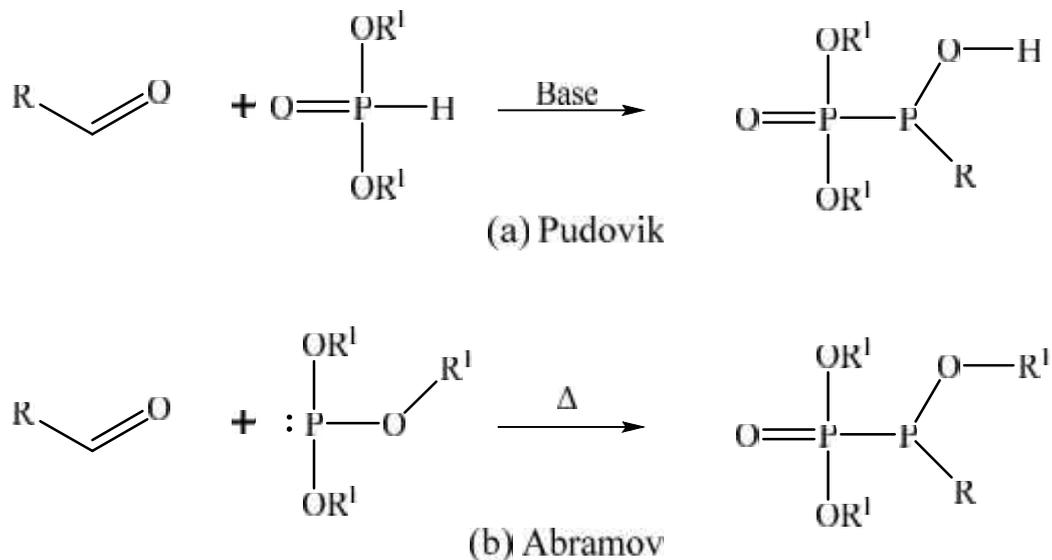


Figure I.14 : Les réactions d'Abramov et Pudovik

Les deux réactions se déroulent par des mécanismes similaires impliquant l'attaque de l'atome de phosphore nucléophile sur le carbone du carbonyle (figure I.15).

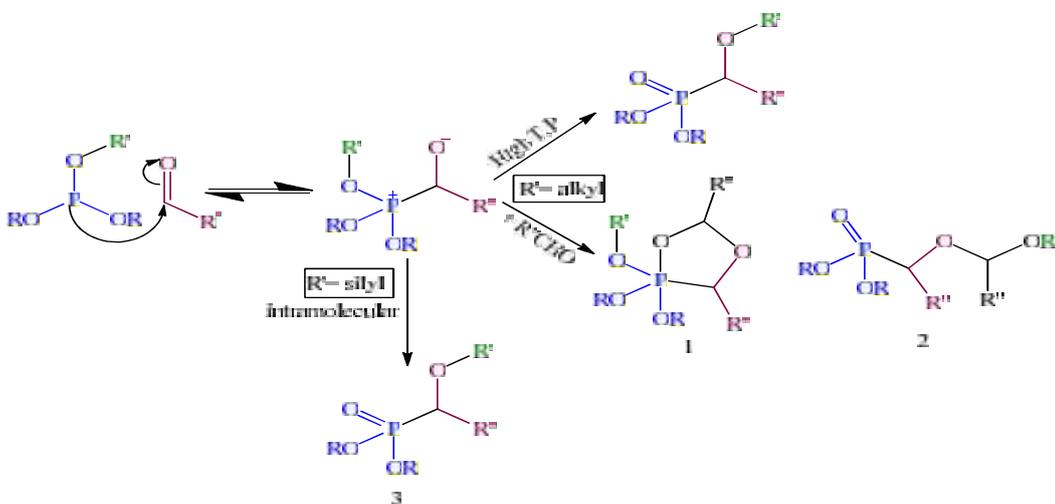


Figure I.15 : Mécanisme réactionnel de la réaction d'Abramov et Pudovik

1.3.3.3. Réaction de Kabachnik-Fields

La réaction de Kabachnik-Fields est l'une des réactions les plus importantes pour synthétiser les phosphonates (figure I.16), notamment les α -aminophosphonates, elle consiste à réagir en une seule fois une amine, un dérivé carbonyle et un dialkylephosphite (réaction multi composants) [32,33], cela été fait par l'utilisation des acides de Lewis

comme catalyseur dans la plupart des cas [34].

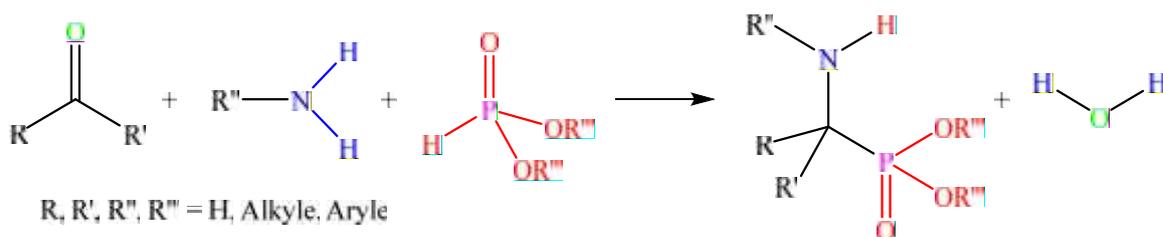


Figure I.16: Réaction de Kabachnik-Fields

Le mécanisme qui explique le déroulement de cette réaction est complexe et se réalise en plusieurs étapes comme le montre la figure I.17.

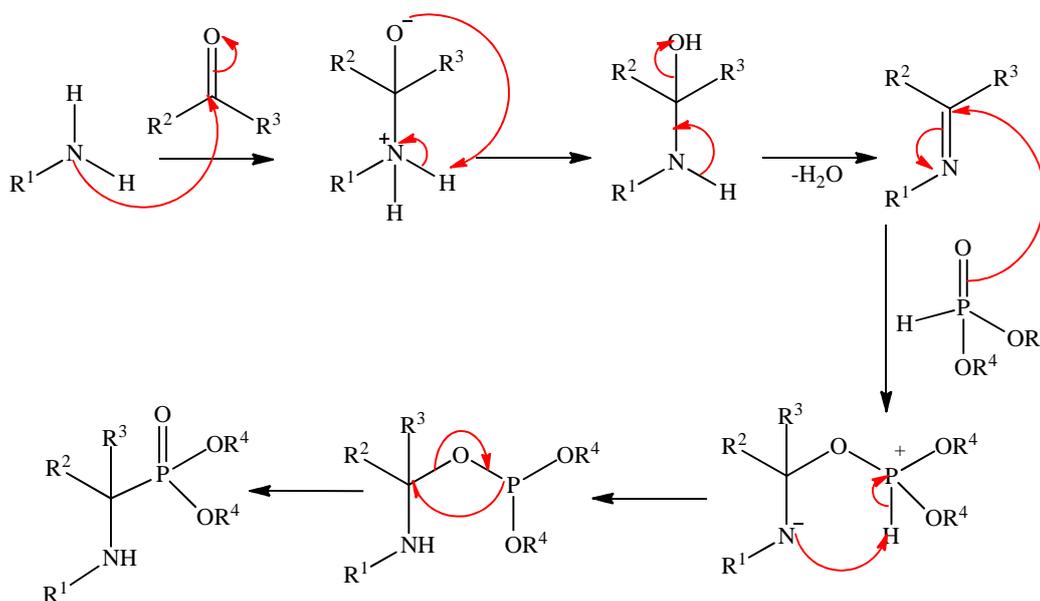


Figure I.17: Mécanisme réactionnel de la réaction de Kabachnik-Fields

I.3.4. Synthèse des α -aminophosphonates

Les chercheurs depuis le temps se sont intéressés aux travaux qui concernent la synthèse des α -aminophosphonates et leurs dérivés, en utilisant l'une des réactions qu'on a citées précédemment. Dans ce contexte, on présente ci-après quelques travaux antérieurs.

En 1961, Kurt Moedritzer et Riyad R. Irani ont préparé une série d'acides et d'esters de mono- et poly-méthylène-diphosphoniques: $(\text{HO})_2\text{OP}(\text{CH}_2)_n\text{PO}(\text{OH})_2$ avec $n = 1, 2, 3, 4, 5, 6$ et 10 [35].

Cinq ans après, ils ont développé une nouvelle procédure pour la synthèse des acides α -aminophosphoniques en se basant sur la réaction de Kabachnik-Fields. Ils ont préparé des acides α -aminométhylphosphoniques en impliquant un acide phosphoreux, formaldéhyde et une série d'amines (figure I. 18) [36].cette procédure est connue sous le

nom de la réaction de Moedritzer-Irani, et largement utilisée par les chercheurs afin de préparer les acides α -aminophosphoniques directement sans passer par l'étape de l'hydrolyse des esters α -aminophosphoniques.

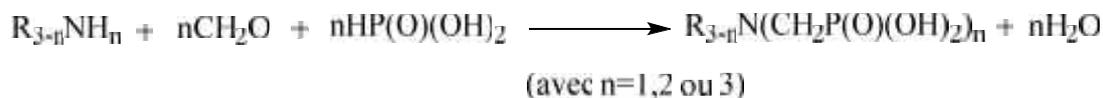


Figure I.18: Réaction de préparation des acides α -aminométhylphosphoniques d'après Moedritzer-Irani

En 1970, une autre procédure générale a été mise en vue par Roman Tyka pour la synthèse d'une série d'acides N-benzyle- α -aminophosphoniques à partir d'une réaction d'addition entre une série de bases de Schiff et du diéthylphosphite [37].

En 1978, une série d'acides α -aminophosphoniques a été synthétisée par Derek Redmore, en réagissant l'acide phosphoreux avec une série d'imines qu'a été préparée en premier temps à partir d'une condensation de quelques amines avec une série d'aldéhydes [38] (Figure I. 19).

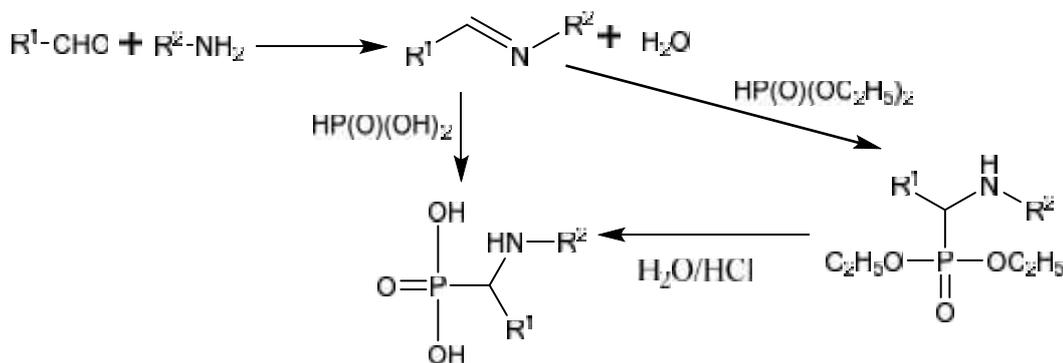


Figure I.19: Synthèse des acides α -aminophosphoniques d'après Derek Redmore

Rezaei. Z et *al* ont synthétisé des composés α -aminophosphonates et bis- α -aminophosphonates à partir de: benzaldéhyde, aniline et diéthylphosphite dans le THF à 60°C en présence d'un catalyseur FeCl_3 [39] (figure I. 20).

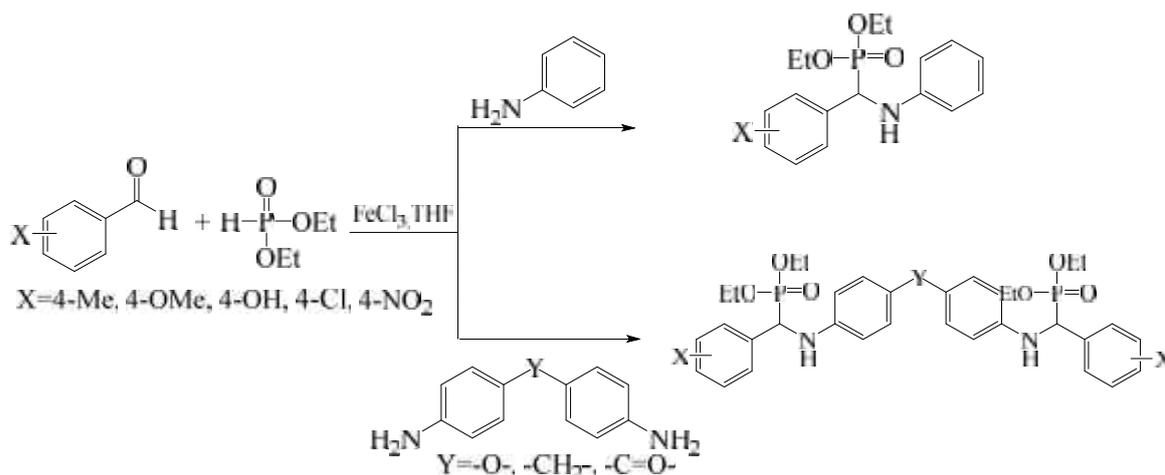


Figure I.20: Réaction de synthèse des α -aminophosphonates et bis α -aminophosphonates en présence de FeCl_3 d'après Rezaei, Z et *al*

En 2011, Nidhi Gangwar et Virendra Kumar Kasana ont développé une procédure simple pour la synthèse d'une série des α -aminophosphonates, en utilisant l'acide tartrique comme catalyseur (figure I. 21). Ils ont réagi le triéthylephosphite avec des imines en présence de l'acide tartrique (10% mol) pour produire les α -aminophosphonates correspondantes selon la réaction d'Arbuzov sur les imines [40].

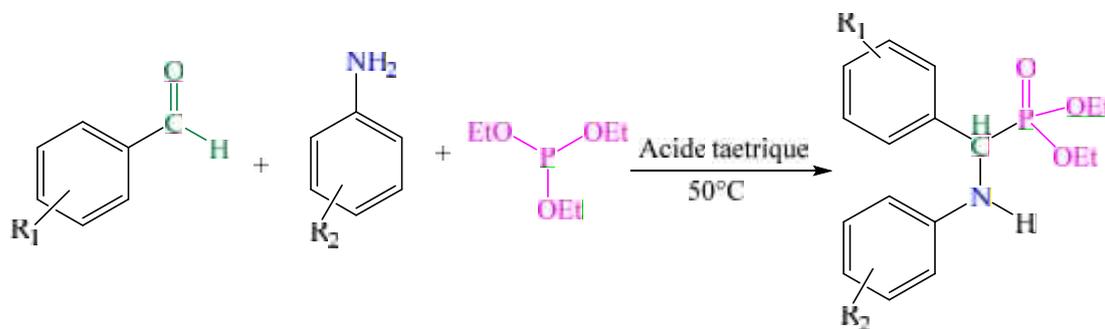


Figure I. 21: Réaction de synthèse des α -aminophosphonates en présence de l'acide tartrique utilisé par N. Gangwar et V. K. Kasana

En 2016 A. Hellal et *al* ont synthétisé une série de nouvelles molécules acides α -aminophosphoniques (figure I.22) par réaction entre trois composés : l'acide phosphoreux, le formaldéhyde et une série d'aminophénols, en milieu acide chlorhydrique concentré à température ambiante [41].

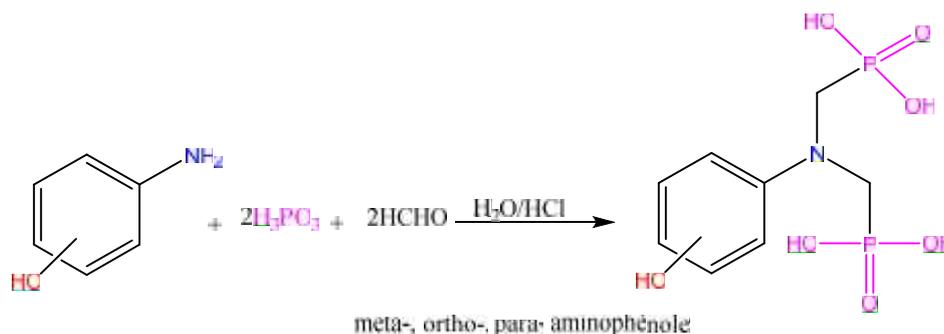


Figure I.22: Réaction de synthèse des acides α -aminophosphoniques à base d'aminophénols, utilisée par A. Hellal et al

Une année plus tard, A. Hellal et *al*, ont développé une nouvelle stratégie écologique pour synthétiser une série d'esters α -aminoéthylephosphonates (figure I.23). 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 catalyseur.

Ils ont confirmé que l'utilisation des acides naturels comme catalyseurs améliore le rendement de la réaction de Kabachnik-Fields à des valeurs très élevées [42].

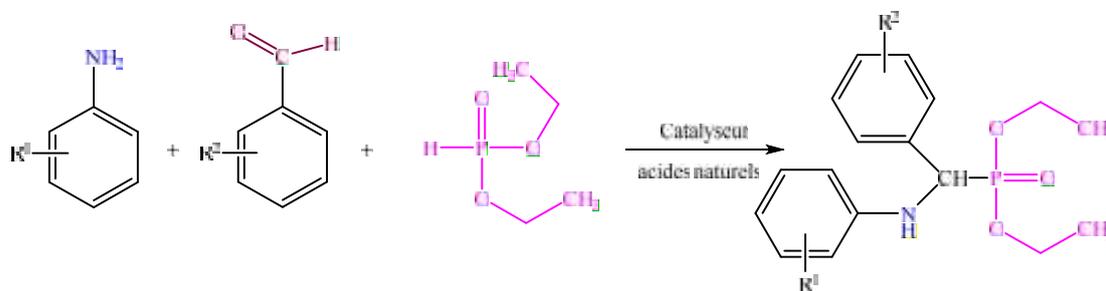


Figure I.23: Stratégie de synthèse des esters α -aminophosphonates en présence des acides naturels comme catalyseurs, proposée par A. Hellal et al

N.Chafai et al ont synthétisé un nouvel acide : 4-(2-([éthoxy(hydroxy)phosphonyl](3-nitrophényl)méthyl)hydrazinyl)benzoïque par une réaction de phosphorylation équimolaire entre : l'acide 3-nitrobenzaldéhyde ,4-hydrazinylbenzoic et le diéthylephosphite dans une solution de $\text{FeCl}_3 \cdot \text{THF}$ [43] (figure I.24).

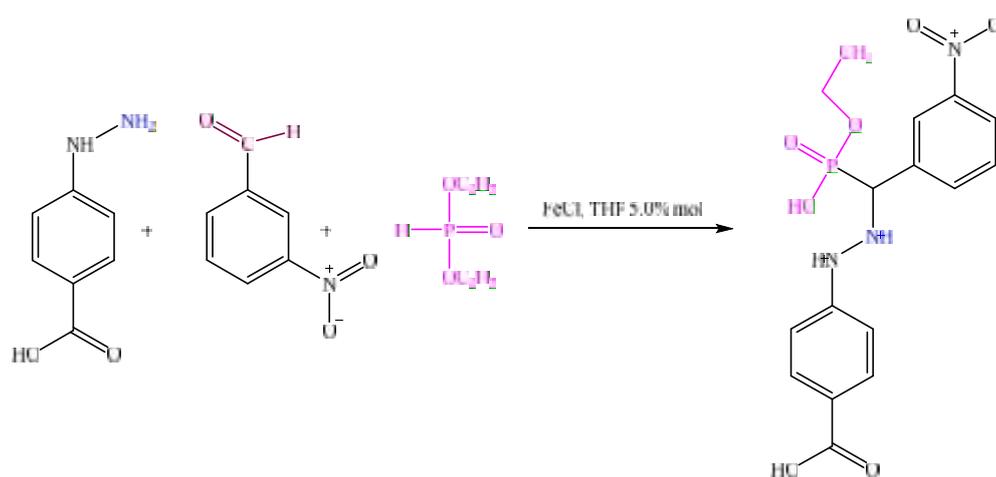


Figure I.24: Procédure de synthèse d'un acide 4-(2-[[éthoxy(hydroxy) phosphonyl] (3-nitrophényl)méthyl}hydrazinyl)benzoïque, utilisée par N. Chafai et al

Un nouveau dérivés α -aminophosphonate, nommé diéthyle ((4- (diméthylamino) phényle) (phénylamino) méthyle) phosphonate (α -APD) a été synthétisé par K. Benbouguerra et al, selon la procédure de pudovik [44] (figure I.25).

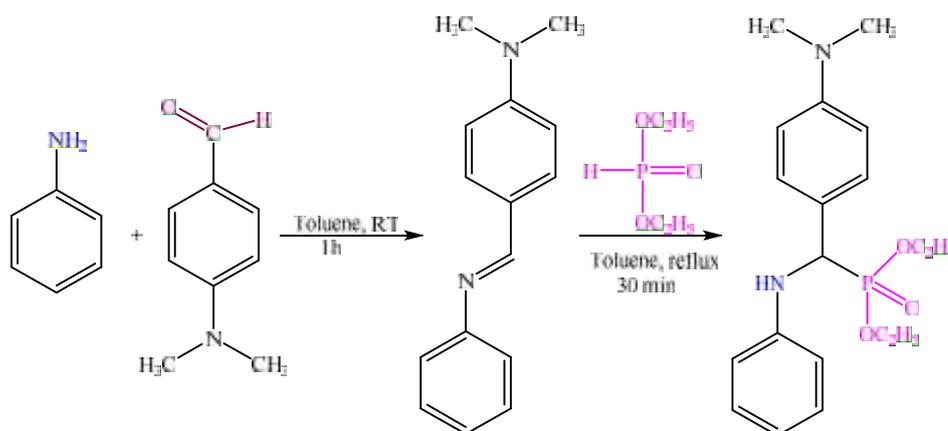


Figure I.25: Procédure de synthèse d'un acide α -aminophosphoniques à base d'un aminophényl, appliquée par K. Benbouguerra et al

M. Mehri et al ont synthétisé trois molécules appartenant à la famille des acides α -aminophosphoniques: Acide N-Ethyliminodiméthylènediphosphonique (N-EDMPA), acide N-Propyliminodiméthylènediphosphonique (N-PDMPA) et l'acide éthylènediamine tétra-méthylène méthylène (EDTMP) (figure I.26). Selon la réaction de Moedritzer-Irani- à partir de: trois amines primaires, paraformaldéhyde et l'acide phosphoreux en milieu acide [45].

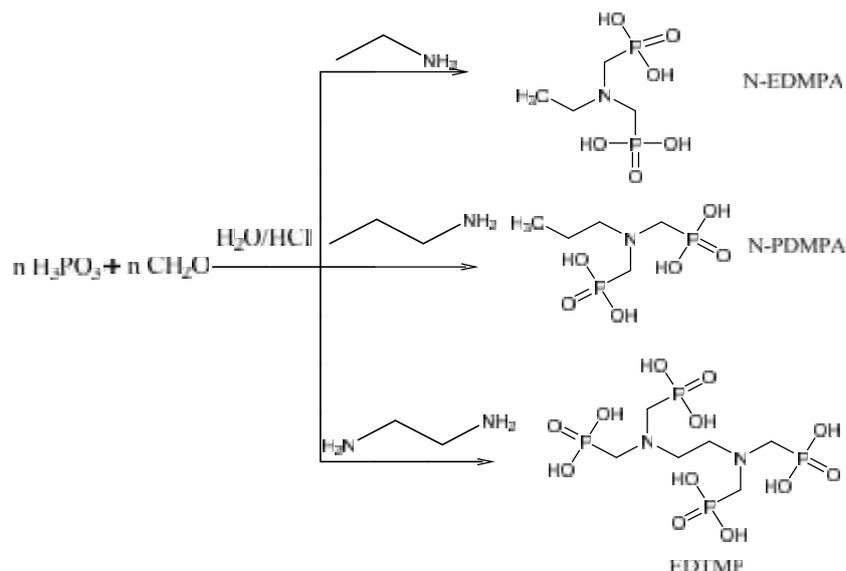


Figure I.26: Procédure de synthèse d'une série d'acides -aminophosphoniques, appliquée par M. Mehri et al

1.3.5. Applications des phosphonates

1.3.5.1. La lutte contre la corrosion

H. Amar et al [46] ont étudié l'action inhibitrice sur la corrosion du fer de deux molécules, l'acide pipéridin-1-yl-phosphonique (APP) et l'acide (4-phosphono-pipérazin-1-yl) phosphonique (APPP) (figure I.27) en association avec les ions de zinc pour protéger les armatures de fer ARMCO contre la corrosion dans un milieu salé, NaCl 3%, ils ont constaté que l'efficacité augmente lorsque un deuxième centre actif est additionné à la position para de la molécule APP pour obtenir la molécule APPP.

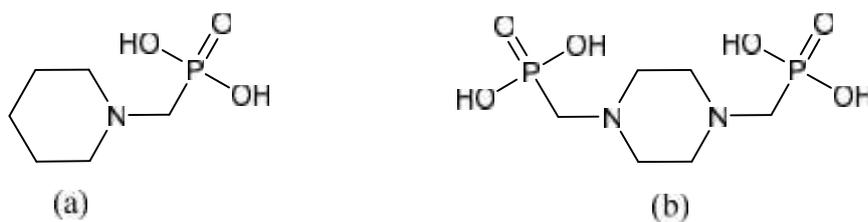


Figure I.27: Structure chimique de l'inhibiteur (a) APP (b) APPP

Ramesh et al. [47] ont étudié l'effet de nouvelle génération de triazoles substitués (3vanilidène amino 1,2,4-triazole phosphonate (VATP), 3 anisalidène amino 1,2,4 triazole phosphonate (AATP) sur la corrosion du cuivre en milieu neutre en utilisant des méthodes électrochimiques. Ils ont remarqué qu'en présence de ces deux triazoles (figure I.28), la dissolution du cuivre est négligeable, suite à la formation d'un film protecteur.

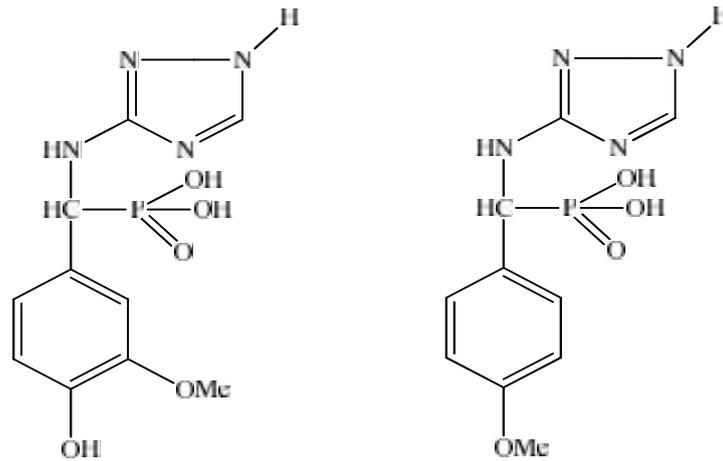


Figure I.28: La structure chimique de l'inhibiteur VATP et AATP

Najoua Labjar et *al* ont étudié les propriétés inhibitrices de corrosion de l'acide aminotriméthylène phosphonique ATMP (figure I.29) en tant qu'inhibiteur de corrosion de l'acier au carbone en milieu HCl 1 M [48].

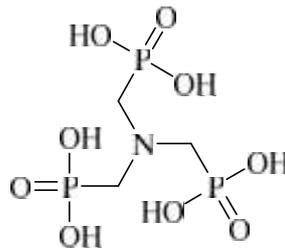


Figure I.29: La structure chimique de l'inhibiteur ATMP

L'efficacité inhibitrice de corrosion de l'acide hexaméthylène diamine tétraméthyl phosphonique (HMDTMP) a été étudiée par R. Laamari et *al*, l'étude montre que le HMDTMP (figure I.30) est un inhibiteur efficace [49].

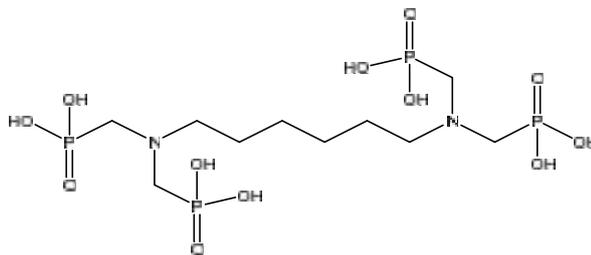


Figure I.30: La structure chimique de l'inhibiteur HMDTMP

M. Prabakaran et *al* ont étudié la corrosion de l'acier doux en milieu aqueux, en utilisant un mélange synergique contenant l'acide imino diméthyl phosphonique IDMPA (figure I.31) et le Zn^{2+} . L'effet synergique de l'IDMPA dans le contrôle de la corrosion de l'acier doux a été étudié [50].

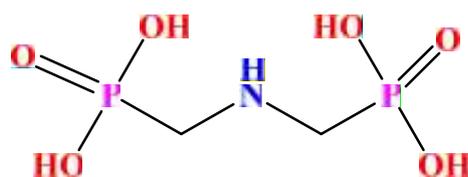


Figure I.31: Structure moléculaire de l'inhibiteur IDMPA

Le diméthyl-(4-méthoxyphényl) (phénylamino) méthyle phosphonate (DMMP) et le diméthyl phényle (phénylamino)méthylphosphonate (DPMP) (figure I.32) ont été synthétisés par Mahendra Yadav et *al.* L'étude de leurs pouvoirs inhibiteurs de corrosion vis-à-vis de l'acier N80 en milieu HCl 15% a été effectuée [51].

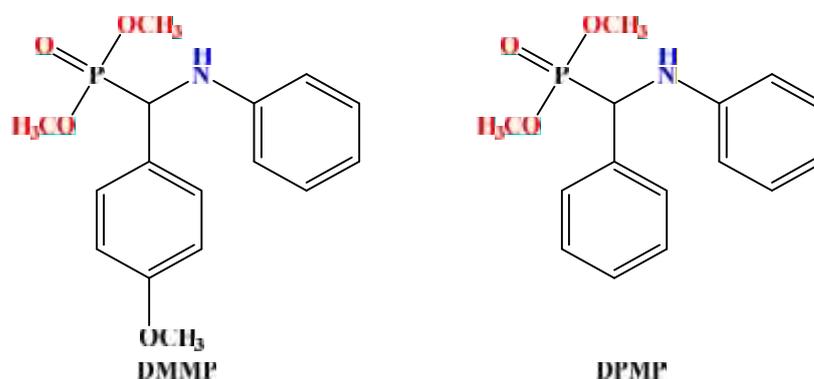


Figure I.32: Structure moléculaire de l'inhibiteur DMMP et DPMP

En 2015, S. Saker et *al* ont étudié l'activité inhibitrice de l'acide Méthylènebis (2-hydroxy-5, 1, 3-phénylène) bisméthylène tétraphosphonique (figure I.33) vis-à-vis de la corrosion de l'acier au carbone en solution 3% NaCl. Les résultats obtenus montrent que la molécule étudiée est un inhibiteur de corrosion efficace [52].

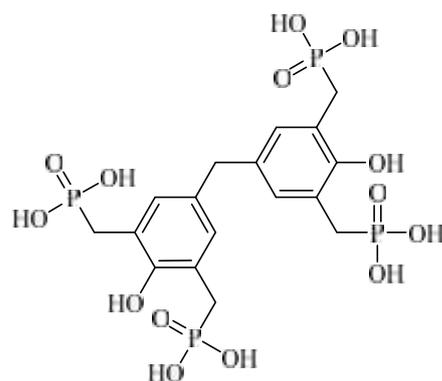


Figure I.33: Structure moléculaire de l'inhibiteur : Acide méthylènebis (2-hydroxy-5, 1, 3-phénylène)bisméthylène tétraphosphonique

La synthèse d'une série de cinq dérivés aryles, suivie par une étude de leurs activités inhibitrices de corrosion vis-à-vis de l'acier doux en milieu (HCl 1M) a été effectué par C.B. Verma et al (figure I.34). Les résultats liés à ces études montrent que ces composés sont des bons inhibiteurs de corrosion et leurs efficacités augmentent avec la concentration [53].

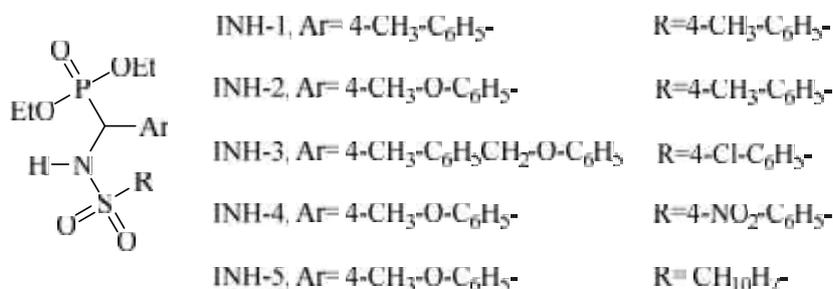


Figure I.34: Les structures moléculaires des inhibiteurs aryles sulfonamidométhylphosphonate

P. Johnraj et al [54] ont utilisé l'acide 2-chloroéthylphosphonique (2-CLEPA) (figure I.35), comme inhibiteur de corrosion de l'acier au carbone dans l'eau de mer.

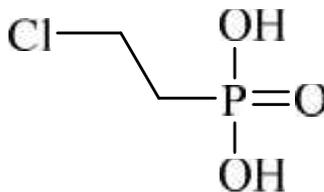


Figure I.35 : Structure de l'acide 2-chloroéthylphosphonique (2-CLEPA)

N. Chafai et al [43] ont étudié l'inhibition de la corrosion de l'acier XC48 dans l'acide sulfurique 0.5M par l'acide 4-(2-[[éthoxy (hydroxy) phosphonyl] (3-nitrophényl) méthyle] hydrazinyl) benzoïque AEHPNMHB (figure I.36).

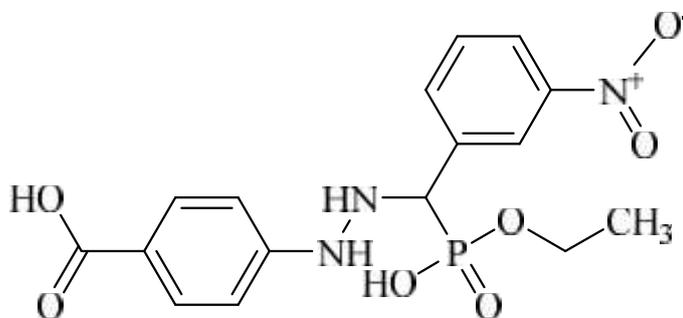


Figure I.36: Structure de l'acide 4-(2-[[éthoxy (hydroxy) phosphonyl] (3-nitrophényl) méthyle] hydrazinyl) benzoïque AEHPNMHB

N. Etteyeb et al [55] ont étudié la protection et le renforcement de l'acier contre la corrosion par l'acide phénylphosphonique (figure I.37).

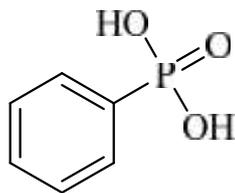


Figure I.37: Structure de l'acide phénylphosphonique

Récemment, K. Benbouguerra et al [44] ont étudié l'inhibition de la corrosion de l'acier XC48 dans l'acide sulfurique 0.5M par l'ester diethyl ((4-(diméthylamino)phényl)(phénylamino)méthyle)phosphonate (a-APD) (figure I.38).

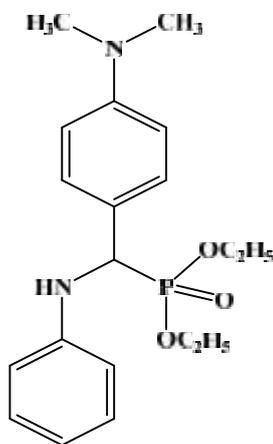


Figure I.38 : Structure de l'ester diethyl ((4-(diméthylamino) phényl) (phénylamino) méthyle)phosphonate (a-APD)

En 2018, S. Neeraj Kumar Gupta et al [56] ont étudié l'effet inhibiteur de trois acides -aminophosphonates (figure I.39):le diéthyle (((4-chlorophényl) amino) (phényle) méthyle) phosphonate (APCI-1), le diéthyle (((4-chlorophényl) amino) (4-méthoxyphényle) méthyle) phosphonate (APCI-2) et le diéthyle (1 - ((4-chlorophényl) amino) -3-phénylallyl) phosphonate (APCI-3), dans une solution de l'acide chlorhydrique 1 M , en comparant les résultats expérimentaux et théoriques.

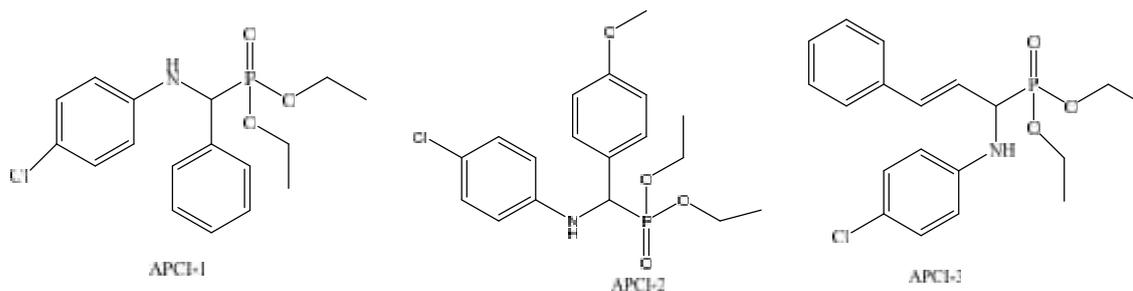


Figure I.39: Structures chimiques des acides APCI-1, APCI-2, APCI-3

R. Kerkour et al [57] ont démontré dernièrement, l'effet de l'acide dihydroxy benzyle phosphonique sur l'inhibition de la corrosion de l'acier inoxydable N304 en milieu acide sulfurique 0.5M (figure I.40).

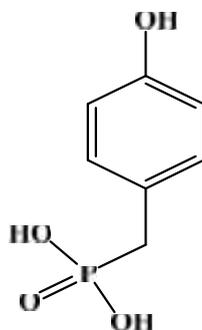


Figure I.40: Structure chimique de l'acide dihydroxy benzyle phosphonique

L. OUKSEL et al [58] ont étudié l'efficacité inhibitrice de corrosion de Diester [hydroxy (phényle) méthyle] phosphonate ester (DHPMP) et de l' [hydroxy (phényle) méthyle] phosphonate (HPMPA) (figure I.41) sur l'acier XC48 en milieu HCl 1 M. Les résultats montrent que DHPMP et HPMPA réduisent la corrosion de l'acier XC48 en milieu acide.

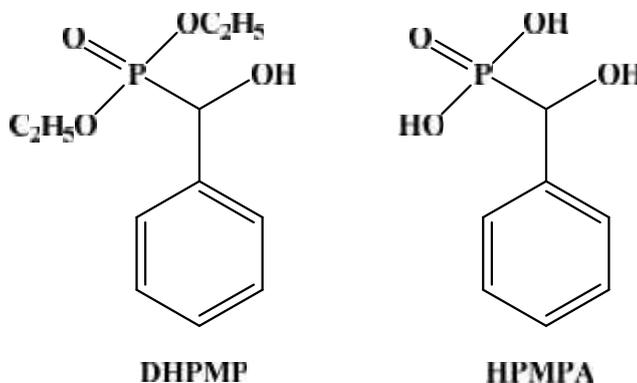


Figure I.41: Structures chimiques de Diester [hydroxy (phényl) méthyl] phosphonate ester (DHPMP) et de l' [hydroxy (phényl) méthyle] phosphonate (HPMPA)

1.3.5.2. Domaines de la médecine et de la biologie

Dans la conception de médicaments anticancéreux, des justifications ont été faites. La plus évidente est qu'une phosphonate, réplique exacte d'un phosphate biologiquement actif connu, peut inhiber le processus dans lequel le phosphate est impliqué. Le groupe CH_2 attaché à l'atome P a une taille et angle de liaison très similaire avec l'atome d'oxygène d'un phosphate. La grande stabilité de la liaison P-C devrait bloquer tous processus naturels importants impliquant l'hydrolyse d'un groupe ester de phosphate. Une deuxième raison est qu'un acide phosphonique conçu pour être semblable à un acide carboxylique naturel pourrait inhiber le travail biochimique de l'acide [59]. En utilisant ces concepts, des grandes quantités, d'acides phosphoniques a été synthétisés et donc avaient des propriétés chimiothérapeutiques utiles. Ci-après, on présente quelques exemples de ces médicaments.

Les dérivés de N- (phosphonométhyl) glycine sont utilisés pour inhiber la croissance des cancers et autres tumeurs par l'administration d'une quantité efficace soit par voie orale, rectale, ou par voie parentérale. La combinaison des dérivés de N- (phosphonométhyl) glycine avec des agents chimiothérapeutiques peuvent réprimer et réduire la croissance des cellules cancéreuses, y compris la leucémie, sans affecter les cellules normales [60].

Les bisphosphonates sont utilisés pour traiter les maladies dans lesquelles il existe une résorption osseuse excessive conduisant d'une part à des hypercalcémies et d'autre part à des atteintes osseuses à l'origine de douleurs et de fractures [61].

Les bisphosphonates contenant de l'azote comme pamidronate commercialisés sous le nom de (Aredia®), aledronate (Fosamax), risendronate (Actonel), et zolendronate (Zometa), présentés par la figure I. 42, représentent une classe importante des drogues actuellement employées pour traiter l'ostéoporose, la maladie de Paget et l'hypercalcémie [62].

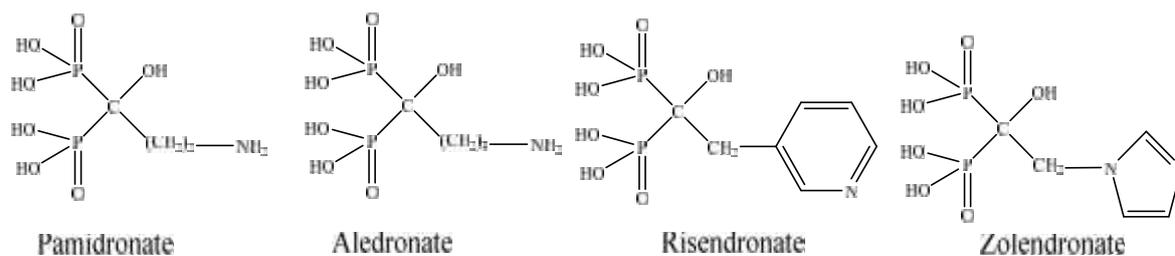


Figure I.42: Structures de certains exemples des médicaments à base des phosphonates utilisés dans le traitement du cancer des os

Plusieurs phosphonates nucléosidiques sont maintenant utilisées dans la préparation des médicaments antiviraux (Anti HIV, Anti HBV, Anti HCV et Anti HPV) [63], tel que le (S)-1-(3-hydroxy-2-phosphonylméthoxypropyl) cytosine (HPMPC, cidofovir) présenté dans le marché sous le nom Vistide[®] utilisé pour le traitement du syndrome d'immunodéficience acquise SIDA (figure I. 43-a). L'Adéfovir dipivoxil qui est indiqué dans le traitement des patients adultes atteints d'hépatite B chronique (figure I. 43-b), ainsi la Ribavirine qui est un composé à structure nucléosidique et qui a montré l'activité la plus forte contre l'influenza (figure I. 43-c).

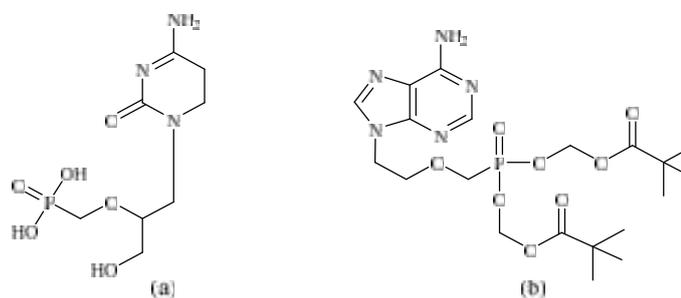


Figure I.43: Nucléosidiques phosphonates :

(a)- (S)-1-(3-hydroxy-2-phosphonylméthoxypropyl) cytosine (HPMPC, cidofovir)

(b)- bis (pivaloyloxyméthyle) ester du 9-(2-phosphonylméthoxyéthyle) adénine, bis (POM) PMEa ou l'Adéfovir dipivoxil

Les composés phosphorés contenant des hétérocycles tel que : les oxaphospholes, l'oxaphosphinine et le vinyloxaphosphinine phosphonate ont été décrits comme des anti-inflammatoires [64].

La découverte de l'antibiotique fosfomycine (Figure I.44) était un événement extrêmement important dans la chimie du phosphore. La fosfomycine est active contre les bactéries Gram-négatives et Gram-positives [65]. Alaphosphin, (figure I. 44) est un

antibiotique qui bloque la formation de la paroi bactérienne par inhibition de l'alanine-racémate.

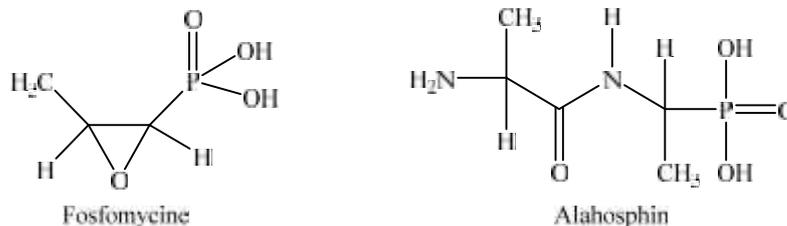


Figure I.44: Exemples de médicaments acides phosphoniques utilisés comme antibiotiques

En effet il a été démontré que quelques composés α -aminophosphonates peuvent être utilisés comme antioxydants, une étude réalisée sur l'activité antioxydante de quelques acides aminométhane phosphoniques démontre que ces composés, à la fois cycliques et acycliques protègent les membranes érythrocytes contre la peroxydation [66]. *Nicolae Onita* et al ont synthétisé de nouvelles molécules d'aminophosphonates doués de cette activité [67, 68].

1.3.5.3. Domaines d'agriculture

De nos jours les aminophosphonates sont utilisés quotidiennement dans plusieurs secteurs d'activité, par exemple, le Buminafos, est utilisé comme régulateur de la croissance des plantes. L'herbicide le plus utilisé au monde, le glyphosate α -N (phosphonométhyl) glycine (Round up ©) est aussi un acide aminophosphonique [69]. Les sels de diesters d'acide H-phosphonique possèdent les propriétés des plantes préservatives contre la pathogénèse causée par des fongicides (figure I. 45) [70].

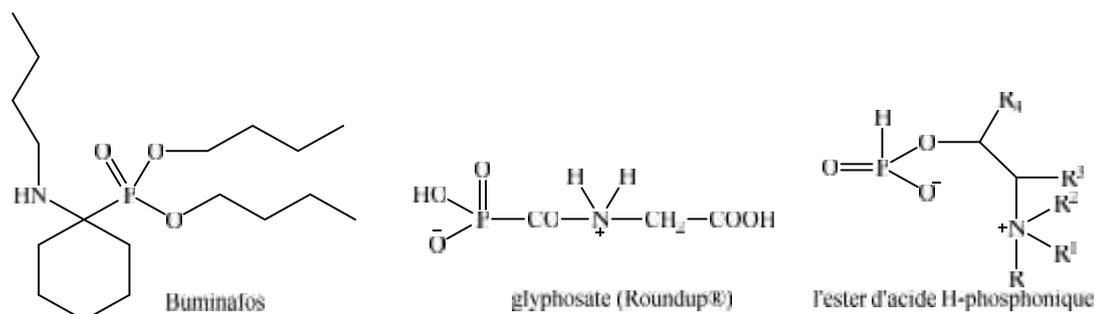


Figure I.45 : Structure des composés phosphonates utilisés dans l'agriculture

1.3.5.4. Domaines industriels

Les phosphonates sont utilisés aujourd'hui dans tous les domaines de l'industrie :

Dans la fabrication des pâtes et papiers et dans l'industrie textile, ils servent de stabilisateurs de blanchiment au peroxyde, par chélation des métaux qui pourraient inactiver le peroxyde. Dans les détergents, les phosphonates sont fréquemment utilisés parce qu'ils empêchent la précipitation des sels de calcium, stabilisent les agents blanchissants et empêchent l'accumulation de dépôt calcaire [71].

Dans le traitement des eaux comme des agents de chélation et de précipitation des métaux surtout les métaux lourds et toxiques, ceci permet d'éliminer ces métaux d'une façon très facile [72]. Dans ce contexte plusieurs études dans la littérature ont été effectuées afin de déterminer leurs impacts dans ces domaines.

Z. Amjad et al [73] ont étudié l'inhibition et la précipitation des sulfates de calcium dihydratés en milieu aqueux par trois composants l'acide polyacrylique (PAA), le PAPEMP et le mélange PAA/PAPEMP.

S. Chafaa et al [74] ont étudié le pouvoir chélatant de certains ligands dérivés de phosphonates à base du phénol substitué vis-à-vis de quelques métaux de transition et alcalinoterreux, en utilisant les techniques potentiométriques et spectroscopiques UV-vis. Ils ont déterminé que les ligands étudiés forment des complexes très stables avec les métaux utilisés.

N. Aliouane et al [75] ont étudié le pouvoir chélatant de trois dérivés d'acides phosphoniques vis-à-vis des ions Fe(III) et Cu(II) en milieu aqueux par titrage potentiométrique.

JOANNA et al [76] ont étudié le comportement chélateur de trois dérivés acides - aminophosphoniques vis-à-vis des ions Cu(II), Ni(II) et Zn(II), en utilisant les méthodes potentiométrique et spectroscopique.

I.4. Notions de bases de la corrosion et des inhibiteurs

Vu que le travail de cette thèse, vise l'élaboration de nouveaux inhibiteurs à base de phosphonates d'une part et l'étude de leurs propriétés inhibitrices de corrosion d'autre part, et afin de mieux comprendre les phénomènes destructifs de la corrosion, nous avons consacré ce paragraphe aux notions de base de corrosion et aux processus de la lutte contre les phénomènes de corrosion.

La corrosion est une dégradation du matériau ou de ses propriétés par réaction chimique avec l'environnement [77]. Cette définition admet que la corrosion est un

phénomène nuisible: elle détruit le matériau ou réduit ses propriétés, le rendant inutilisable pour une application prévue.

La corrosion métallique est le phénomène suivant lequel les métaux et alliages ont tendance, sous l'action de réactifs chimiques ou d'agents atmosphériques, à retourner vers leur état original d'oxyde, de sulfure, de carbonate ou de tout autre sel plus stable dans le milieu ambiant [78]. La corrosion d'un métal ou d'un alliage pouvant être de différentes formes: uniforme, localisée, galvanique, par piqure, caverneuse, érosion, sous contrainte, intergranulaire, sélective et fatigue, peut se développer selon différents processus, qui caractérisent chaque type de corrosion. On peut distinguer trois types de corrosion: chimique, électrochimique ou bactérienne.

En matière de protection contre la corrosion, il est possible d'agir sur le matériau lui-même (choix judicieux, formes adaptées, contraintes en fonction des applications,...), sur la surface du matériau (revêtement, peinture, tout type de traitement de surface,...) ou sur l'environnement avec lequel le matériau est en contact (inhibiteurs de corrosion).

1.4.1. Définition d'un inhibiteur de corrosion

La définition d'un inhibiteur de corrosion n'est pas unique, néanmoins celle retenue par le National Association of Corrosion Engineers (NACE) est la suivante : un inhibiteur est «une substance chimique qui, ajoutée à faible concentration au milieu corrosif, ralentit ou stoppe le processus de corrosion d'un métal placé au contact de ce milieu» [79].

1.4.1.1. Fonctions essentielles d'un inhibiteur de corrosion

D'une manière générale un inhibiteur doit :

- abaisser la vitesse de corrosion d'un métal, sans en affecter les caractéristiques physico-chimiques, en particulier la résistance mécanique ;
- être stable en présence des autres constituants du milieu, en particulier vis-à-vis des oxydants ;
- être stable aux températures d'utilisation ;
- être efficace à faible concentration ;
- être compatible avec les normes de non-toxicité ;
- être peu onéreux pour espérer déboucher sur des valorisations industrielles.

1.4.1.2. Utilisations industrielles courantes des inhibiteurs

Les inhibiteurs ont plusieurs domaines traditionnels d'application :

- le traitement des eaux (eaux sanitaires, eaux de procédés industriels, etc.) ;
- l'industrie du pétrole : forage, extraction, raffinage, stockage et transport.
- l'industrie des peintures sur métaux où les inhibiteurs sont des additifs assurant la protection anticorrosion des métaux.

1.4.1.3. Classement des inhibiteurs

Des classements simples peuvent être proposés [80] :

- soit à partir de la nature des produits (inhibiteurs organiques ou minéraux);
- soit à partir de leur mécanisme d'action électrochimique (inhibiteurs cathodiques, anodiques ou mixtes);
- soit aussi à partir de leurs mécanismes d'interface et principes d'action (adsorption à la surface du métal et/ou formation d'un film protecteur).

1.4.1.3.1. Classement selon la nature de l'inhibiteur

1.4.1.3.1.1. Les inhibiteurs organiques

Les molécules organiques sont promises à un développement plus que certain en matière d'inhibiteur de corrosion : leur utilisation est actuellement préférée à celles d'inhibiteurs inorganiques pour des raisons d'écotoxicité essentiellement.

L'action inhibitrice de ces composés organiques est liée à la formation (par adsorption) d'une barrière plus ou moins continue, mais d'épaisseur finie, qui empêche l'accès de la solution au métal. Ils possèdent au moins un atome servant de centre actif pour leur fixation sur le métal tel que l'azote (amines, amides, imidazolines, triazoles...), l'oxygène (alcools cétyléniques, carboxylates, oxadiazoles...), le soufre (dérivé de la thiourée, mercaptans, sulfoxydes, thiazoles...) ou le phosphore (phosphonates). L'une des limitations dans l'utilisation de ces produits peut être l'élévation de la température, les molécules organiques sont souvent instables à chaud.

La molécule se lie à la surface par son groupement fonctionnel, alors que sa partie non polaire, plus volumineuse, bloque partiellement la surface active (figure I.46), parmi les autres paramètres structuraux pouvant influencer l'efficacité des inhibiteurs, on peut citer :

-l'aire moléculaire de l'inhibiteur projetée sur la surface métallique. Cette projection dépend des différentes possibilités d'arrangement des ions organiques ou des molécules à l'interface métal / solution [81] ;

-l'influence exercée par le poids moléculaire [82].

-l'importance de la configuration moléculaire, descripteurs de la molécule, à savoir l'énergie HOMO, l'énergie LUMO et moment dipolaire μ ...) [82].

-l'influence de la nature de substituant [83].

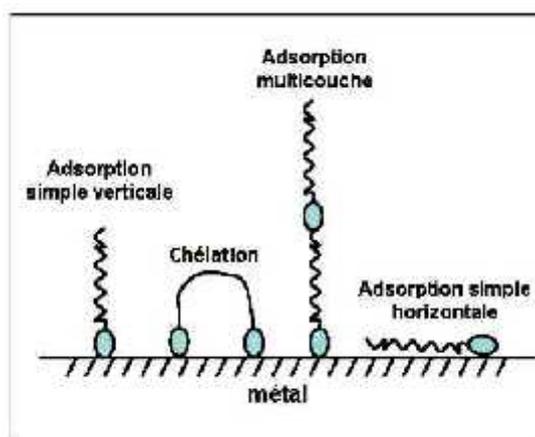


Figure I. 46: Représentation schématique des modes d'adsorption des molécules organiques inhibitrices sur une surface métallique

1.4.1.3.1.2. Les inhibiteurs minéraux

Les molécules minérales sont utilisées le plus souvent en milieu proche de la neutralité, voire en milieu alcalin et plus rarement en milieu acide. Les produits se dissocient en solution et ce sont souvent leurs produits de dissociation qui assurent les phénomènes d'inhibition (anions et cations). Les cations inhibiteurs sont essentiellement Ca^{2+} et Zn^{2+} et ceux qui forment des sels insolubles avec certains anions tels que l'hydroxyle OH. Les principaux anions inhibiteurs sont les oxo-anions du type XO_4^{n-} tels que les chromates, les molybdates, les phosphates, les silicates, ... [84-87].

Le nombre de molécules en usage à l'heure actuelle va en se restreignant, car la plupart des produits efficaces présentent un côté néfaste pour l'environnement. Cependant, de nouveaux complexes organiques de chrome III et d'autres cations (Zn^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Al^{2+} , Zr^{2+} , Fe^{2+} , Mg^{2+} , Fe^{2+} , Mn^{2+} ...) efficaces contre la corrosion et non toxiques ont été développés [88].

1.4.1.3.2. Classement selon le mécanisme d'action électrochimique

Le rôle de l'inhibiteur sera nécessairement de diminuer la vitesse des deux réactions et dans certains cas les deux à la fois. Si l'inhibiteur ralentit la réaction d'oxydation en bloquant les sites anodiques (siège de l'oxydation du métal), il est appelé **inhibiteur anodique**. De la même façon, si l'inhibiteur ralentit la réaction de réduction en bloquant les sites cathodiques (siège de la réduction de l'oxygène dissous en milieu aéré ou siège de la réduction du proton H^+ en milieu acide), il est appelé **inhibiteur cathodique**. Les **inhibiteurs mixtes** agissent à la fois pour diminuer la vitesse de la réaction anodique et celle de la réaction cathodique [89].

1.4.1.3.3. Classement selon le mécanisme d'action inter faciale

1.4.1.3.3.1. Les inhibiteurs d'adsorption

Les inhibiteurs d'adsorption, c'est-à-dire ceux qui agissent en formant des films de molécules adsorbées à la surface du métal, sont plutôt utilisés en milieu acide, car dans ce cas il n'y a pas de couche d'oxyde à la surface de l'acier, l'inhibiteur s'adsorbe directement sur la surface métallique par physisorption ou chimisorption, l'inhibiteur forme ainsi un film mono ou bidimensionnel à la surface de l'acier, qui a un effet isolant vis-à-vis des espèces agressives.

1.4.1.3.3.2. Les inhibiteurs de passivation

Les inhibiteurs de passivation sont des inhibiteurs minéraux, ils provoquent la passivation spontanée du métal en renforçant la couche d'oxyde formée naturellement sur la surface du métal, ils se réduisent sur les pores de la couche d'oxyde/hydroxyde plus au moins protectrice qui se forme naturellement sur la surface métallique.

1.4.1.4. Type d'adsorption

L'adsorption des composés organiques peut être décrite par deux principaux types d'interaction à savoir l'adsorption physique et la chimisorption. Ces deux types d'adsorption sont influencés par la nature et la charge du métal, la structure chimique du produit organique et le type d'électrolyte [90].

1.4.1.4.1. L'adsorption physique (la physisorption)

L'adsorption physique est due aux forces de Van Der Waals ou aux forces électrostatiques existant entre la charge ionique ou les dipôles de l'espèce inhibitrice et la surface du métal électriquement chargée [91].

1.4.1.4.2.L'adsorption chimique (chimisorption)

La chimisorption est un mécanisme plus fréquent que le mécanisme de physisorption et conduit à une efficacité de l'inhibiteur plus importante. Elle consiste en la mise en commun d'électrons entre la partie polaire de la molécule et les orbitales "d" vacantes de la surface métallique, ce qui engendre la formation de liaisons chimiques plus stables car basées sur des énergies de liaison plus importantes. Les électrons proviennent en grande majorité des doublets non liants des molécules inhibitrices possédant des hétéroatomes tels que O, N, S, P,... en effet plus les atomes fonctionnels ont tendance à former des liaisons avec le métal en donnant facilement des électrons, plus les inhibiteurs sont efficaces. Pour une série de molécules organiques qui ne diffèrent que par leurs atomes fonctionnels, l'adsorption et donc l'efficacité de l'inhibition augmente avec la diminution de l'électronégativité de ces atomes fonctionnels [92,93].

L'efficacité de l'inhibition augmente dans l'ordre suivant : $O < N < S < Se < P$.

Références bibliographiques:

- [1] Issleib, K. « D. E. C. Corbridge. Phosphorus, an Outline of Its Chemistry, Biochemistry and Technology. Verlag Elsevier Scientific Publishing Company Amsterdam, Oxford, New York, 2nd Ed. 1980 560 Seiten, Preis US \$ 95,00; Dfl. 195,00 ». *Kristall Und Technik* 16, n° 4 (1981): 456-456.
- [2] Toy, A. D. F. « Phosphorus Chemistry in Everyday Living. » *Phosphorus Chemistry in Everyday Living.*, 1976.
- [3] Farber, E. « Cell Proliferation as a Major Risk Factor for Cancer: A Concept of Doubtful Validity ». *Cancer Research* 55, n° 17 (1 septembre 1995): 3759-62.
- [4] Ashley, K., D. Cordell, et D. Mavinic. « A Brief History of Phosphorus: From the Philosopher's Stone to Nutrient Recovery and Reuse ». *Chemosphere, The Phosphorus Cycle*, 84, n° 6 (1 août 2011): 737-46.
- [5] Emsley J, Et Hall D. *The Chemistry Of Phosphorus. Environmental, Organic, Inorganic, Biochemical And Spectroscopic Aspects.*, 1976.
- [6] « Les allumettes françaises ou la singulière histoire des empoisonnements par le phosphore blanc - Persée ». Consulté le 15 septembre 2020.
- [7] Opresko, D. « Summary Review of Health Effects Associated with Monochloroethane: Health Issue Assessment ». Environmental Protection Agency, Research Triangle Park, NC (USA). Environmental Criteria and Assessment Office, 1 juin 1988.
- [8] « A Guide to Organophosphorus Chemistry - Louis D. Quin - Google Livres ».
- [9] Westheimer, F. H. « The Role of Phosphorus in Chemistry and Biochemistry ». In *Phosphorus Chemistry*, 486:1-17. ACS Symposium Series 486. American Chemical Society, 1992.
- [10] Largman, T., et S. Sifniades. « Extraction of Uranium US Patent 4,402,917, 1983 ». In *Chem. Abstr*, Vol. 99, 1983.
- [11] Emsley, J., et D. Hall. « The Chemistry of Phosphorus, John Wiley and Sons ». *Inc., New York*, 1976.
- [12] Evans, David A., Jeffrey S. Johnson, et Edward J. Olhava. « Enantioselective Synthesis of Dihydropyrans. Catalysis of Hetero Diels- Alder Reactions by Bis (oxazoline) Copper (II) Complexes ». *Journal of the American Chemical Society* 122, n° 8 (2000): 1635–1649.
- [13] Murphy, Patrick J. *Organophosphorus reagents: a practical approach in chemistry.*

Practical Approach in Chemistr, 2004.

[14] DeFrank, Joseph J., et Tu-Chen Cheng. « Purification and properties of an organophosphorus acid anhydrase from a halophilic bacterial isolate. » *Journal of bacteriology* 173, n° 6 (1991): 1938–1943.

[15] Menshutkin, N. « Ueber die Einwirkung des Chloracetyls auf phosphorige Säure ». *Justus Liebigs Annalen der Chemie* 133, n° 3 (1865): 317–320.

[16] « Acetodiphosphorige Säure - Baeyer - 1897 - Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft - Wiley Online Library ». Consulté le 21 septembre 2020

[17] « Ueber die Constitution der phosphorigen Säure ». *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft* 30, n° 1 (1897): 1003–1009.

[18] Michaelis, A., et R. Kaehne. « Ueber Das Verhalten Der Jodalkyle Gegen Die Sogen. Phosphorigsäureester Oder O-Phosphine ». *Berichte Der Deutschen Chemischen Gesellschaft* 31, n° 1 (1898): 1048-55.

[19] Arbuzov, A. E. « On the structure of phosphonic acid and its derivates: Isometization and transition of bonds from trivalent to pentavalent phosphorus ». *J. Russ. Phys. Chem. Soc* 38 (1906): 687.

[20] « PUDOVIK, Arkadij Nikolaevi . G.A. Zameteeva. New... - Google Scholar ».

[21] Abramov, V. S. « 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.

[22] Kabachnik, Martin I. et Medved, T. Ya. « New synthesis of aminophosphonic acids ». In : *Dokl. Akad. Nauk SSSR*. 1952. p. 689-692.

[23] Fields, Ellis K. « The synthesis of esters of substituted amino phosphonic acids^{1a} ». *Journal of the American Chemical Society* 74, n° 6 (1952): 1528–1531.

[24] Kukhar, V. P., et H. R. Hudson. « Aminophosphonic and aminophosphinic acids. Chemistry and biological activity. Chichester; New York; Weinheim; Brisbane; Singapore », 2000.

[25] Lacour, Stella, Véronique Deluchat, Jean-Claude Bollinger, et Bernard Serpaud. « Complexation of trivalent cations (Al (III), Cr (III), Fe (III)) with two phosphonic acids in the pH range of fresh waters ». *Talanta* 46, n° 5 (1998): 999–1009.

[26] Popov, Konstantin, Hannu Rönkkömäki, et Lauri HJ Lajunen. « Critical evaluation of stability constants of phosphonic acids (IUPAC technical report) ». *Pure and applied chemistry* 73, n° 10 (2001): 1641–1677.

[27] Fleisch, H. « Bisphosphonates: a new class of drugs in diseases of bone and calcium

- metabolism ». In *Bisphosphonates and tumor osteolysis*, 1–28. Springer, 1989.
- [28] Michaelis, A., et R. Kaehne. « Ueber das Verhalten der Jodalkyle gegen die sogen. Phosphorigsäureester oder O-Phosphine ». *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft* 31, n° 1 (1898): 1048–1055.
- [29] Arbuzov, A. E. « On the structure of phosphonic acid and its derivatives: Isometization and transition of bonds from trivalent to pentavalent phosphorus ». *J. Russ. Phys. Chem. Soc* 38 (1906): 687.
- [30] Bhattacharya, Alok K., et G. Thyagarajan. « Michaelis-arbuzov rearrangement ». *Chemical reviews* 81, n° 4 (1981): 415–430.
- [31] Pudovik, A. N., et I. V. Konovalova. « Addition reactions of esters of phosphorus (III) acids with unsaturated systems ». *Synthesis* 1979, n° 02 (1979): 81–96.
- [32] Kabachnik, M. I., et T. Y. Medved. «
 ». *Dokl Akad Nauk SSSR Khim* 83 (1952): 689–692.
- [33] Fields, Ellis K. « The synthesis of esters of substituted amino phosphonic acids I ». *Journal of the American Chemical Society* 74, n° 6 (1952): 1528–1531.
- [34] Zefirov, Nikolay S., et Elena D. Matveeva. « Catalytic Kabachnik-Fields reaction: new horizons for old reaction ». *Arkivoc* 1, n° 11 (2008): 1–17.
- [35] Moedritzer, Kurt, et R. R. Irani. « Synthesis and properties of mono- and poly-methylene-diphosphonic acids and esters ». *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry* 22, n° 3-4 (1961): 297–304.
- [36] Moedritzer, Kurt, et Riyad R. Irani. « The direct synthesis of α -aminomethylphosphonic acids. Mannich-type reactions with orthophosphorous acid ». *The Journal of organic chemistry* 31, n° 5 (1966): 1603–1607.
- [37] Tyka, Roman. « Novel synthesis of α -aminophosphonic acids ». *Tetrahedron Letters* 11, n° 9 (1970): 677–680.
- [38] Redmore, Derek. « Chemistry of phosphorous acid: new routes to phosphonic acids and phosphate esters ». *The Journal of Organic Chemistry* 43, n° 5 (1978): 992–996.
- [39] Rezaei, Zahra, Habib Firouzabadi, Nasser Iranpoor, Abbas Ghaderi, Mohammad Reza Jafari, Abbas Ali Jafari, et Hamid Reza Zare. « Design and one-pot synthesis of α -aminophosphonates and bis (α -aminophosphonates) by iron (III) chloride and cytotoxic activity ». *European Journal of Medicinal Chemistry* 44, n° 11 (2009): 4266–4275.
- [40] Gangwar, Nidhi, et Virendra Kumar Kasana. « Tartaric acid-catalyzed synthesis of α -aminophosphonates under solvent-free conditions ». *Synthetic Communications* 41, n° 18 (2011): 2800–2804.

- [41] Hellal, A., S. Chafaa, et N. Chafai. « Synthesis, characterization and computational studies of three -amino-phosphonic acids derivatives from Meta, Ortho and Para aminophenol ». *Journal of Molecular Structure* 1103 (2016): 110–124.
- [42] Hellal, Abdelkader, Salah Chafaa, et Lasnoui Touafri. « An eco-friendly procedure for the efficient synthesis of diethyl -aminophosphonates in aqueous media using natural acids as a catalyst ». *Korean Journal of Chemical Engineering* 33, n° 8 (2016): 2366–2373.
- [43] Chafai, Nadjib, Salah Chafaa, Khalissa Benbouguerra, Djamel Daoud, Abdelkader Hellal, et Mouna Mehri. « Synthesis, characterization and the inhibition activity of a new -aminophosphonic derivative on the corrosion of XC48 carbon steel in 0.5 M H₂SO₄: experimental and theoretical studies ». *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers* 70 (2017): 331–344.
- [44] Benbouguerra, Khalissa, Salah Chafaa, Nadjib Chafai, Mouna Mehri, Ouahiba Moumeni, et Abdelkader Hellal. « Synthesis, Spectroscopic Characterization and a Comparative Study of the Corrosion Inhibitive Efficiency of an -Aminophosphonate and Schiff Base Derivatives: Experimental and Theoretical Investigations ». *Journal of Molecular Structure* 1157 (5 avril 2018): 165-76.
- [45] Mehri, Mouna, Nadjib Chafai, Louiza Ouksel, Khalissa Benbouguerra, Abdelkader Hellal, et Salah Chafaa. « Synthesis, electrochemical and classical evaluation of the antioxidant activity of three -aminophosphonic acids: Experimental and theoretical investigation ». *Journal of Molecular Structure* 1171 (2018): 179–189.
- [46] Amar, H., J. Benzakour, A. Derja, D. Villemin, B. Moreau, et 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 ». *Applied surface science* 252, n° 18 (2006): 6162–6172.
- [47] Ramesh, S., S. Rajeswari, et S. Maruthamuthu. « Corrosion inhibition of copper by new triazole phosphonate derivatives ». *Applied surface science* 229, n° 1-4 (2004): 214–225.
- [48] Labjar, Najoua, Mounim Lebrini, Fouad Bentiss, Nour-Eddine Chihib, Souad El Hajjaji, et Charafeddine Jama. « Corrosion inhibition of carbon steel and antibacterial properties of aminotris-(methylenephosphonic) acid ». *Materials Chemistry and Physics* 119, n° 1-2 (2010): 330–336.
- [49] Laamari, R., J. Benzakour, F. Berrekhis, A. Abouelfida, A. Derja, et D. Villemin.

« Corrosion inhibition of carbon steel in hydrochloric acid 0.5 M by hexa methylene diamine tetramethyl-phosphonic acid ». *Arabian Journal of Chemistry* 4, n° 3 (2011): 271–277.

[50] Prabakaran, M., K. Vadivu, S. Ramesh, et V. Periasamy. « Corrosion protection of mild steel by a new phosphonate inhibitor system in aqueous solution ». *Egyptian Journal of Petroleum* 23, n° 4 (2014): 367–377.

[51] Yadav, Mahendra, Dipti Sharma, Sumit Kumar, I. Bahadur, et 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.

[52] Saker, S., N. Aliouane, H. Hammache, S. Chafaa, et G. Bouet. « Tetrakisphosphonic acid as eco-friendly corrosion inhibitor on carbon steel in 3% NaCl aqueous solution ». *Ionics* 21, n° 7 (2015): 2079–2090.

[53] Verma, Chandrabhan, A. Singh, G. Pallikonda, M. Chakravarty, M. A. Quraishi, I. Bahadur, et 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.

[54] Johnraj, P., A. John Amalraj, P. Pandian, A. Kasthuri, et V. Dharmalingam. « Inhibitive effect of Halophosphonic acid on the corrosion of carbon steel in sea water », s. d.

[55] Etteyeb, Naceur, L. Dhouibi, Hisasi Takenouti, et E. Triki. « Protection of reinforcement steel corrosion by phenylphosphonic acid pre-treatment PART II: Tests in mortar medium ». *Cement and Concrete Composites* 65 (2016): 94–100.

[56] Gupta, Neeraj Kumar, Chandrabhan Verma, R. Salghi, H. Lgaz, A. K. Mukherjee, et M. A. Quraishi. « New phosphonate based corrosion inhibitors for mild steel in hydrochloric acid useful for industrial pickling processes: experimental and theoretical approach ». *New Journal of Chemistry* 41, n° 21 (2017): 13114–13129.

[57] Kerkour, R., S. Chafaa, N. Maouche, O. Moumeni, et N. Chafai. « Corrosion Inhibition of Stainless Steel N304 by Dihydroxy Benzyl Phosphonic Acid in 0.5 M H₂SO₄: Experimental and Theoretical Studies ». *IJCT Vol.26(1) [January 2019]*, janvier 2019.

[58] Ouksel Lahmidi, Louiza. « Synthèse, propriétés spectrales, efficacité inhibitrice de corrosion et activité biologique d'une série d'hydroxyphosphonates: étude expérimentale et

théorique », 2018.

[59] (a) Fleisch, Herbert. « The role of bisphosphonates in breast cancer: Development of bisphosphonates ». *Breast Cancer Research* 4, n° 1 (2001): 1–5.

(b) Krise, Jeffrey P., et Valentino J. Stella. « Prodrugs of phosphates, phosphonates, and phosphinates ». *Advanced drug delivery reviews* 19, n° 2 (1996): 287–310.

[60] Chen, Ru-Yu, et Li-Juan Mao. « The synthesis and antitumor activity of novel 1, 3, 5, 2-triazaphosphorines linked with nitrogen mustards ». *Heteroatom Chemistry* 5, n° 2 (1994): 125–129.

[61] Reichenberg, Armin, Jochen Wiesner, Claus Weidemeyer, Erhard Dreiseidler, Silke Sanderbrand, Boran Altincicek, Ewald Beck, Martin Schlitzer, et Hassan Jomaa. « Diaryl ester prodrugs of FR900098 with improved in vivo antimalarial activity ». *Bioorganic & medicinal chemistry letters* 11, n° 6 (2001): 833

[62] Luckman, Steven P., David E. Hughes, Fraser P. Coxon, R. Graham G. Russell, et Michael J. Rogers. « Nitrogen-containing bisphosphonates inhibit the mevalonate pathway and prevent post-translational prenylation of GTP-binding proteins, including Ras ». *Journal of bone and mineral research* 13, n° 4 (1998): 581–589.

[63] De Clercq, Erik. « 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, n° 7 (2007): 911–922.

[64] « KIRKIACHARIAN, Serge. Guide de chimie médicinale... - Google Scholar ». Consulté le 21 septembre 2020.

[65] Quin, Louis D. *A guide to organophosphorus chemistry*. John Wiley & Sons, 2000. –835.

[66] Kleszczynska, HALINA, et JANUSZ Sarapuk. « New aminophosphonates with antioxidative activity ». *Cellular and Molecular Biology Letters* 6, n° 1 (2001): 83–92.

[67] Oni a, Nicolae, Ioana i u, Mircea Penescu, Victor Lorin Purcarea, Et Ludovic Kurunczi. « Synthesis, Characterization And Biological Activity Of Some - Aminophosphonates ». *Synthesis* 58 (2010): 5.

[68] Krishnaa, A. Bala, M. Veera Narayana Reddy, G. Chandra Shekar Reddy, B. S. Krishnaa, S. K. Nayakb, et C. Suresh Reddy. « Synthesis, anti-oxidant and antibacterial properties of diethyl (4-flouro-3-nitro phenylamino)(substituted phenyl) methyl phosphonates ». *The International Journal of Applied Biology and Pharmaceutical Technology* 1, n° 3 (2010): 873–882.

- [69] Emsley, J., et D. Hall. « The Chemistry of Phosphorus, John Wiley and Sons ». *Inc., New York*, 1976.
- [70] Troev, Koli D. *Chemistry and application of H-phosphonates*. Elsevier, 2006.
- [71] products, HERA (Human & Environmental Risk Assessment on ingredients of European household cleaning. « Phosphonates », 2004.
- [72] Putschew, Anke, et Martin Jekel. « Iodierte Röntgenkontrastmittel im anthropogen beeinflussten Wasserkreislauf ». *Vom Wasser* 97 (2001): 103–113.
- [73] Zahid, Amjad, T. Landgraf Robert, et L. Penn Jeremy. « Calcium sulfate dihydrate (gypsum) scale inhibition by PAA, PAPEMP, and PAA/PAPEMP blend ». *International Journal of Corrosion and Scale Inhibition* 3, n° 1 (2014): 035–047.
- [74] SCHWING-WEILL, M.-J., Salah Chafaa, Jean Meullemeestre, et Francois Vierling. « Cation Complexation by (o-Hydroxyphenyl) methylphosphonic Acids. Part 1. Complexation of Ni²⁺ and Zn²⁺. » *ChemInform* 26, n° 42 (1995): no–no.
- [75] Aliouane, Nabila, Salah Chafaa, Tahar Douadi, Jean-Jacques Hélesbeux, Mustayeen A. Khan, Olivier Duval, et Gilles Bouet. « Novel polydentate phosphonic acids: protonation and stability constants of complexes with Fe (III) and Cu (II) in aqueous medium ». *Heteroatom Chemistry: An International Journal of Main Group Elements* 21, n° 2 (2010): 51–62.
- [76] Gał zowska, Joanna, Paweł Kafarski, Henryk Kozłowski, Piotr Młynarz, Valeria M. Nurchi, et Tiziana Pivetta. « N, N-Ethylenediaminobis (benzylphosphonic acids) as a potent class of chelators for metal ions ». *Inorganica Chimica Acta* 362, n° 3 (2009): 707–713.
- [77] Latanision, R. M. « Current and projected impact of corrosion science and engineering ». *Materials performance* 26, n° 10 (1987): 9–16.
- [78] Bénard, J., A. Michel, J. Philibert, et J. Talbot. « Métallurgie Générale, Masson et Cie ». *Editeurs, Paris VI*, 1969, 49–52.
- [79] Norman, E. H. « NACE Glossary of Corrosion Terms ». *Materials Protection* 4, n° 1 (1965): 79.
- [80] Landolt, D. *Corrosion et chimie de surface des métaux*, Alden. Oxford, 1993.
- [81] Annand, R. R., R. M. Hurd, et Norman Hackerman. « Adsorption of monomeric and polymeric amino corrosion inhibitors on steel ». *Journal of the Electrochemical Society* 112, n° 2 (1965): 138.

- [82] « ZUCCHI, F., TRABANELLI, G., et GULLINI, G. The inhibitory... - Google Scholar ». Consulté le 21 septembre 2020.
- [83] « HACKERMAN, Norman et MAKRIDES, A. C. Action of polar... - Google Scholar ». Consulté le 21 septembre 2020.
- [84] « ROZENFEL D, Iosif L vovich. Corrosion inhibitors.... - Google Scholar ». Consulté le 21 septembre 2020.
- [85] Gardner, G. et Nathan, C. C. Corrosion inhibitors. *Houston, TX: NACE*, 1973, p. 156.
- [86] Koudelka, M., J. Sanchez, et J. Augusty ski. « On the nature of surface films formed on iron in aggressive and inhibiting polyphosphate solutions ». *Journal of the Electrochemical Society* 129, n° 6 (1982): 1186.
- [87] Nancollas, G. H. « Phosphate precipitation in corrosion protection: Reaction mechanisms ». *Corrosion* 39, n° 3 (1983): 77–82.
- [88] Locquet, S., M. Lagrenée, J. Bonnans, et F. Bentiss. « Observing a frozen ferromagnetic moment at the ferromagnet/antiferromagnet interface of an exchange bias system ». *Patent Wo* 10179 (2002).
- [89] Schaschl, E. Methods for evaluation and testing of corrosion inhibitors. *CC Nathan (Houston, TX: NACE, 1981)*, 1973, p. 28.
- [90] Thomas, J. G. N. « Some new fundamental aspects in corrosion inhibition ». *Corrosion Inhibitors, Ferrara, Italy*, 1980, 453–470.
- [91] Antropov, L. I. Introduction The aim of the paper is:(i) to consider a new method of study of the inhibitors of metallic corrosion; and (ii) to discuss some salient points of a new method of protection of metals from. In: *First International Congress on Metallic Corrosion: London, 10-15 April, 1961*. Butterworths, 1962. p. 147.
- [92] McCafferty, E. « Corrosion control by coating ». *Science Press, Princeton, NJ* 279 (1979).
- [93] TrabANELLI, G. « Corrosion inhibitors, in “Corrosion Mechanisms”, ed. F ». *F. Mansfeld (Newyork, Ny, Mercel Dekker, pp. 119, 1987*.

Chapitre II

Analyses et méthodes expérimentales

Chapitre II : Analyses et méthodes expérimentales

II.1. Introduction

Ce chapitre est subdivisé en deux parties, la première partie est consacrée aux différentes méthodes physicochimiques appliquées pour identifier les matériaux élaborés. La seconde partie présente la description des techniques et méthodes expérimentales utilisées au cours d'étude de l'inhibition de la corrosion de l'acier au carbone XC38 par les produits synthétisés, et les détails computationnels des calculs de chimie quantique et de simulation de dynamique moléculaire.

II.2. Techniques expérimentales utilisées pour la synthèse

II.2.1. Réactifs et solvants

II.2.1.1. Solvants utilisés

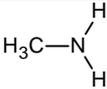
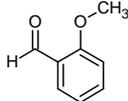
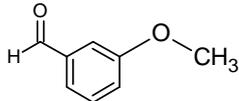
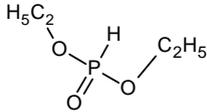
Tous les produits chimiques utilisés, sont des produits commercialisés de type, Sigma-Aldrich ou Fluka, ils sont utilisés sans traitement préalable.

L'eau bi-distillée, L'acétate d'éthyle (AcOEt, T° ébullition= 77°C), l'éthanol (EtOH, T° ébullition = 78°C), le méthanol (MeOH, 99,8%).

II.2.1.2. Réactifs utilisés

Pour l'élaboration des inhibiteurs visés par le plan de travail de cette thèse, nous avons utilisé les réactifs regroupés dans le tableau II. 1.

Tableau II.1:Caractères physicochimiques principaux des réactifs utilisés

| Réactifs | Pureté | Formule brute | M (g/mol) | Densité | Structure chimique |
|----------------------|--------|---|-----------|---------|---|
| Méthylamine | 99.5% | CH ₅ N | 31.1 | 0.897 |  |
| 2-metoxybenzaldehyde | 97% | C ₈ H ₈ O ₂ | 136.15 | 1.127 |  |
| 3-metoxybenzaldehyde | 97% | C ₈ H ₈ O ₂ | 136.15 | 1.117 |  |
| Diethylphosphite | 99% | C ₄ H ₁₁ O ₃ P | 138.10 | 1.073 |  |

II.2.2. Mesure du Points de fusion

Le point de fusion ou température de fusion d'un solide est une grandeur physico-chimique qui caractérise à une pression donnée la température de changement d'état solide-liquide d'un corps pur. La détermination du point de fusion d'un produit cristallisé permet de l'identifier et de contrôler sa pureté [1]. L'appareillage le plus classique pour mesurer un point de fusion est le banc Kofler. Cet appareil à gradient de température présente une variation continue de température d'une extrémité à l'autre. Le solide analysé est progressivement décalé sur le banc Kofler afin de visualiser le changement d'état solide-liquide.

II.2.3. Spectrophotométrie UV-Vis

Le spectre UV-Vis d'une molécule en solution se définit comme la variation de l'absorbance en fonction de la longueur d'onde (λ) de la lumière incidente. Un spectre est enregistré à partir d'une solution de concentration connue dans un solvant déterminé, disposé dans une cuve d'épaisseur calibrée. Une molécule pourra être caractérisée en spectrophotométrie d'absorption moléculaire UV-vis par la description de son spectre $A=f(\lambda)$, en précisant les maxima et minima d'absorption, et le coefficient d'extinction moléculaire aux longueurs d'ondes correspondantes, ainsi que le solvant [2]. Le spectre d'absorption UV-Vis permet de caractériser une molécule. Il est, par conséquent, un des critères d'identification de la molécule. Toutefois, l'absorption dans l'UV-Vis permet plutôt de caractériser des groupements fonctionnels, et non une molécule dans son ensemble. Ainsi, la spectrophotométrie d'absorption moléculaire UV visible ne permet pas d'identifier de façon absolue une molécule, et les spectres des molécules d'une même famille chimique sont très proches donc difficiles à différencier.

II.2.4. Spectroscopie infrarouge IR

La spectroscopie infrarouge est une technique efficace pour le suivi de l'avancement des réactions chimiques et une méthode adéquate d'investigation structurale des matériaux solides. En effet l'étude des spectres indique la présence ou non des bandes caractéristiques de groupements donnés dans des molécules, et conduit à la structure partielle ou totale de l'échantillon analysé. Comme toute méthode spectroscopique, la spectroscopie infrarouge met en jeu des échanges d'énergie entre une molécule et un rayonnement électromagnétique.

En spectroscopie infrarouge, on n'observe pas la transition des électrons comme dans le cas de la spectrophotométrie ultraviolet / visible, mais l'énergie associée à la vibration des liaisons chimiques. En effet, quand on soumet une molécule à une radiation infrarouge, la structure moléculaire se met à vibrer, ceci a pour effet de modifier les distances interatomiques (vibrations de valence ou d'élongation) et les angles de valence (vibrations de déformation).

II.2.5. La Spectroscopie de la Résonance Magnétique Nucléaire (RMN)

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

La RMN tire des informations de l'interaction qui peut apparaître entre les noyaux des atomes présents dans l'échantillon quand on le soumet à un champ magnétique intense et constant, produit par un aimant. Le spectre de RMN résulte de l'absorption par l'échantillon de certaines des fréquences envoyées par cette source électromagnétique. L'interprétation des signaux (position, aspect, intensité) conduit à un ensemble de renseignements sur l'échantillon, d'autant plus facilement interprétables s'il s'agit d'un composé pur.

II.2.6. Analyse élémentaire

L'analyse élémentaire (microanalyse) consiste à déterminer les proportions d'atomes de chaque élément chimique dans la composition d'une substance. Le principe retenu pour doser ces éléments, consiste à trouver la composition du composé organique à partir des gaz formés au cours de sa combustion. L'échantillon est placé dans un four à 1100°C rempli d'oxygène pour une combustion très rapide et complète. Les prises d'essai sont à l'échelle micro-analytique (1 à 3 mg).

II.2.7. Spectroscopie de masse (MS)

La spectrométrie de masse est une technique analytique très puissante et très sensible permettant d'analyser des composés organiques solides, liquides ou gazeux. Elle

permet de déterminer la masse moléculaire, de corrélérer le spectre d'un composé avec sa structure, d'expliquer des mécanismes de rupture de liaisons, de trouver les facteurs rendant plus ou moins probable la formation de l'un ou l'autre des fragments ioniques. Par spectrométrie de masse, on peut réaliser des analyses qualitatives et quantitatives.

II.3. Techniques expérimentales utilisées pour l'étude de la corrosion

II.3.1. Matériels et produits

II.3.1.1. Composition chimique de l'échantillon de l'acier étudié

Le matériau (spécimen) testé dans cette étude est l'acier XC38. Les lettres C signifient qu'il s'agit d'un acier non allié de nature fine dont les fourchettes d'analyse sont relativement étroites. La composition massique de l'acier XC38 est : C (0.76), P (0.012), Si (0.026), Mn (0.192), Cr (0.050), Cu (0.135), Al (0.023), Ni (0.050), et le reste du fer.

II.3.1.2. Solutions électrolytiques

Les solutions agressives utilisées (HCL 1M et H₂SO₄ 0.5M) sont constituées soit de l'acide chlorhydrique HCl 37% (Sigma-Aldrich) soit de l'acide sulfurique H₂SO₄ 98% (Sigma-Aldrich) préparées dans l'eau distillée.

Les solutions de différentes concentrations d'inhibiteurs, ont été préparées par la dissolution des composés étudiés dans les milieux agressifs.

II.3.1.3. Préparation des échantillons pour les essais gravimétriques

Les spécimens utilisés pour les essais gravimétriques ont une forme cylindrique de dimension 3.7 cm de diamètre et de 0,6 cm d'épaisseur ; pour obtenir des résultats fiables, un polissage mécanique des échantillons métalliques a été effectué sur le papier abrasif humide de rugosités différentes : 150, 220, 400, 800, 1000, 1200,2000 puis sur le papier-feutre qui rond l'acier à l'état miroir. Ensuite, les pièces d'acier ont été rincées avec de l'eau bi distillée et de l'acétone puis séchées à l'aide d'un papier absorbant. Ce protocole est appliqué avant chaque essai gravimétrique.

II.3.1.4. Préparation de l'électrode de travail pour analyse électrochimique

Pour les analyses électrochimiques nous avons monté au laboratoire une électrode de travail à partir d'un cylindre de l'acier au carbone X38 recouvert par le téflon ; 0.2 cm² de surface de section de l'acier qui est en contact avec le milieu agressif ; le contact électrique entre la surface métallique et le potentiostat est assuré à l'aide d'un fil de cuivre

soudé à l'étain à la face supérieure du cylindre et recouvert d'une gaine isolante. Avant chaque manipulation, l'électrode de travail est polie mécaniquement avec du papier émeri de grade 150-2000 sous circulation d'eau, puis nettoyée avec de l'eau distillée et de l'acétone puis séchée, elle est ensuite plongée dans la solution agressive.

II.3.2. Techniques expérimentales

II.3.2.1. La gravimétrie ou la perte de masse

Cette méthode présente l'avantage d'être une mise en œuvre simple, de ne pas nécessiter un appareillage important, mais ne permet pas l'approche des mécanismes mis en jeu lors de la corrosion. Son principe repose sur la mesure de la perte de poids W subie par un échantillon de surface S , pendant le temps t d'immersion dans une solution corrosive maintenue à température constante. Pour réaliser les mesures gravimétriques, on a effectué des essais sur un acier dont les mesures des pièces et la composition sont illustrées précédemment.

Cette technique consiste, en premier temps à peser les pièces métalliques de l'acier au carbone XC38 (après polissage, rinçage et séchage) en utilisant une balance analytique très précise (10^{-6} g); ensuite les pièces sont immergées dans des béchers contenant 60 ml de la solution agressive ($\text{HCl } 1 \text{ mol. L}^{-1}$ ou $\text{H}_2\text{SO}_4 \text{ } 0.5 \text{ mol. L}^{-1}$) sans et avec addition de différentes concentrations d'inhibiteur à une température ambiante et à l'air atmosphérique. Après 24 H d'immersion, les pièces sont retirées de la solution électrolytique et lavées à l'eau distillée et l'acétone, puis séchées et pesées une deuxième fois. La valeur de l'efficacité inhibitrice donnée est la moyenne de trois essais effectués dans les mêmes conditions

La vitesse de corrosion est calculée par la formule suivante [3].

$$A = \frac{\Delta W}{St} = \frac{W_1 - W_2}{St} \quad (\text{II.1})$$

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

$$n_w \% = \frac{A_{\text{cort}}^0 - A_{\text{cort}}}{A_{\text{cort}}^0} \times 100 \quad (\text{II.3})$$

W : La perte de masse (g).

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

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

S : Surface de la pièce métallique (cm^2).

t : Temps d'immersion (h).

A_{corr}^0 : La vitesse de corrosion en absence d'inhibiteur (g/h.cm^2).

A_{corr} : La vitesse de corrosion en présence d'inhibiteur (g/h.cm^2).

n_w (%) : L'efficacité d'inhibiteur en %.

: Le taux de recouvrement.

II.3.2.2. Techniques électrochimiques

Les techniques électrochimiques, permettent d'avoir une vision instantanée du processus de corrosion et permettent la caractérisation des réactions de surface limitantes du phénomène. De plus, elles sont facilement adaptables au système expérimental que nous avons choisi pour cette étude.

II.3.2.2.1. Montage adopté pour les mesures électrochimiques

Les expériences électrochimiques sont effectuées à température ambiante sans agitation dans une cellule cylindrique à double paroi thermostatée, équipée d'un couvercle conventionnel à trois électrodes, l'acier au carbone XC38 comme électrode de travail (ET) (0.2cm^2), une feuille de platine comme électrode auxiliaire (CE) (2cm^2) et une électrode au calomel $\text{Hg} / \text{Hg}_2\text{Cl}_2 / \text{KCl}$ saturé (ECS) comme électrode de référence. Les trois électrodes sont reliées au système de mesures électrochimiques Voltalab40 PGZ310 (potentiostat/galvanostat) afin de réaliser tous les tests électrochimiques (courbes de polarisation et pour la réalisation des mesures d'impédance électrochimique). Le système est piloté par un microordinateur équipé par le logiciel Volta Master 04, les données ainsi obtenues sont tracées et analysées.

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

II.3.2.2.2. Les courbes de polarisation, principe et mode opératoire

Pour déterminer une courbe de polarisation potentiostatique, on applique, différents potentiels entre l'électrode de travail et une électrode de référence à l'aide d'un potentiostat. On mesure le courant stationnaire qui s'établit après un certain temps dans le circuit électrique entre cette électrode de travail et une contre-électrode.

Cette méthode permet de déterminer d'une façon précise les paramètres électrochimiques d'un métal au contact d'un électrolyte à savoir : la vitesse de corrosion (i_{corr}), le potentiel de corrosion (E_{corr}), et la nature de l'influence de l'inhibiteur sur chacune des réactions élémentaires, anodique et cathodique, à l'électrode. Elle permet aussi de déterminer la valeur de la densité du courant de corrosion par l'extrapolation des droites de Tafel au potentiel de corrosion.

La détermination de la vitesse de corrosion à partir des courbes de polarisation est étroitement liée à la cinétique régissant le processus électrochimique [4], on distingue trois principaux types de cinétique:

- Cinétique de transfert de charge (activation),
- Cinétique mixte de transfert de charge - diffusion,
- Cinétique de diffusion.

Pour déterminer expérimentalement ces paramètres électrochimiques, une présentation logarithmique de la densité du courant est en général préférable, car elle met en évidence la relation linéaire entre le logarithme de la densité du courant et le potentiel (figure II. 1).

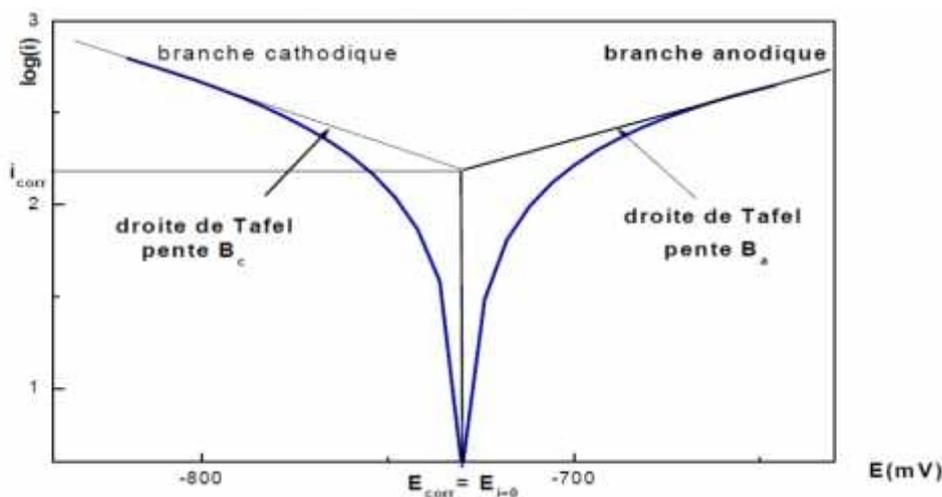


Figure II.1:Détermination des paramètres électrochimiques à partir des droites de Tafel

Dans notre étude, les mesures des courbes de polarisation ont été effectuées à température ambiante sans agitation, après 30 min de la mesure du potentiel en circuit ouvert, des courbes de polarisation potentiodynamique ont été obtenues par un balayage du potentiel à une vitesse de $0.5 \text{ mV} \cdot \text{S}^{-1}$ dans le domaine de -700 à -200 (mV/ECS), les

valeurs de la densité du courant (i_{corr}) ont été déterminé par l'extrapolation linéaire des branches anodiques et cathodiques de Tafel au potentiel de corrosion.

Les équations suivantes ont été utilisées pour déterminer l'efficacité d'inhibition et le taux de recouvrement obtenu à partir des courbes de polarisation :

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

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

I_{corr} et $I_{\text{corr(inh)}}$ sont les valeurs de la densité du courant de corrosion en absence et en présence de l'inhibiteur étudié, respectivement [5].

II.3.2.2.3. Spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE)

II.3.2.2.3.1. Principe et mode opératoire

La spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) est une technique non destructive adaptée à l'étude des propriétés électriques [6,7]. Elle consiste à mesurer la réponse de l'électrode face à une modulation sinusoïdale de faible amplitude du potentiel en fonction de la fréquence. Cette méthode transitoire peut être avantageusement couplée à celle du tracé des courbes stationnaires $I = f(E)$ et permet une analyse plus complète du mécanisme d'action de l'inhibiteur.

Dans le domaine de la corrosion l'impédance électrochimique présente plusieurs avantages. Elle permet la détermination de la vitesse de corrosion (d'après les valeurs de la résistance de transfert de charge et la résistance de polarisation) même dans le cas où le métal est recouvert d'une couche protectrice. La SIE permet aussi l'évaluation du taux d'inhibition, la caractérisation des différents phénomènes de corrosion (dissolution, passivation, piqûration...) et l'étude des mécanismes réactionnels à l'interface électrochimique.

Pour analyser un système électrochimique non linéaire, un point stationnaire de la courbe courant-tension est choisi : le potentiel de l'électrode de travail (ou le courant) est maintenu constant à une valeur stationnaire E_s (ou I_s) sans perturbation. Puis, une perturbation sinusoïdale, de fréquence f ($\omega = 2\pi f$) et d'amplitude E (ou I), est superposée à celle-ci. Pour des perturbations de faible amplitude, il est possible de considérer le système électrochimique comme linéaire autour de ce point de polarisation : la réponse en

courant est alors proportionnelle au signal de potentiel à une fréquence donnée. La fonction de transfert entre ces deux grandeurs (E/I) est mesurée pour une fréquence de perturbation f donnée. Ce résultat correspond à l'impédance électrochimique. La mesure de celle-ci tout au long de la courbe courant-tension conduit déjà à une caractérisation complète du système non-linéaire et permet ainsi une comparaison avec un modèle (figure II. 2).

La technique de mesure employée est identique à celle de la résistance de polarisation avec imposition de sauts de potentiels alternatifs de fréquence variable.

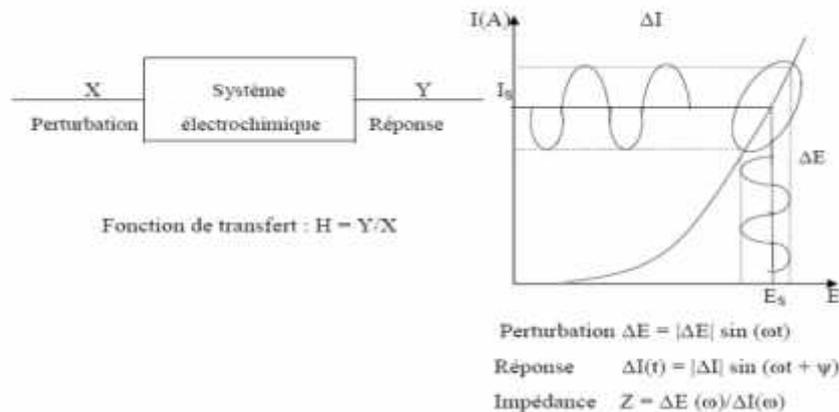


Figure II.2: Principe d'une mesure d'impédance électrochimique

Pour une fréquence très faible on retrouvera la valeur de la résistance de polarisation, alors que les fréquences élevées fourniront la valeur de la capacité de la couche d'oxyde ainsi que la résistance de l'électrolyte (chute ohmique). Les résultats de ces mesures sont en général représentés sur un diagramme dit diagramme de Nyquist tel que schématisé à la figure II.3 :

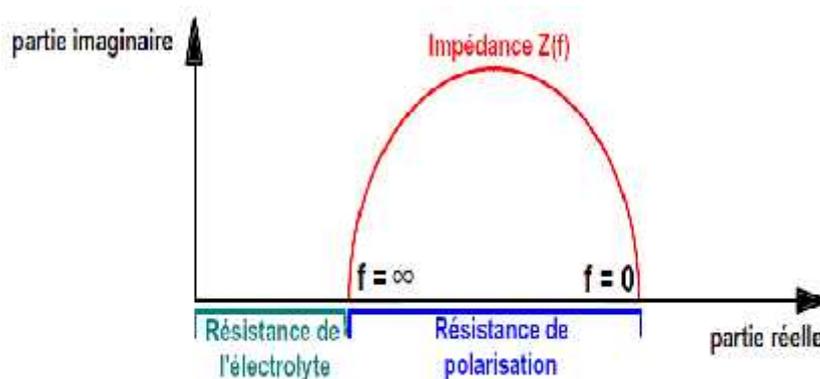


Figure II. 3: Représentation schématique d'un diagramme d'impédance de Nyquist

Dans notre étude, les expériences de la spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) ont été réalisées au potentiel en circuit ouvert après 30 min d'immersion au domaine fréquentiel de 100 kHz à 10 mHz, avec une perturbation de l'amplitude de la modulation de 5 mV pour conserver une réponse linéaire de l'électrode à l'aide d'un courant alternatif (AC). L'efficacité d'inhibition correspondante (η_z) était calculée à partir des valeurs de résistance de transfert de charge employant l'équation (II.6):

$$\eta_z \% = \frac{R_p - R_p^0}{R_p} \times 100 \quad (\text{II.6})$$

R_p^0 et R_p sont les résistances de polarisation en absence et en présence de l'inhibiteur respectivement.

II.3.2.2.3.2. Utilisation de schémas électriques équivalents

L'analyse qualitative (détermination des mécanismes) et quantitatives (estimation de l'efficacité inhibitrice) conduit à la modélisation de l'interface métal-solution en terme de circuit électrique équivalent. Ceci permet de mieux visualiser le comportement électrique d'une électrode et de comprendre le mode d'action des inhibiteurs. Chacun des composants utilisés, branchés en série ou en parallèle, représente un phénomène physique particulier. Ces modèles sont ensuite utilisés pour ajuster les diagrammes expérimentaux afin d'extraire les paramètres nécessaires à la compréhension du système étudié. Le circuit électrique équivalent décrit ici est basé sur les réactions à l'électrode les plus simples. Beaucoup d'autres ont été proposés pour rendre compte de situations plus complexes, comportant par exemple l'adsorption d'espèces électroactives, le transfert de charge en plusieurs étapes et / ou des réactions couplées [8-11].

II.3.2.2.3.3. Réaction faradique (transfert de charges pure)

La capacité de double couche (C_{dl}), et la résistance de transfert de charge (R_t) sont introduits en parallèle pour rendre compte du fait que le courant total traversant l'interface est la somme des contributions distinctes du processus faradique et de la charge de double couche. Comme le courant global traverse aussi la résistance non compensée de la solution électrolytique, le terme (R_s) est introduit en série dans le circuit (figure II.4). En pratique, les valeurs numériques de (C_{dl}) et (R_s) dépendent du potentiel appliqué à l'interface, d'où la nécessité d'utiliser une perturbation sinusoïdale de faible amplitude pour déterminer dans le plan complexe les variations de l'impédance avec la fréquence. Le comportement du circuit équivalent, pour une réaction contrôlée par un processus d'activation, est

représenté dans le plan complexe par un demi-cercle (figure II.4). La résistance de transfert de charge (R_t) est définie comme l'intersection de la boucle avec l'axe réel à basse fréquence. La résistance de la solution (R_s) est la limite de l'impédance à haute fréquence.

La capacité de la double couche (C_{dl}) est déterminée à partir de la relation:

$$C_{dl} = \frac{1}{R_t 2\pi f_c} \quad (\text{II.7})$$

(f_c) est la fréquence correspondant au sommet du demi-cercle.

En pratique, la boucle capacitive (Figure II.4) n'est pas centrée sur l'axe des réels à cause de la dispersion en fréquence qui peut être reliée à une hétérogénéité de surface qui engendre une distribution de la vitesse de réaction.

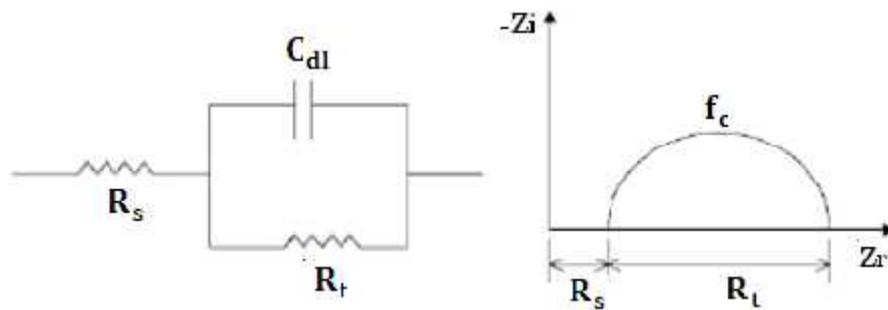


Figure II.4: Représentation simplifiée d'une interface électrochimique pour une réaction avec transfert de charge sans diffusion et diagramme d'impédance correspondant

II.3.2.3. Méthodes appliquées pour l'analyse de la surface

Les méthodes d'analyse et de caractérisation de surfaces sont souvent indispensables pour étudier le mécanisme d'action d'un inhibiteur. Le principe général des méthodes d'analyse consiste à envoyer un rayon qui interagit avec la surface. L'échantillon renvoie alors des rayonnements spécifiques qui sont détectés et analysés de différentes façons.

II.3.2.3.1. Microscopie électronique à balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage (MEB) est la méthode la plus utilisée pour observer la topographie d'une surface en utilisant un faisceau d'électrons. Elle permet l'observation de la morphologie de la surface avec une profondeur de champ beaucoup plus importante qu'en microscopie optique.

II.3.2.3.2. Microscopie à force atomique (AFM)

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

II.4. Étude théorique

II.4.1. Calculs de chimie quantiques

Le calcul de chimie quantique (chimie théorique) est une application des méthodes théoriques et des méthodes de calcul pour résoudre des problèmes impliquant la structure moléculaire et la réactivité chimique. Ainsi, les théoriciens chimiste appliquent aujourd'hui ces méthodes pour savoir comment réaliser de meilleures piles à combustible, comment trouver de meilleurs catalyseurs, de meilleurs médicaments, de meilleures séparations chimiques ou encore comment réaliser de meilleurs composants de nanoélectronique. L'utilisation de ces méthodes est très importante pour l'étude de la corrélation entre la structure moléculaire et l'effet inhibiteur de la corrosion, d'ailleurs plusieurs publications ont intégré ces approches théoriques [12,13].

II.4.2. La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

La DFT a été introduite à l'origine par Thomas [14] et Fermi [15] en 1927 quand ils proposèrent de décrire les propriétés électroniques d'un système en terme de fonctionnelles de la densité. En 1930 Dirac [16], compléta cette théorie, en introduisant une fonctionnelle d'échange, mais ces deux modèles étaient insuffisants pour traiter la liaison chimique. Ils furent complétés par les travaux de Wigner (1932) [17] et de Von Weisacker (1935) [18] qui eurent l'idée de prendre en compte l'hétérogénéité de la distribution, électronique dans la molécule et de rajouter un terme non local dépendant du gradient de la densité électronique à la fonctionnelle énergie cinétique, celle-ci étant très grande devant les autres composantes de l'énergie électronique du système. Il est en effet, très important de calculer le plus précisément possible l'énergie cinétique et toute approximation conduit à des erreurs sur l'énergie totale du système. Un peu plus tard, Hohenberg et Kohn en 1964 [19], ensuite Kohn et Sham en 1965 [20] ont pu définir les bases modernes de la DFT.

La DFT est capable de déterminer avec précision les propriétés moléculaires géométriques, les énergies de liaison et différents types de spectre pour des molécules aussi complexes que des composés de coordination. De plus, les surfaces d'énergie potentielle des réactions chimiques prédites par les fonctionnelles corrigées par le gradient et/ou les fonctionnels hybrides sont aussi précises que celles prédites par les niveaux de théories **ab initio** les plus sophistiqués.

Tous les calculs de chimie quantique et la visualisation des résultats ont été réalisées en utilisant le programme GAUSSIAN 09W [21] et le logiciel GaussView 5.0.8 [22]. La structure géométrique de la molécule étudiée est obtenue par une optimisation globale caractérisée par un calcul des fréquences de vibration en utilisant la méthode DFT (Théorie de la fonctionnelle de densité) au niveau B3LYP (Becke-3-paramètres-Lee-YangParr) avec la base 6-31G (d,p) à l'état gazeux et à l'état aqueux [23,24].

II.4.3. Simulation de la dynamique moléculaire

Nous avons utilisé le logiciel Materials Studio 7.0 pour effectuer les simulations de la dynamique moléculaire (MDS) [25]. Dans cette étude, nous sélectionnons la surface de Fe(110) pour les simulations des modes d'adsorption, des composés étudiés sur la surface de Fe. La boîte de simulation utilisée pour réaliser les simulations de la dynamique moléculaire a les dimensions (17,20 × 22,93 × 22,93 Å). La tranche de fer et le nombre des molécules d'eau comprenant le composé étudié ont associé à la boîte de simulation. Avant de commencer la simulation la surface de Fe(110) et la géométrie moléculaire des composés étudiés dans les états gazeux et aqueux ont été optimisés par minimisation des énergies. Les simulations de la dynamique moléculaire ont été effectuées à 298 K, ensemble NVT, avec un pas de temps de 0,1 fs et une période de simulation de 50 ps en utilisant le champ de force COMPASS.

Pour calculer l'énergie d'interaction ($E_{interaction}$) entre les molécules d'inhibiteurs et l'interface Fe(110) nous avons utilisé l'équation suivante :

$$E_{interaction} = E_{total} - E_{Fe} + E_{inh} \quad (II.8)$$

$$E_{interaction} = E_{total} - E_{Fe+H2O} + E_{inh} \quad (II.9)$$

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

E_{Fe} : énergie de la surface de Fe.

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

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

$$E_{Liaison} = -E_{interaction} \quad (II.10)$$

Références bibliographiques:

- [1] Gattermann, Ludwig, Heinrich Wieland, et William McCartney. « Laboratory methods of organic chemistry », 1937.
- [2] Vaubourdolle, Michel. *Toxicologie, sciences mathématiques, physiques et chimiques*. Wolters Kluwer France, 2007.
- [3] Abd El Aal, E. E., S. Abd El Wanees, A. Farouk, et S. M. Abd El Haleem. « Factors affecting the corrosion behaviour of aluminium in acid solutions. II. Inorganic additives as corrosion inhibitors for Al in HCl solutions ». *Corrosion science* 68 (2013): 14–24.
- [4] Bard, A. J., et L. R. Faulkner. « Electrochimie, principes méthodes et applications, edited by Masson ». *Paris, New York, Barcelone, Milan, Mexico, Sao Paulo*, 1983.
- [5] Behpour, M., S. M. Ghoreishi, M. Salavati-Niasari, et B. Ebrahimi. « Evaluating two new synthesized S–N Schiff bases on the corrosion of copper in 15% hydrochloric acid ». *Materials Chemistry and Physics* 107, n° 1 (2008): 153–157.
- [6] Monk, Paul MS, Roger J. Mortimer, et David R. Rosseinsky. *Electrochromism: fundamentals and applications*. John Wiley & Sons, 2008.
- [7] Bard, ALLEN J. « LR Faulkner electrochemical methods ». *Wiley, New York*, 1980.
- [8] « VELEVA, S., POPOVA, A., et RAICHEVA, S. Kinetics... - Google Scholar ». Consulté le 21 septembre 2020.
- « MERCER, A. D. 7 th European Symposium on Corrosion... - Google Scholar ». Consulté le 21 septembre 2020.
- [9] Lorenz, W. J. « Dechema monographs ». *Weinheim Verlag Chemie* 101 (1986): 185.
- [10] Muralidharan, S., K. L. N. Phani, S. Pitchumani, S. Ravichandran, et S. V. K. Iyer. « Polyamino-benzoquinone polymers: a new class of corrosion inhibitors for mild steel ». *Journal of the Electrochemical Society* 142, n° 5 (1995): 1478.
- [11] Benali, O., H. Benmehdi, O. Hasnaoui, C. Selles, et R. Salghi. « Green corrosion inhibitor: inhibitive action of tannin extract of *Chamaerops humilis* plant for the corrosion of mild steel in 0.5 M H₂SO₄ ». *J. Mater. Environ. Sci* 4, n° 1 (2013): 127–138.
- [12] Gece, Gökhan. « The use of quantum chemical methods in corrosion inhibitor studies ». *Corrosion science* 50, n° 11 (2008): 2981–2992.
- [13] Jamalizadeh, E., S. M. A. Hosseini, et A. H. Jafari. « Quantum chemical studies on corrosion inhibition of some lactones on mild steel in acid media ». *Corrosion science* 51, n° 6 (2009): 1428–1435.
- [14] Thomas, L. H. « The effect of the orbital velocity of the electrons in heavy atoms on

- their stopping of α -particles ». In *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society*, 23:713–716. Cambridge University Press, 1927.
- [15] Fermi, E. « Atti Accad. Naz. Lincei, Cl ». *Sci. Fis. Mat. Nat*, 1927.
- [16] Dirac, Paul AM. « Note on exchange phenomena in the Thomas atom ». In *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society*, 26:376–385. Cambridge University Press, 1930.
- [17] Wigner, E. P. « On a quasiprobability distribution in quantum mechanics ». *Phys. Rev* 40 (1932): 749.
- [18] Weizsäcker, Carl Friedrich von. « On the theory of nuclear masses ». *Journal of Physics* 96 (1935): 431–458.
- [19] Hohenberg, P., et W. Kohn. « Density functional theory (DFT) ». *Phys. Rev* 136 (1964): B864.
- [20] Kohn, Walter, et Lu Jeu Sham. « Self-consistent equations including exchange and correlation effects ». *Physical review* 140, n° 4A (1965): A1133.
- [21] Frisch, MJE, G. W. Trucks, H. Bernhard Schlegel, Gustavo E. Scuseria, Michael A. Robb, James R. Cheeseman, Giovanni Scalmani, Vincenzo Barone, Benedetta Mennucci, et GAeA Petersson. « gaussian 09, Revision d. 01, Gaussian ». *Inc., Wallingford CT* 201 (2009).
- [22] Dennington, Roy, Todd Keith, et John Millam. « GaussView, version 5 », 2009
- [23] Becke, Axel D. «Gaussian basis sets for use in correlated molecular calculations. III. The atoms aluminum through argo». n. *J Chem Phys*98, (1993), 5648- 5652.
- [24] Lee, Chengteh, Weitao Yang, et Robert G. Parr. « Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density ». *Physical review B* 37, n° 2 (1988): 785.
- [25] Akkermans, Reinier LC, Neil A. Spensley, et Struan H. Robertson. « Monte Carlo methods in materials studio ». *Molecular Simulation* 39, n° 14-15 (2013): 1153–1164.

Chapitre III

Synthèse et caractérisation

Chapitre III : Synthèse et caractérisation

Dans ce chapitre nous allons présenter la synthèse chimique des dérivés acides -aminophosphoniques ciblés dans ce travail, pour se faire plusieurs méthodes peuvent être appliquées pour la synthèse des composés -aminophosphonates, parmi eux la réaction de Kabachnik- Field qui consiste à faire réagir trois composants en une seule étape : un aldéhyde, une amine et un dérivé phosphite en présence d'un catalyseur [1,2].

III.1.Synthèse des composés ciblés

Pour synthétiser les produits ciblés, on a choisi le méthyle amine CH_3NH_2 comme réactif principal, diéthylphosphite $\text{PO}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ et deux dérivés méthoxybenzaldéhydes comme substituants, pour la synthèse du **composé 1**, on a utilisé le dérivé 2- méthoxybenzaldéhyde, alors que pour la synthèse du **composé 2**, on a utilisé le dérivé 3- méthoxybenzaldéhyde, la synthèse a été réalisée dans une solution de THF en présence du catalyseur FeCl_3 .

La caractérisation des composés synthétisés a été effectuée par les différentes méthodes d'analyse: UV-Vis, FT-IR, RMN ^1H , ^{13}C , ^{31}P , spectroscopie de masse SM et microanalyse MA.

III.1.1.Synthèse du composé 1

Pour la synthèse du composé 1 on a utilisé une procédure simple et facile qui consiste à mettre dans un ballon surmonté d'un réfrigérant, un mélange équimolaire de la méthylamine (8 mmol, 0.676 ml), diéthylphosphite (8 mmol, 1.144 ml) et 2- méthoxybenzaldéhyde (8 mmol, 0.984 ml) dans 8 ml d'une solution de FeCl_3 -THF (0.020 g dans 10 ml de THF) sous agitation à reflux (65°C) pendant 24 h.

La réaction a été suivie par analyse chromatographique sur couche mince CCM, les plaques sont préparées sur des feuilles d'aluminium recouvertes de gel de silice 60 F 254 (épaisseur 0,2 mm), la révélation des chromatogrammes est effectuée par une lampe UV réglée sur 254 nm. Le milieu réactionnel final a été laissé à température ambiante pour se refroidir pendant plusieurs jours, le précipité formé a été filtré et lavé plusieurs fois avec de

l'acétate d'éthyle, le rendement de la synthèse était de 48 %. La séquence réactionnelle de cette synthèse est représentée par la figure III.1.

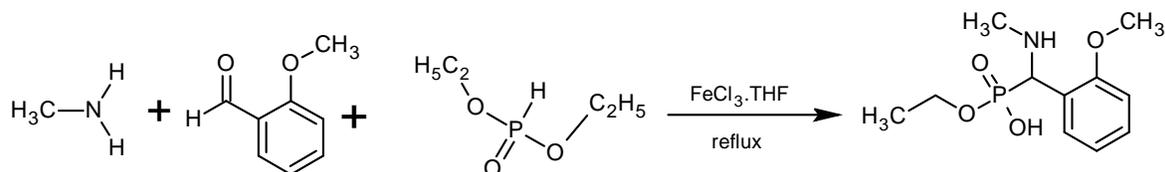


Figure III.1:Séquence réactionnelle de la synthèse du composé 1

La structure du **composé 1**, prédire par la séquence réactionnelle de la figure III.1, correspond selon la dénomination IUPAC, à l'acide éthylhydrogène [(2-méthoxyphényl) (méthylamino) méthyle] phosphonate (2-EHMAP).

III.1.2.Synthèse du composé 2

Dans un ballon surmonté d'un réfrigérant on a mis un mélange équimolaire de la méthylamine (8 mmol, 0.676 ml), diéthylphosphite (8 mmol, 1.144 ml) et 3-méthoxybenzaldéhy de (8 mmol, 1.005 ml) dans 8 ml d'une solution de $\text{FeCl}_3\text{-THF}$ (0.020 g dans 10 ml de THF) sous (65°C) pendant 24 h. Le milieu réactionnel final a été laissé à température ambiante pour se refroidir pendant plusieurs jours, le précipité formé a été filtré et lavé plusieurs fois avec de l'acétate d'éthyle, le rendement de la synthèse est de 45 %. La séquence réactionnelle de cette synthèse est représentée par la figure III.2.

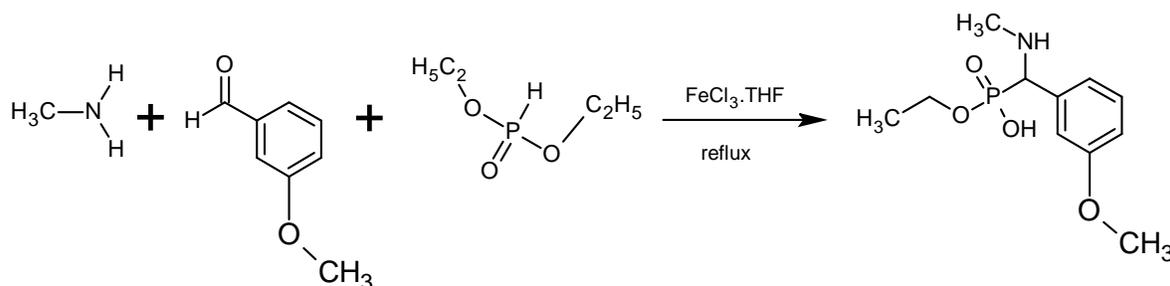


Figure III.2:Séquence réactionnelle de la synthèse du composé 2

La structure du **composé 2**, prédire par la séquence réactionnelle de la figure III.2, correspond selon la dénomination IUPAC, à l'acide éthylhydrogène [(3-méthoxyphényl) (méthylamino) méthyle] phosphonate (3-EHMAP).

III.1.3. Mécanisme réactionnel

Nous avons proposé le même mécanisme réactionnel inspiré des travaux de Z.REZAEI et al [2] pour la synthèse de ces deux composés car les sites d'attaques sont identiques, Figure III. 3 :

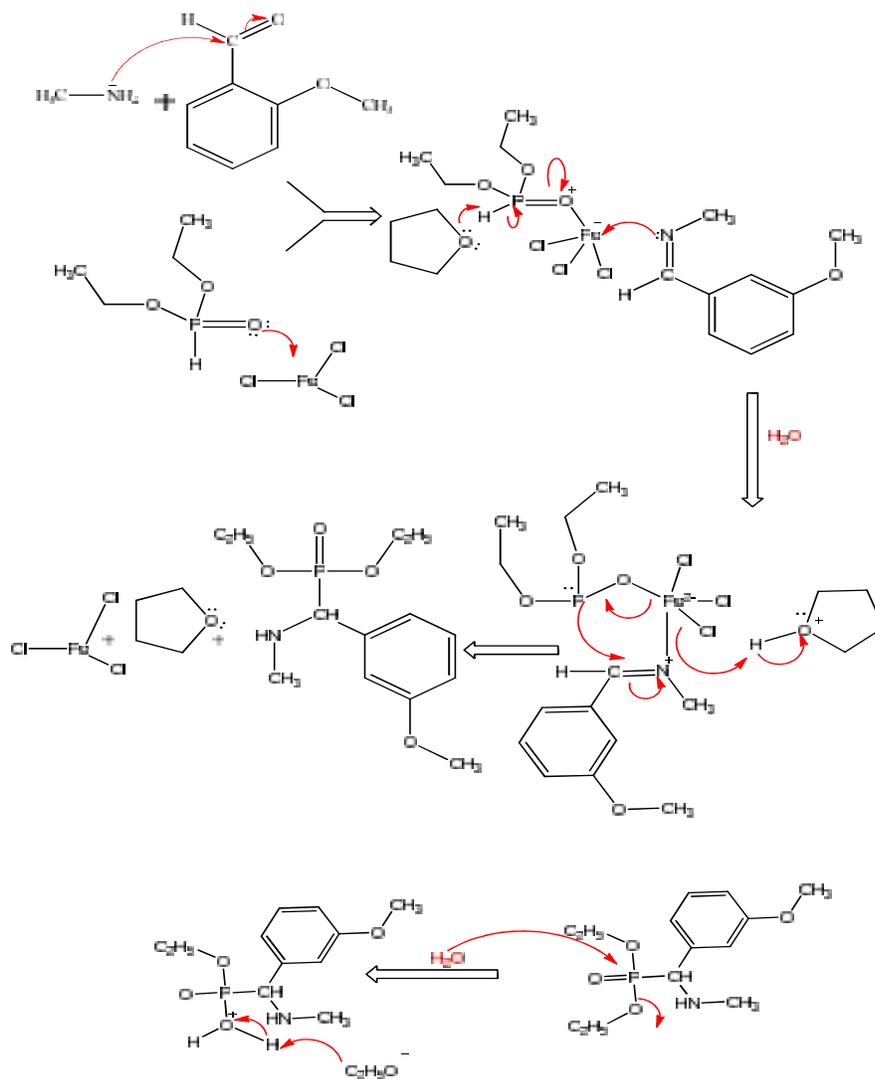


Figure III.3: Mécanisme réactionnel proposé pour la synthèse des composés :

2-EHMAP et 3-EHMAP

III.2. Caractérisation des produits synthétisés

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

III.2.1. Chromatographie sur couche mince CCM

L'identification préliminaire et le contrôle de la pureté des produits synthétisés ont été effectués par analyse chromatographique sur couche mince CCM, le choix du système d'éluion correspondant à la migration optimale des constituants des échantillons analysés a été trouvé après plusieurs tests, il s'agit d'un mélange d'Acétate d'éthyle ($\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$) de polarité moyenne et de méthanol (CH_3OH) de forte polarité de rapport : (AcOEt / MeOH) (9.7/ 0.3) en (V/V).

Les chromatogrammes d'analyse CCM montrent l'apparition d'une seule tache bien séparée et différente de celles des produits de départ lors d'analyses des milieux réactionnels de synthèse, ceci indique que la réaction est totale et que le produit obtenu est bien pure. Le rapport frontal calculé pour chaque produit est mentionné dans le tableau III.1.

Tableau III.1: rapports frontaux des molécules synthétisées : 2-EHMAP et 3-EHMAP

| Composé | MA | Composé 1 | Composé 2 |
|-----------------|-----|-----------|-----------|
| Rapport frontal | 0.7 | 0.49 | 0.52 |

D'après le tableau III.1 et selon les rapports frontaux R_f calculés $R_f = d_s / d_e$ (d_s : distance parcourue par le soluté et d_e distance parcourue par l'éluant), on constate que les R_f des deux produits sont très proches l'un de l'autre, puisqu'ils ont presque la même structure chimique.

III.2.2. Aspects généraux des molécules synthétisées

La dénomination IUPAC des produits obtenus, l'état physique, la couleur et formule chimique de ces molécules synthétisées sont regroupés dans le tableau III .2.

Tableau III.2: principaux paramètres caractéristiques des molécules synthétisées : 2-EHMAP et 3-EHMAP

| Composé | Etat physique | Couleur | Formule chimique | Dénomination (IUPAC) |
|----------------|---------------|-------------|--|---|
| MA | Liquide | Transparent | CH ₅ N 31,1 g/mol | Méthylamine |
| 2-EHMAP | Poudre fine | Blanc | C ₁₁ H ₁₈ NO ₄ P 260 g/mol | Acide l'Ethyhydrogène [(2-méthoxyphényl) (méthylamino) méthyle] phosphonate |
| 3-EHMAP | Poudre fine | Blanc | C ₁₁ H ₁₈ NO ₄ P 260 g/mol | Acide l'Ethyhydrogène [(3-méthoxyphényl) (méthylamino) méthyle] phosphonate |

III.2.3. Point de fusion

Les points de fusion des molécules synthétisées ont été déterminés à l'aide d'un Fusiomètre BUCHI Melting point B-540, cet appareil de mesure permet d'estimer la température de fusion d'une matière, présentant un gradient de température, varie de 40 °C à 999 °C, il s'agit de la température à laquelle un corps passe de l'état solide à l'état liquide. C'est une propriété physique caractéristique de la matière. Les deux produits synthétisés sont des solides qui ont des points de fusion différents ceci indique que les deux produits obtenus ont des structures chimiques différentes (tableau III.3). Cette information indique aussi la formation de nouvelles espèces chimiques différentes des produits de départ.

Tableau III.3: Points de fusion des composés synthétisés

| Composé | MA | 2-EHMAP | 3-EHMAP |
|----------------------|-----|---------|---------|
| Point de fusion (°C) | -93 | 224 | 252 |

III.2.4. Solubilités des produits

La solubilité est la capacité d'une substance, à se dissoudre dans une autre substance, appelée solvant, pour former un mélange homogène appelé solution. Les tests qualitatifs effectués permettent l'obtention des résultats mentionnés sur le tableau III.4:

Tableau III.4: résultats des tests de solubilité des molécules synthétisées dans les solvants usuels S : soluble IS : insoluble

| Solvant | 2-EHMAP | 3-EHMAP |
|------------------|---------|---------|
| Eau | S | S |
| Méthanol | S | S |
| Ethanol | IS | IS |
| Acétate d'éthyle | IS | IS |
| Dichlorométhane | IS | IS |
| Ether de pétrole | IS | IS |
| Chloroforme | S | S |
| DMSO | S | S |
| DMF | S | S |
| n-hexane | IS | IS |
| Acétonitrile | S | S |
| acétone | IS | IS |
| n-Hexane | IS | IS |

Les molécules synthétisées sont parfaitement solubles dans l'eau, ce qui favorise leurs utilisations dans des domaines d'application multiple.

III.2.5. Spectrophotométrie UV-Vis

La figure III.4 présente une comparaison entre les spectres Uv-Vis des produits de départ utilisés dans la synthèse : méthylamine (MA) ,2-et 3- méthoxybenzaldéhyde (2-MBA et 3-MBA), diéthylphosphite (DEF) et les deux produits synthétisés 2-EHMAP et 3-EHMAP ; cette comparaison facilite l'observation des modifications notables entre les réactifs et les molécules synthétisées d'une part et entre les produits synthétisés eux-mêmes d'autre part.

Tous les spectres ont été enregistrés à l'aide d'un spectrophotomètre JASCO V-650, en utilisant des cellules en quartz de 1 cm de largeur et remplit des solutions des produits synthétisés dans l'eau, dans le domaine d'ultraviolet visible allant de 200 à 800 nm (on a limité le domaine de 200 à 400 nm car il n'y a aucune propriété absorbante dans le domaine du visible (400- 800nm)).

La figure III.4 montre des différences claires entre les bandes d'absorption caractéristiques des réactifs et celles des produits synthétisés.

-Le spectre UV-Vis enregistré pour 2-EHMAP est caractérisé par deux bandes d'absorption situées à $\lambda_{\max 1} = 313 \text{ nm}$ et $\lambda_{\max 2} = 343 \text{ nm}$.

-Le spectre UV-Vis enregistré pour 3-EHMAP est caractérisé par deux bandes d'absorption situées à $\lambda_{\max 1} = 223 \text{ nm}$ et $\lambda_{\max 2} = 278 \text{ nm}$

-La différence entre ces bandes d'adsorption est à cause de la position du substituant

-OCH₃ sur le cycle aromatique.

-La comparaison entre le spectre du produit de départ 2-MBA et celui du produit synthétisé 2-EHMAP montre :

- La disparition totale de la bande d'absorption située à $\lambda_{\max} = 252 \text{ nm}$ caractérisant le spectre de 2-MBA sur les spectres des produits synthétisés 2-EHMAP.
- Le déplacement de la bande située à $\lambda_{\max} = 319 \text{ nm}$ caractéristique de la molécule de départ 2-MBA vers 313 nm sur le spectre du 2-EHMAP.
- L'apparition d'une nouvelle bande située à 343 nm sur le spectre du composé 2-EHMAP.

- La comparaison entre le spectre du produit de départ 3-MBA et celui du produit synthétisé 3-EHMAP montre :

- La disparition totale des bandes d'absorption située à $\lambda_{\max} = 252 \text{ nm}$ caractérisant le spectre de 3-MBA sur les spectres des produits synthétisés 3-EHMAP.
- Le déplacement de la bande située à $\lambda_{\max} = 319 \text{ nm}$ caractéristique de la molécule de départ 3-MBA vers 278 nm sur le spectre du 3-EHMAP.
- L'apparition d'une nouvelle bande située à 223 nm sur le spectre du composé 3-EHMAP.

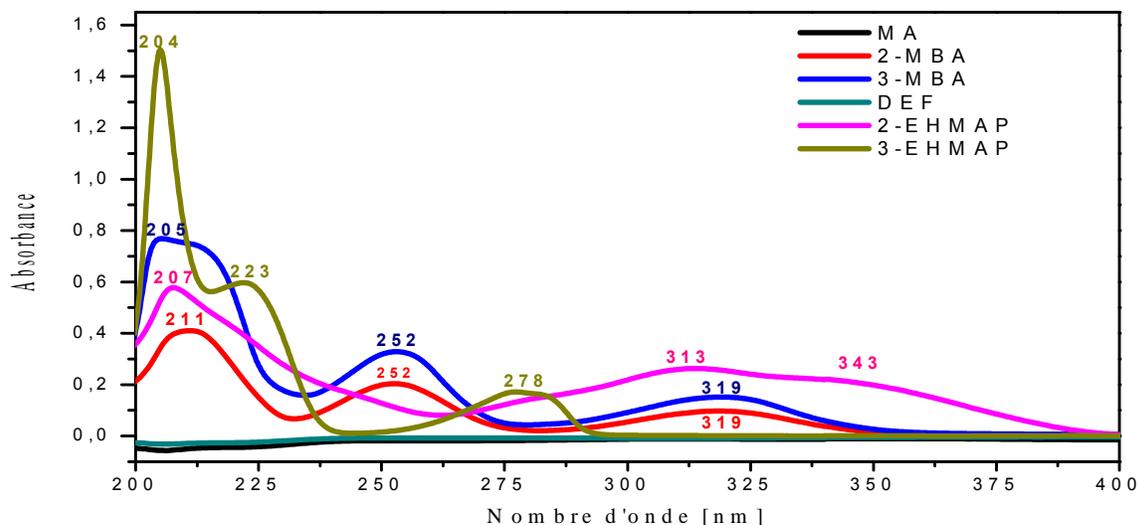


Figure III.4: les spectres UV-Vis caractéristiques des réactifs, Méthylamine (MA) 2-méthoxybenzaldéhyde (2-MBA) et 3-méthoxybenzaldéhyde (3-MBA), diéthylphosphite (DEF) et ceux des molécules synthétisées 2-EHMAP et 3-EHMAP

Ces résultats indiquent clairement que les produits de synthèse sont différents des réactifs d'une part et bien différents entre eux-mêmes d'autre part.

III.2.6. Spectroscopie infrarouge (IR)

Les Figures III.5 et III.6 présentent les spectres IR des produits de départ et des molécules synthétisées respectivement. 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} .

La figure III.5 montre que la méthylamine utilisée comme molécule de base ou curseur de synthèse est essentiellement caractérisée par deux bandes parallèles d'intensité moyenne situées vers 3374 cm^{-1} attribuées à la fonction amine primaire $-\text{NH}_2$, alors que les substituants utilisés sont des aldéhydes aromatiques : 2-méthoxybenzaldéhyde et 3-méthoxybenzaldéhyde caractérisés par un pic d'élongation fort situé entre 1715-1690 cm^{-1} , attribué au groupement carbonyle $\text{C}=\text{O}$.

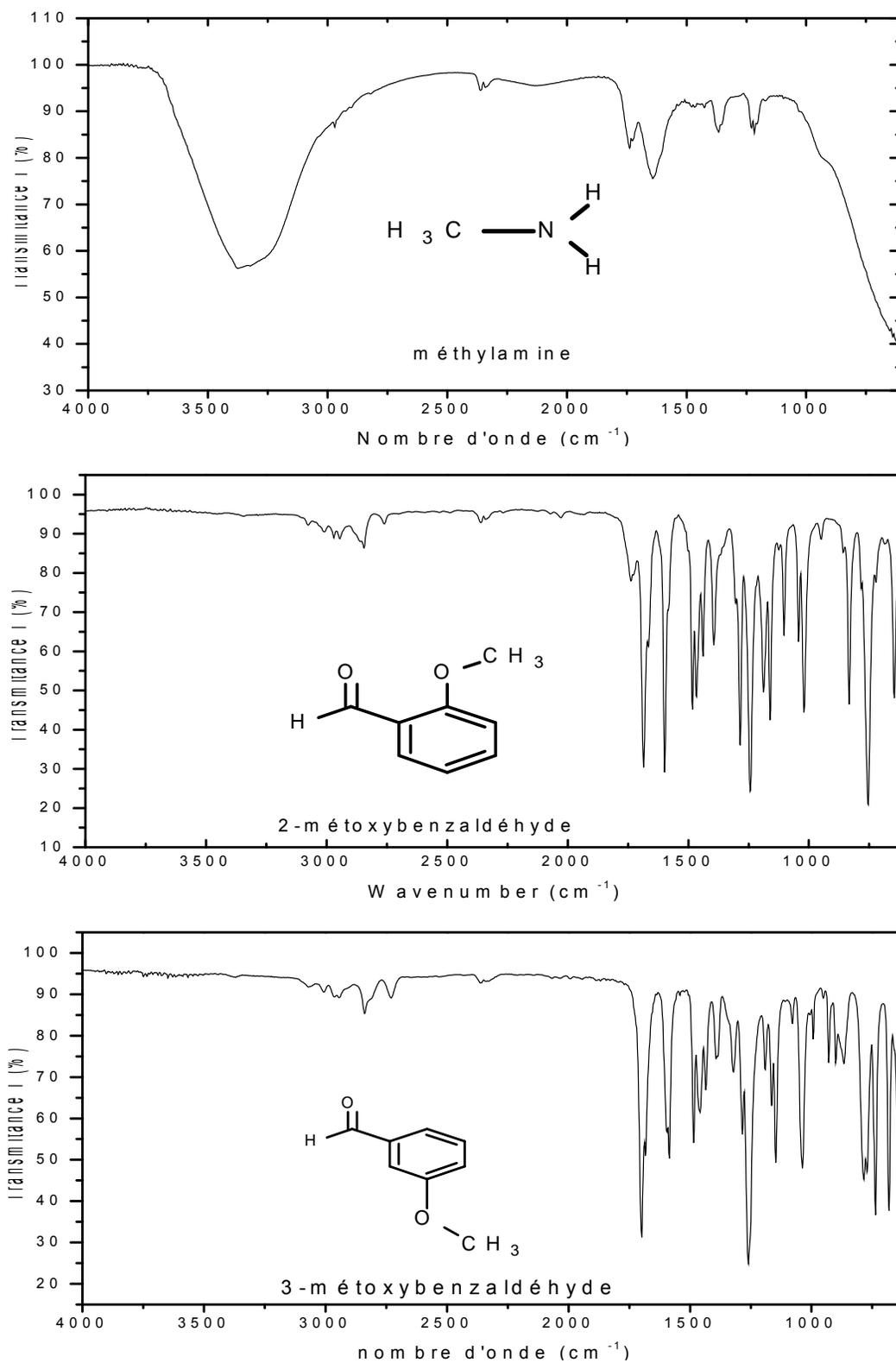


Figure III.5: Spectres IR caractéristiques des produits de départ MA, 2-MBA et 3-MBA

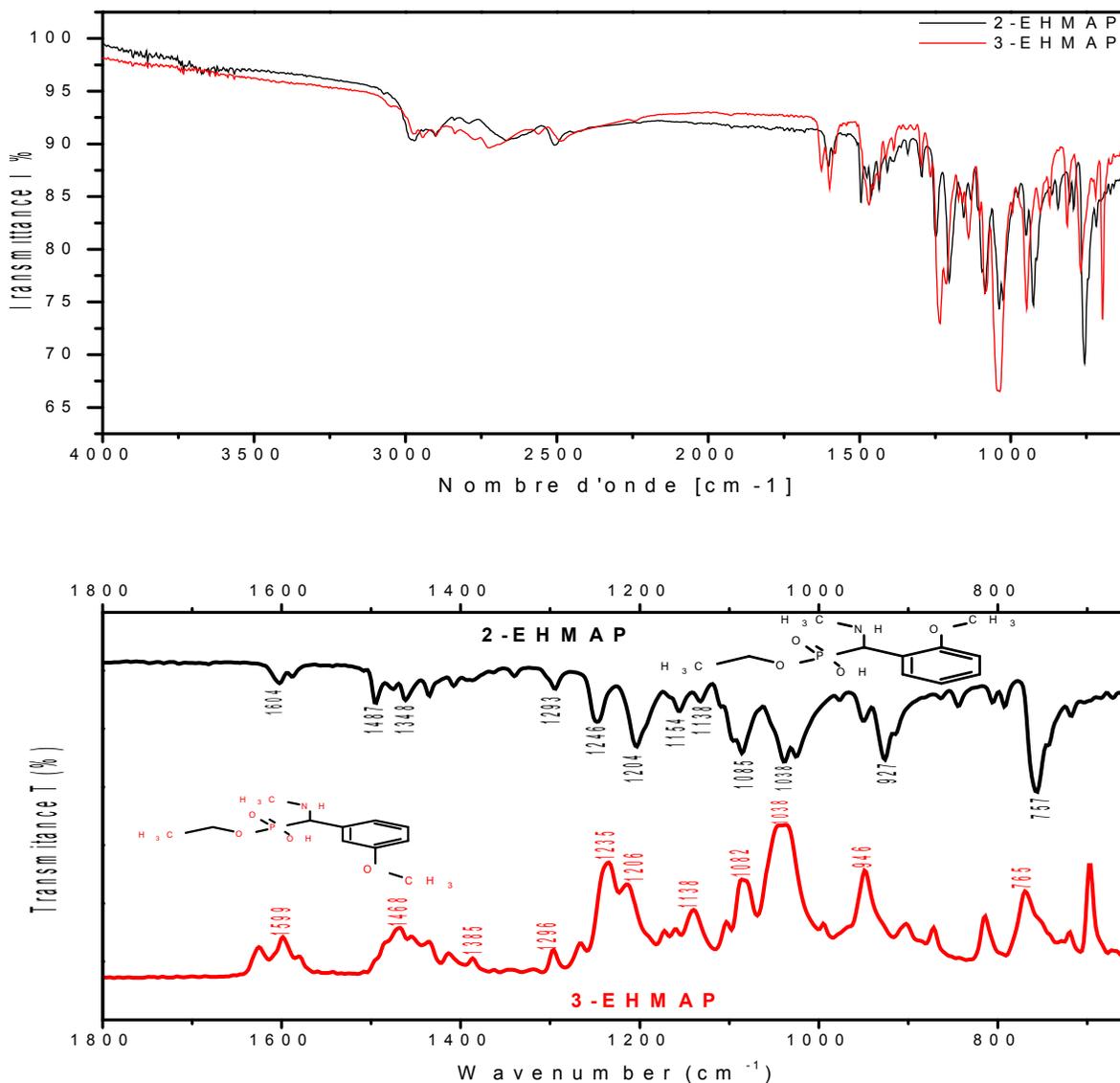


Figure III. 6: Spectres IR caractéristiques des produits synthésés 2-EHMAP et 3-EHMAP

La figure III.6 présente les spectres ATR-FTIR caractéristiques des composés synthésés 2-EHMAP et 3-EHMAP, enregistrés entre 4000 cm⁻¹ et 500 cm⁻¹, l'examen de ces spectres montre l'existence des pics caractéristiques des groupements fonctionnels principaux des molécules visées par la synthèse.

- **Pic IR caractéristique de la molécule 2-EHMAP**

Le spectre de la molécule 2-EHMAP révèle la présence des groupements :

CH_3 à $\bar{\nu}_{\text{C-H(Alkan)}} = 2980$ et 2869 cm^{-1} , CH_2 à $\bar{\nu}_{\text{C-H(Alkan)}} = 2920$ et 2858 cm^{-1} , P-OH à $\bar{\nu}_{\text{P-OH}} = 2515 \text{ cm}^{-1}$, C=C à $\bar{\nu}_{\text{C=C(Ar)}} = 1604$ et 1487 cm^{-1} , OH à $\bar{\nu}_{\text{OH(acid)}} = 1348$ et 1293 cm^{-1} , P=O à $\bar{\nu}_{\text{P=O}} = 1246 \text{ cm}^{-1}$, C-N à $\bar{\nu}_{\text{C-N}} = 1204, 1154$ et 1138 cm^{-1} , P-O-C à $\bar{\nu}_{\text{P-O-C}} = 1085, 1038$ et 927 cm^{-1} et P-C à $\bar{\nu}_{\text{P-O-C}} = 757 \text{ cm}^{-1}$.

- **Pic IR caractéristique de la molécule 3-EHMAP**

Le spectre de la molécule 3-EHMAP révèle la présence des groupements :

CH_3 à $\bar{\nu}_{\text{C-H(Alkan)}} = 2970$ et 2898 cm^{-1} , CH_2 à $\bar{\nu}_{\text{C-H(Alkan)}} = 2943$ et 2834 cm^{-1} , P-OH à $\bar{\nu}_{\text{P-OH}} = 2559 \text{ cm}^{-1}$, C=C à $\bar{\nu}_{\text{C=C(Ar)}} = 1599$ et 1468 cm^{-1} , OH à $\bar{\nu}_{\text{OH(acid)}} = 1385$ et 1296 cm^{-1} , P=O à $\bar{\nu}_{\text{P=O}} = 1235 \text{ cm}^{-1}$, C-N à $\bar{\nu}_{\text{C-N}} = 1206$ et 1138 cm^{-1} , P-O-C à $\bar{\nu}_{\text{P-O-C}} = 1082, 1038$ et 946 cm^{-1} et P-C à $\bar{\nu}_{\text{P-O-C}} = 765 \text{ cm}^{-1}$.

La comparaison entre les spectres IR des produits de départ et ceux des produits synthétisés, figures III.5 et III.6., a permis de déceler aisément la disparition des empreintes de la fonction amine primaire $-\text{NH}_2$ et du carbonyle aldéhyde C=O des produits de départ sur les spectres des produits synthétisés d'une part et d'autre part l'apparition des bandes d'absorption attribuables aux groupements P-O-C , P-C , P=O , P-OH et la fonction amine secondaire $-\text{NH}$.

La disparition des fonctions $-\text{NH}_2$ et C=O sur les spectres des molécules synthétisées et l'apparition des groupements P=O , P-O-C , P-OH , C-N et $-\text{NH}$ confirment que des interactions entre les trois composants ont eu lieu ce qui permet de conclure que la synthèse effectuée a conduit à la formation de nouvelle phosphonates de type acides.

III.2.7. Spectroscopie de Résonance Magnétique Nucléaire (RMN)

Nous avons appliqué la spectroscopie de Résonance Magnétique Nucléaire (RMN), pour identifier les structures des molécules synthétisées. Les spectres RMN ^1H , ^{13}C et ^{31}P des produits synthétisés ont été enregistrés à la température ambiante, sur un spectromètre Bruker 400 MHz. Les déplacements chimiques sont rapportés en ppm et tous les spectres ont été obtenus dans le méthanol deutéré (MeOD).

III.2.7.1. Caractérisation de la molécule 2-EHMAP par RMN

- **RMN ^1H de la molécule 2-EHMAP**

Le spectre RMN ^1H caractéristique du composé 2-EHMAP, figure III.7, montre la présence des déplacements chimiques attribués aux protons des groupements fonctionnels suivants :

^1H NMR(400 MHz, MeOD, TMS): CH_3 (t, 3H) à $\text{CH}_2\text{-CH}_3$ 1.16 ppm, CH_3 (s, 3H) à NH-CH_3 2.52 ppm, NH (s, 1H) à CH-NH-CH_3 3.33 ppm, CH_2 (Q, 2H) à $\text{O-CH}_2\text{-CH}_3$ 3.801 ppm, CH_3 (s, 3H) à Ar-O-CH_3 3.921 ppm, CH (d, 1H) à P-CH 4.7 ppm, OH (s, 1H) à P-OH 4.87 ppm, Ar-CH (m, 4H) à Ar-CH 7.0-7.643 ppm.

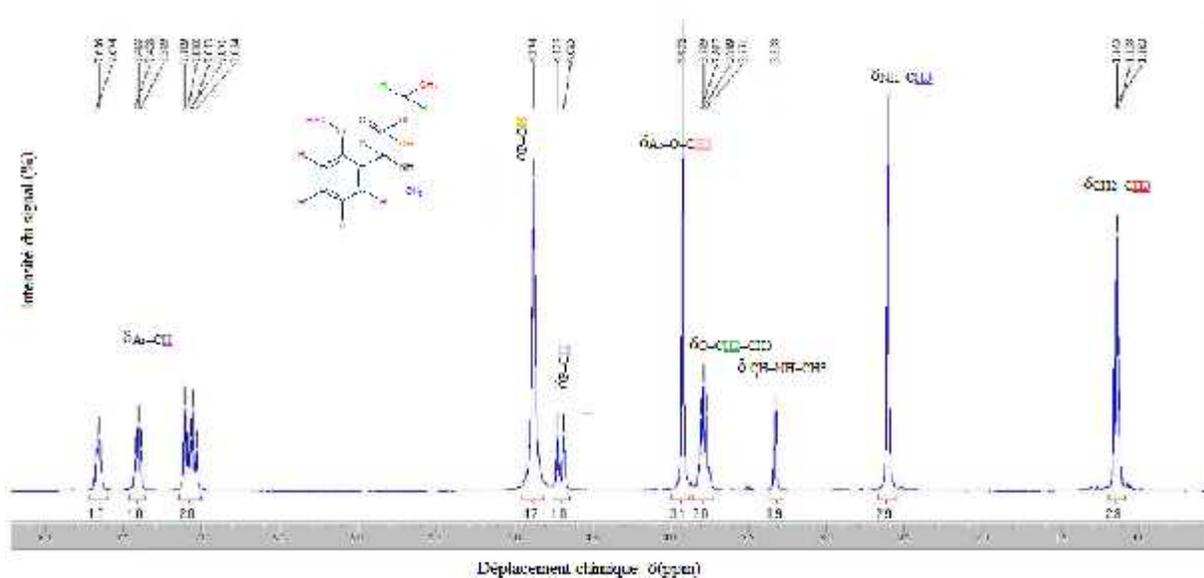


Figure III. 7: Spectre RMN ^1H caractéristique de la molécule 2-EHMAP

- **RMN ^{13}C de la molécule 2-EHMAP**

La figure III.8, présente le spectre RMN ^{13}C caractéristique de la molécule 2-EHMAP, il révèle les déplacements chimiques suivants :

^{13}C NMR (400 MHz, MeOD, and TMS): $\text{O}-\text{CH}_2-\text{C}_{\text{H}_3}$ 17.023 ppm, $\text{C}-\text{NH}-\text{C}_{\text{H}_3}$ 33.32 ppm, $\text{Ar}-\text{C}_{\text{P}}$ 54.864 ppm, $\text{O}-\text{C}_{\text{H}_3}$ 56.28 ppm, $\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ 62.48 ppm, $\text{C}_{\text{H}}=\text{C}(\text{Ar})$ 112.37 ppm, $\text{C}-\text{C}_{\text{H}}(\text{Ar})$ 112.90 ppm, $=\text{C}-\text{C}_{\text{H}}(\text{Ar})$ 122.02 ppm, $\text{C}_{\text{H}}=\text{C}(\text{Ar})$ 130.97 ppm, $\text{C}=\text{C}(\text{Ar})$ 131.53 ppm, $\text{Ar}-\text{C}-\text{O}-\text{CH}_3$ 159.11 ppm;

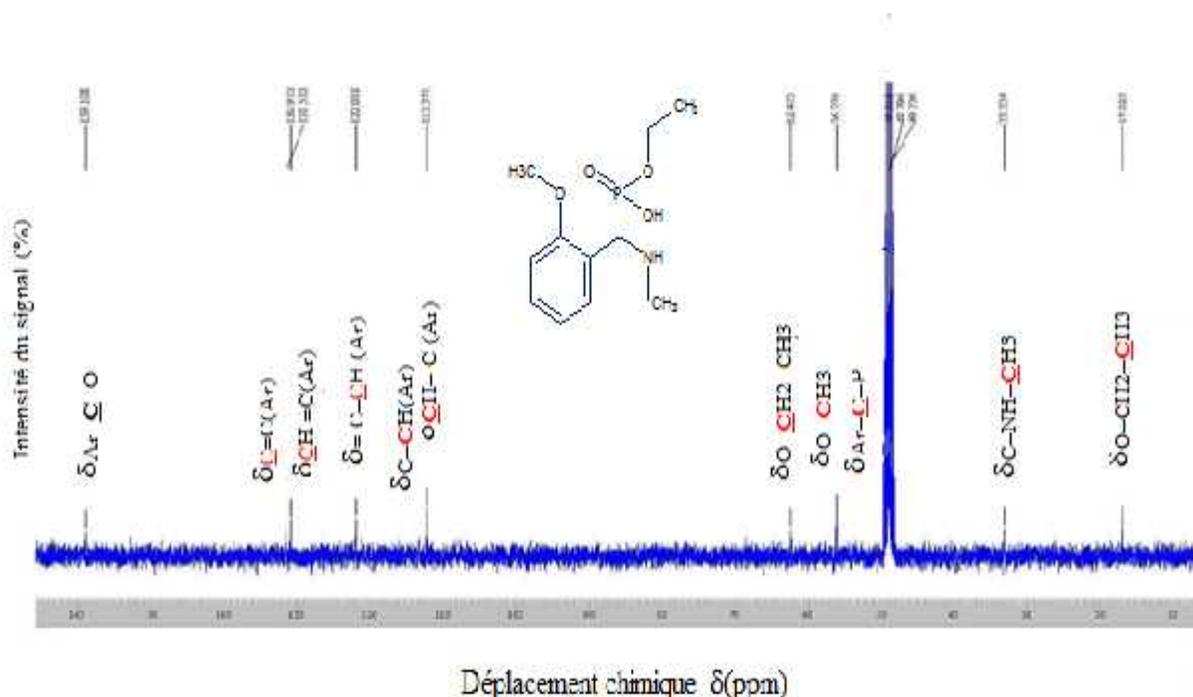


Figure III.8: Spectre RMN ^{13}C caractéristique de la molécule 2-EHMAP

- **RMN ^{31}P de la molécule 2-EHMAP**

Le spectre RMN ^{31}P de la molécule **2-EHMAP** présenté par la figure III.9., indique la présence d'un seul pic qui révèle le déplacement chimique ppm du phosphore attribué au phosphore $-\text{NH}-\text{C}-\text{PO}(\text{OH})$ (C_2H_5).

^{31}P NMR (400 MHz, MeOD, TMS): (ppm): $\text{C}-\text{P}-\text{O}$ (9.448 ppm).

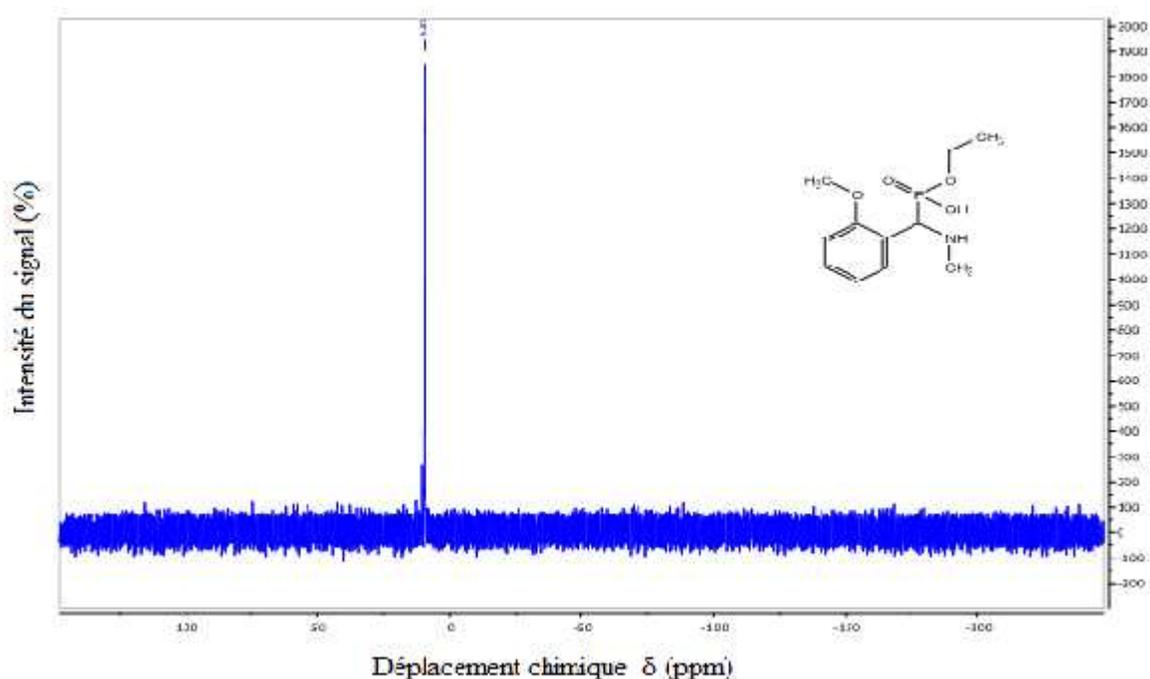


Figure III.9: Spectre RMN ^{31}P caractéristique de la molécule 2-EHMAP

III.2.7.2. Caractérisation de la molécule 3-EHMAP par RMN

- RMN ^1H de la molécule 3-EHMAP

Le spectre RMN ^1H caractéristique du composé 3-EHMAP, figure III.10, montre la présence des déplacements chimiques attribués aux protons des groupements fonctionnels suivants :

^1H NMR(400 MHz, MeOD, TMS): $\underline{\text{CH}}_3$ (t, 3H) à $\text{CH}_2\text{-}\underline{\text{CH}}_3$ 1.13 ppm, $\underline{\text{CH}}_3$ (s, 3H) à $\text{NH-}\underline{\text{CH}}_3$ 2.51 ppm, $\underline{\text{NH}}$ (s, 1H) à $\text{CH-}\underline{\text{NH}}\text{-CH}_3$ 2.58 ppm, $\underline{\text{CH}}_2$ (Q, 2H) à $\text{O-}\underline{\text{CH}}_2\text{-CH}_3$ 3.80 ppm, $\underline{\text{CH}}_3$ (s, 3H) à $\text{Ar-O-}\underline{\text{CH}}_3$ 3.79 ppm, $\underline{\text{CH}}$ (d, 1H) à $\text{P-}\underline{\text{CH}}$ 4.23 ppm, $\underline{\text{OH}}$ (s, 1H) à $\text{P-O}\underline{\text{H}}$ 4.71 ppm, $\text{Ar-}\underline{\text{CH}}$ (m, 4H) à $\text{Ar-}\underline{\text{CH}}$ 6.99-7.38 ppm.

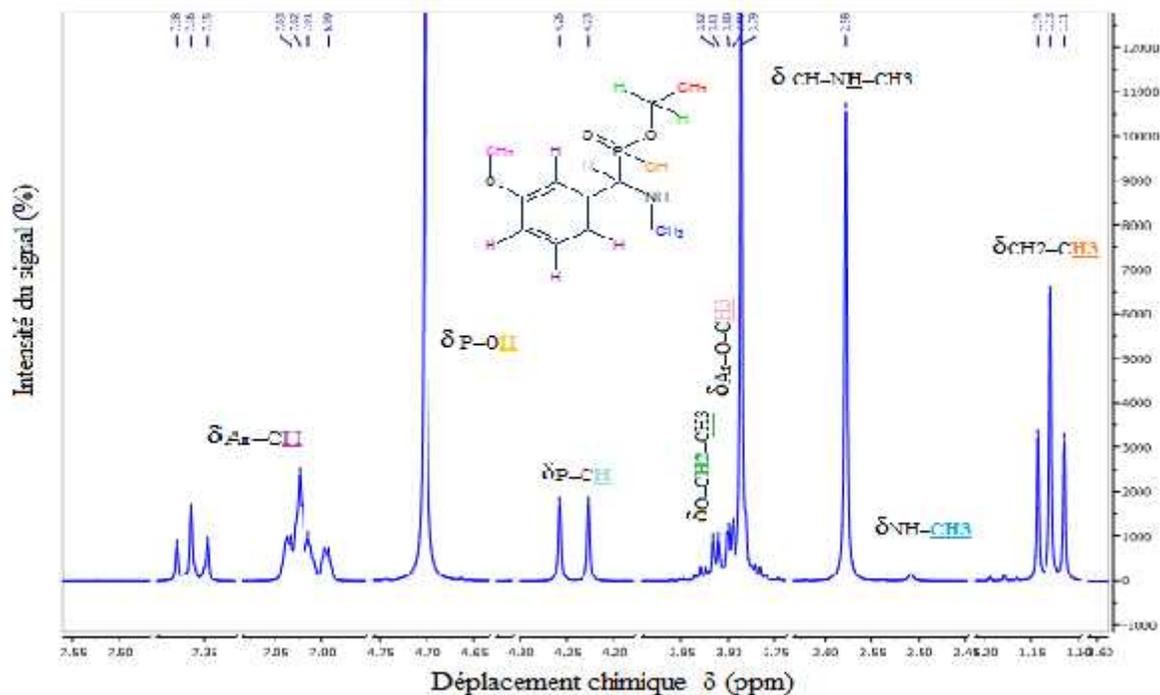


Figure III.10: Spectre RMN ^1H caractéristique de la molécule 3-EHMAP

- **RMN ^{13}C de la molécule 3-EHMAP**

La figure III.11, présente le spectre RMN ^{13}C caractéristique de la molécule 3-EHMAP, il révèle les déplacements chimiques suivants :

^{13}C NMR (400 MHz, MeOD, and TMS): $\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ 15.91 ppm, $\text{C}-\text{NH}-\text{CH}_3$ 32.01 ppm, $\text{Ar}-\text{C}-\text{P}$ 60.27 ppm, $\text{O}-\text{CH}_3$ 61.25 ppm, $\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ 61.92 ppm, $\text{CH}=\text{C}$ (Ar) 114.20 ppm, $\text{C}-\text{CH}$ (Ar) 114.88 ppm, $=\text{C}-\text{CH}$ (Ar) 121.44 ppm, $\text{CH}=\text{C}$ (Ar) 130.31 ppm, $\text{C}=\text{C}$ (Ar) 131.96 ppm, $\text{Ar}-\text{C}-\text{O}-\text{CH}_3$ 162.90 ppm.

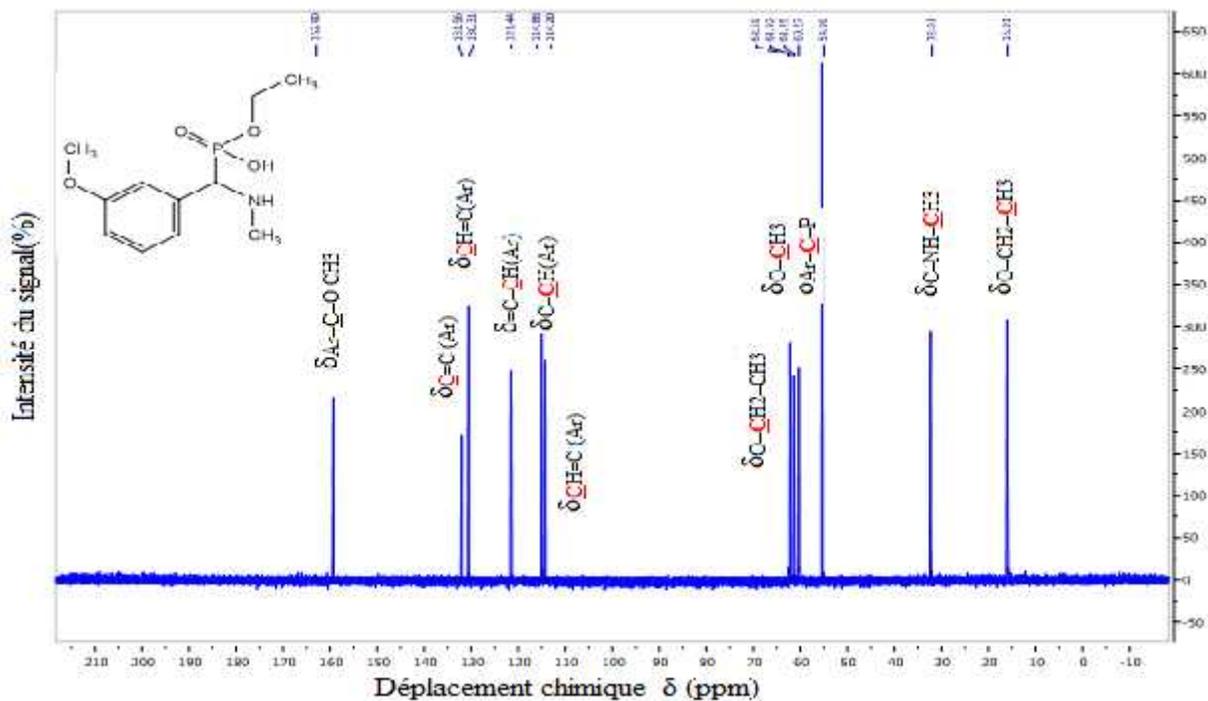


Figure III.11: Spectre RMN ^{13}C caractéristique de la molécule 3-EHMAP

- **RMN ^{31}P de la molécule 3-EHMAP**

Le spectre RMN ^{31}P de la molécule 3-EHMAP présenté par la figure III.12., indique la présence d'un seul pic qui révèle le déplacement chimique ppm du phosphore attribué au phosphore $-\text{NH}-\text{C}-\text{PO}(\text{OH}) (\text{C}_2\text{H}_5)$.

^{31}P NMR (400 MHz, MeOD, TMS): (ppm): $\text{C}-\text{P}-\text{O}$ - (9.95 ppm).

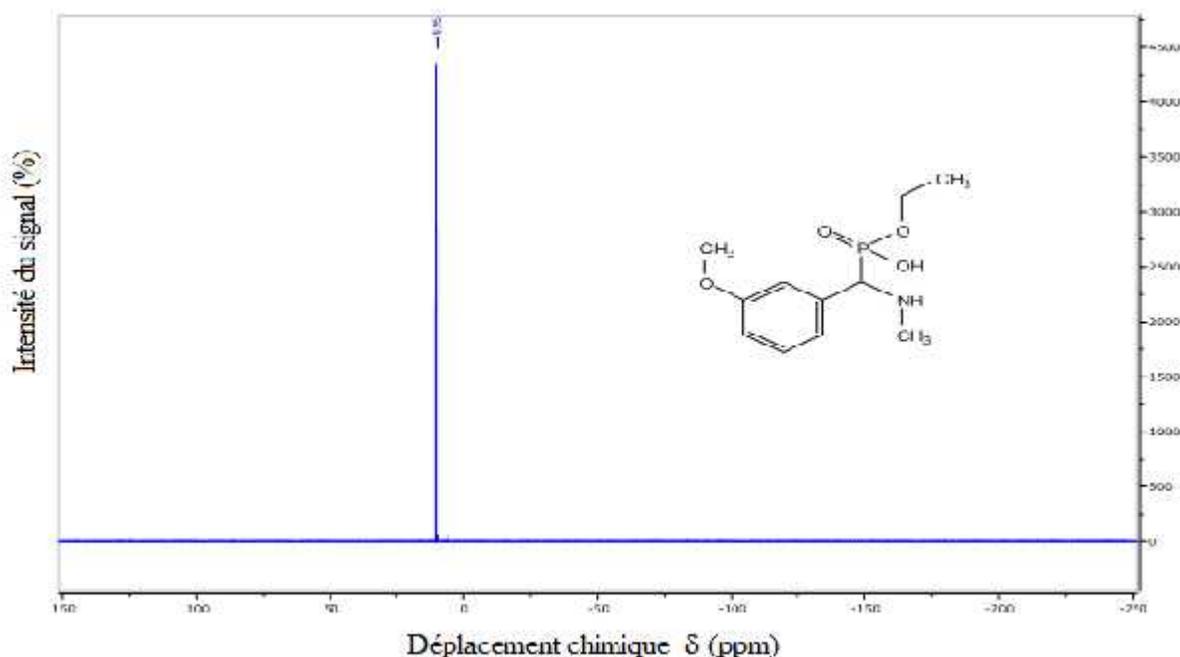


Figure III. 12: Spectre RMN ^{31}P caractéristique de la molécule 3-EHMAP

L'analyse RMN ^{13}C a démontré que le nombre de carbones, révélés par les spectres des composés 2-EHMAP et 3-EHMAP, figures III.8 et III.11 respectivement est identique à celui des structures proposées.

Les déplacements chimiques de l' RMN ^{31}P des deux acides -aminophosphoniques synthétisés dépendent du déséquilibre des liaisons provoqué par la différence d'électronégativité des atomes et par l'effet des paires d'électrons libres, le degré d'occupation des orbitales d de phosphore et la déviation de la symétrie géométrique.

Les résultats d'analyse par la spectroscopie de résonance magnétique RMN de ^1H , ^{13}C et ^{31}P sont en bon accord avec les structures attendues ce qui confirme l'obtention des acides -aminophosphoniques ciblés dans ce travail.

III.2.8. Analyse élémentaire

Le pourcentage de carbone, hydrogène et l'azote sont déterminés par l'analyse élémentaire à l'aide d'analyseur Perkin Elmer 2400 CHN. Les éléments dosés sont C, H, et N,

les résultats sont fournis avec une précision absolue de $\pm 0,3\%$ et sont validés pour plusieurs essais. Les résultats expérimentaux trouvés et les résultats théoriques calculés, se convergent parfaitement, tableau III.5., et convient à la formule chimique brute suivante, $C_{11}H_{18}NO_4P$.

Tableau III.5:Composition centésimale des éléments constituant les molécules synthétisées

| Composé | Analyse Élémentaire | | | |
|----------------|---------------------|---------------|--------------|--------------|
| | Formule | %C | %H | %N |
| 2-EHMAP | $C_{11}H_{18}NO_4P$ | Calculé 50.96 | Calculé 6.99 | Calculé 5.40 |
| | | trouvé 51.05 | trouvé 6.82 | trouvé 5.68 |
| 3-EHMAP | $C_{11}H_{18}NO_4P$ | Calculé 50.96 | Calculé 6.99 | Calculé 5.40 |
| | | trouvé 51.11 | trouvé 6.83 | trouvé 5.65 |

III.2.9. Spectroscopie de masse (SM)

La spectrométrie de masse (SM) permet de déterminer la masse moléculaire d'une molécule à partir du pic caractéristique de différents fragments constituant la molécule. L'analyse par spectroscopie de masse est effectuée à l'aide d'un spectromètre de masse MicroTOF (BRUKER) équipé d'une source Electrospray (ES).

La figure III.13 présente le spectre de masse caractéristique de la molécule 2-EHMAP, ce spectre permet de tirer les informations suivantes :

Le pic moléculaire: $m/z = 260 (M+1)$, correspond à l'ion de nombre de masse égal à la masse moléculaire de la molécule synthétisée.

Le pic situé à $m/z = 262 (M+3)$ correspond à l'ion $[C_{11}H_{18}NO_4P+2H]$

Le pic situé à $m/z = 261 (M+2)$ correspond à l'ion $[C_{11}H_{18}NO_4P+2H]$

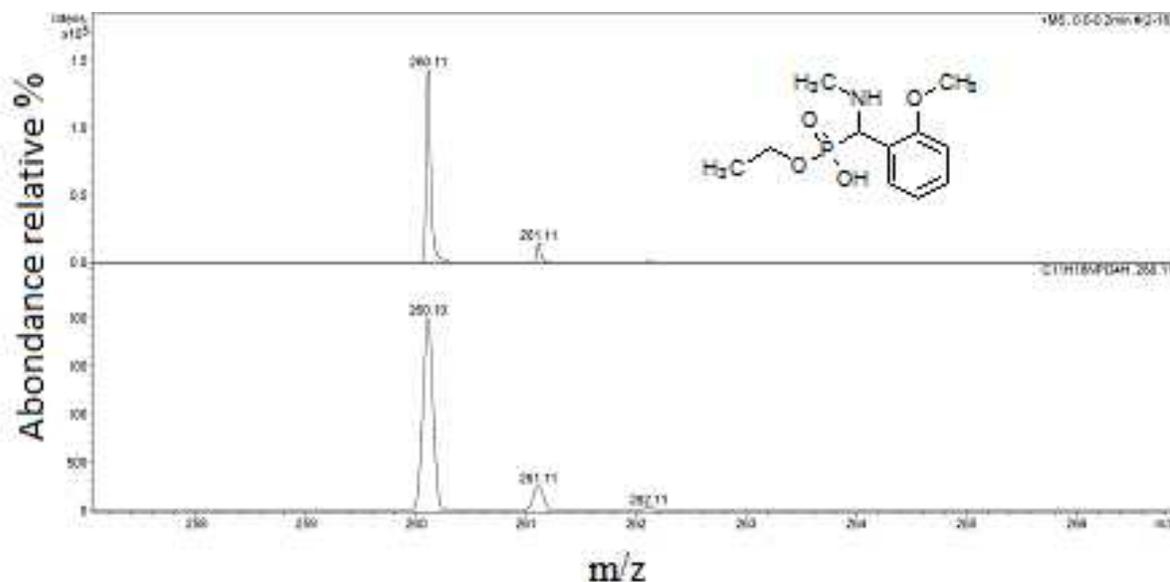


Figure III.13: Spectre de masse de la molécule 2-EHMAP

III.3. Conclusion

Nous avons synthétisé et étudié les propriétés spectrales de nouveaux dérivés d'acides α -aminophosphoniques: l'Ethylhydrogène [(2-méthoxyphényl) (méthylamino) méthyle] phosphonate (2-EHMAP) et l'Ethylhydrogène [(3- méthoxyphényl) (méthylamino) méthyle] phosphonate (3-EHMAP).

Pour la synthèse des molécules α -aminophosphonates 2-EHMAP et 3-EHMAP, nous avons appliqué la réaction à trois composants de Kabachnik-Fields, les produits synthétisés présentent des rapports frontaux R_f de polarité différente, les points de fusions sont en bonne concordance avec les structures des molécules.

Les spectres UV-vis des produits synthétisés ont révélé des déplacements et des différences nettes entre les longueurs d'onde λ_{max} des bandes d'absorption caractéristiques des produits de départ et ceux des produits synthétisés.

Les spectres FT-IR des produits synthétisés et des produits de départ sont nettement différents, en plus de la disparition des pics caractérisant des fonctions amine primaire $-NH_2$ et carbonyle de l'aldéhyde $C=O$ des produits de départ, on a constaté l'apparition des pics

caractéristiques des groupements fonctionnelles C-N, P=O, P-C, P-O-H, -NH...etc., appartenant aux composés acides phosphoniques.

Les spectres RMN ^1H , ^{13}C et ^{31}P révèlent la présence des déplacements des protons, le nombre d'atomes de carbone et de phosphore correspondant aux structures attendues.

Enfin, la masse moléculaire déterminée par la spectroscopie de masse et les résultats par l'analyse centésimale, confirme clairement l'obtention des produits ciblés dans ce travail.

Références bibliographiques :

[1] Rezaei, Zahra, Habib Firouzabadi, Nasser Iranpoor, Abbas Ghaderi, Mohammad Reza Jafari, Abbas Ali Jafari, et Hamid Reza Zare. « Design and one-pot synthesis of -aminophosphonates and bis (-aminophosphonates) by iron (III) chloride and cytotoxic activity ». *European Journal of Medicinal Chemistry* 44, n° 11 (2009): 4266–4275.

[2] Rezaei, Zahra, Soghra Khabnadideh, Kamiar Zomorodian, Keyvan Pakshir, Setareh Nadali, Nadia Mohtashami, et Ehsan Faghih Mirzaei. « Design, synthesis, and antifungal activity of new -aminophosphonates ». *International journal of medicinal chemistry* 2011 (2011).

Chapitre IV

PARTIE 1

*Etude expérimentale de
l'activité inhibitrice de
corrosion des acides
 α -aminophosphoniques
synthétisés
2-EHMAP et 3-EHMAP*

Chapitre IV : Etude expérimentale et théorique de l'activité inhibitrice de corrosion des acides -aminophosphoniques synthétisés 2-EHMAP et 3-EHMAP

Dans ce chapitre, nous allons exposer les résultats expérimentaux et théoriques de l'activité inhibitrice de corrosion des acides -aminophosphoniques synthétisés : l'acide éthyldihydrogène [(2-méthoxyphényl) (méthylamino) méthyle] phosphonate (**2-EHMAP**) et l'acide éthyldihydrogène [(3-méthoxyphényl) (méthylamino) méthyle] phosphonate (**3-EHMAP**) et l'évaluation de leur pouvoir protecteur de l'acier au carbone XC38 en deux milieux agressifs, l'acide chlorhydrique, HCl 1 mol. L⁻¹, et l'acide sulfurique, H₂SO₄ 0.5 mol. L⁻¹. Les résultats sont présentés en deux parties :

Partie expérimentale effectuée par les différentes techniques de mesure : la perte de masse (la gravimétrie) et d'électrochimies (courbes de polarisation potentiodynamique, Spectroscopie d'Impédance Electrochimique SIE) et par l'analyse de la surface menée par Microscopie à Balayage Electronique (MEB) et Microscopie à Force Atomique (AFM).

Partie théorique effectuée à l'aide des méthodes de calcul de chimie quantique DFT et de simulation de dynamique moléculaire SDM permettant d'apporter des informations importantes sur la relation réactivité - structure des molécules étudiées et des informations complémentaires aux résultats expérimentaux.

Partie 1 : Etude expérimentale

IV.1.1. Etude gravimétrique (perte de masse)

Les mesures de pertes de masses constituent une première approche de l'étude de l'inhibition de la corrosion d'un métal dans une solution électrolytique. Cette méthode présente l'avantage d'être d'une mise en œuvre simple et de ne pas nécessiter un appareillage important.

Les paramètres de corrosion déterminés par la gravimétrie après 24 h d'immersion de l'acier au carbone XC38 dans les milieux agressifs HCl 1 mol. L⁻¹ et H₂SO₄ 0.5 mol. L⁻¹ en absence et en présence de différentes concentrations des inhibiteurs étudiés, sont regroupés dans le tableau IV.1.1.

Tableau IV. 1.1: Les paramètres de corrosion caractéristiques de 2-EHMAP en milieu HCl 1 mol. L⁻¹ et en milieu H₂SO₄ 0.5 mol. L⁻¹ déterminés par la gravimétrie à différentes concentrations d'inhibiteurs et à température ambiante.

| Inhibiteur | C (mol/l) | HCl 1 mol.L ⁻¹ | | | | H ₂ SO ₄ 0.5 mol.L ⁻¹ | | | |
|------------|--------------------|---------------------------|----------------------------|--------|-----------------------|--|----------------------------|--------|-----------------------|
| | | ΔW (g) | A (g/cm ² h) | θ | n _w (%) | ΔW (g) | A (g/cm ² h) | θ | n _w (%) |
| 2-EHMAP | Blanc | 0.7975 | 0.0011675 | - | - | 0.8835 | 0.0012934 | - | - |
| | 10 ⁻⁵ | 0.304 | 0.0004450 | 0.6188 | 61.88 | 0.5569 | 0.0008153 | 0.3696 | 36.96 |
| | 5.10 ⁻⁵ | 0.3005 | 0.0004399 | 0.6231 | 62.31 | 0.3384 | 0.0004954 | 0.6179 | 61.79 |
| | 10 ⁻⁴ | 0.1986 | 0.0002904 | 0.7349 | 73.49 | 0.1807 | 0.0002645 | 0.7954 | 79.54 |
| | 5.10 ⁻⁴ | 0.1544 | 0.0002260 | 0.7857 | 78.57 | 0.1650 | 0.0002415 | 0.8132 | 81.32 |
| | 10 ⁻³ | 0.0741 | 0.0001085 | 0.9073 | 90.73 | 0.0960 | 0.0001405 | 0.8913 | 89.13 |

C (mol/l) concentration de l'inhibiteur, ΔW (g) perte de masse, A (g/cm² h) vitesse de corrosion, θ le taux de recouvrement et n_w (%) l'efficacité inhibitrice.

On observe selon les tableaux IV 1.1 et IV.1.2, que la présence des inhibiteurs diminue la vitesse de corrosion dans les deux milieux et que l'efficacité inhibitrice de corrosion est proportionnelle à la concentration des inhibiteurs, à la concentration optimale, C=10⁻³ mol.L⁻¹, elle atteint, pour l'inhibiteur 2-EHMAP, 90.73% en milieu HCl et 89.13% en milieu H₂SO₄ respectivement, tandis que pour l'inhibiteur 3-EHMAP elle atteint 81% en milieu HCl et 78.10% et en milieu H₂SO₄.

Tableau IV.1. 2: Les paramètres de corrosion caractéristiques de 3-EHMAP en milieu HCl 1 mol. L⁻¹ en milieu H₂SO₄ 0.5 mol. L⁻¹ déterminés par la gravimétrie à différentes concentrations d'inhibiteurs et à température ambiante

| Inhibiteur | C (mol.l ⁻¹) | HCl 1 mol.L ⁻¹ | | | | H ₂ SO ₄ 0.5mol.L ⁻¹ | | | |
|----------------|-----------------------------|---------------------------|----------------------------|--------|-----------------------|---|----------------------------|--------|-----------------------|
| | | ΔW (g) | A (g/cm ² h) | θ | n _w (%) | ΔW (g) | A (g/cm ² h) | θ | n _w (%) |
| 3-EHMAP | Blanc | 0.5995 | 0.0009555 | - | - | 0.9098 | 0.0014500 | - | - |
| | 10 ⁻⁵ | 0.3338 | 0.0004517 | 0.5272 | 52.72 | 0.4930 | 0.0008223 | 0.4331 | 43.31 |
| | 5.10 ⁻⁵ | 0.2004 | 0.0003342 | 0.6502 | 65.02 | 0.4330 | 0.0006608 | 0.448 | 44.80 |
| | 10 ⁻⁴ | 0.1592 | 0.0002429 | 0.7457 | 74.57 | 0.3705 | 0.0005654 | 0.6103 | 61.03 |
| | 5.10 ⁻⁴ | 0.1253 | 0.0002090 | 0.7812 | 78.12 | 0.2489 | 0.0004354 | 0.6997 | 69.97 |
| | 10 ⁻³ | 0.1038 | 0.0001815 | 0.8100 | 81.00 | 0.2081 | 0.0003175 | 0.7810 | 78.10 |

C (mol/l) concentration de l'inhibiteur, ΔW (g) perte de masse, A (g/cm² h) vitesse de corrosion, θ le taux de recouvrement et n_w (%) l'efficacité inhibitrice

L'évolution de l'efficacité inhibitrice de corrosion en fonction de la concentration des inhibiteurs 2-EHMAP et 3-EHMAP est représentée graphiquement sur les figures IV.1.1 et IV.1.2.

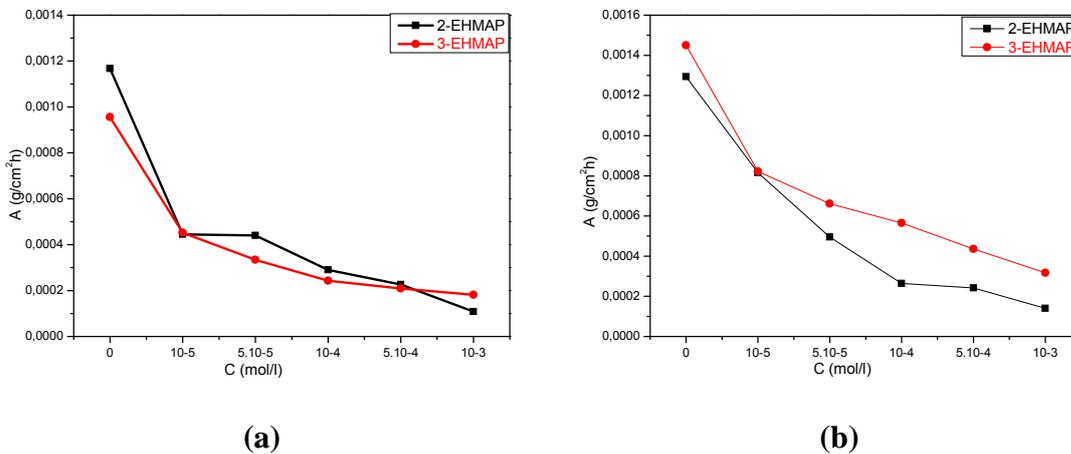


Figure IV.1.1: Evolution de la vitesse de corrosion en fonction de la concentration de l'inhibiteur 2-EHMAP et 3-EHMAP , (a) milieu HCl 1 mol. L⁻¹, (b) milieu H₂SO₄ 0.5 mol. L⁻¹.

La diminution de la vitesse de corrosion et l'augmentation de l'efficacité inhibitrice de corrosion avec l'augmentation de la concentration de l'inhibiteur, indiquent que son comportement peut être attribué à la formation d'une couche protectrice à la surface du

métal par les inhibiteurs 2-EHMAP et 3-EHMAP qui résiste et retarde l'attaque des milieux agressifs sur la surface de l'acier au carbone

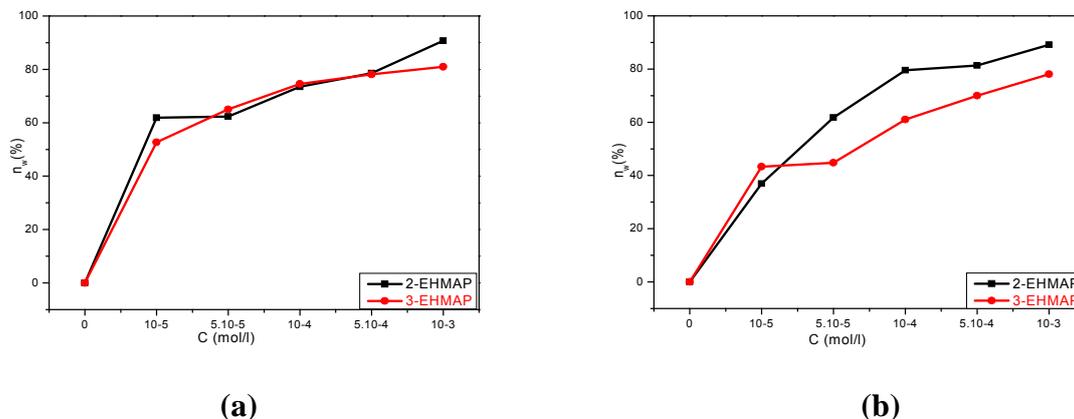


Figure IV.1.2: Evolution de l'efficacité inhibitrice de corrosion en fonction de la concentration de l'inhibiteur 2-EHMAP et 3-EHMAP, (a) milieu HCl 1 mol. L⁻¹, (b) milieu H₂SO₄ 0.5 mol. L⁻¹.

En générale, les inhibiteurs organiques adsorbés, diminuent la dissolution du métal en formant un film protecteur sur la surface séparant le métal et le milieu corrosif [1]. La corrosion diminue avec la capacité de la molécule d'inhibiteur qui a une tendance à former des liaisons chimiques fortes ou faibles avec des atomes de fer. La présence des doublets libres des hétéroatomes N, O et P ainsi que la présence des électrons des cycles aromatiques dans les structures des composés 2-EHMAP et 3-EHMAP, peut conduire à une bonne adsorption sur le métal.

IV.1.2. Etude électrochimique de l'efficacité inhibitrice de corrosion des molécules 2-EHMAP et 3-EHMAP

La détermination de l'efficacité inhibitrice par gravimétrie, ne permet pas l'approche des mécanismes réactionnels de corrosion mis en jeu. D'autres techniques électrochimiques représentent une méthode plus complète puisqu'elles permettent d'étudier la base même du phénomène de corrosion.

L'aspect qualitatif de ces techniques (courbes de polarisation à vitesse de balayage modérée, spectroscopie d'impédance électrochimique, ...) permet d'accéder à des vitesses de réaction et des valeurs de paramètres physiques décrivant l'état du système (capacité de double couche, résistance de transfert de charge, capacité du film, ...). L'analyse des courbes de polarisation et des diagrammes d'impédance a pour objectif d'apporter une

meilleure connaissance des phénomènes impliqués dans le processus de corrosion et d'inhibition.

IV.1.2.1. Les courbes de polarisation potentiodynamique:

Les courbes de polarisation de l'acier XC38 dans les milieux HCl 1 mol. L^{-1} et H_2SO_4 0.5 mol. L^{-1} enregistrés en absence et en présence de l'inhibiteur 2-EHMAP à température ambiante sont présentées sur la figure IV.1.3.

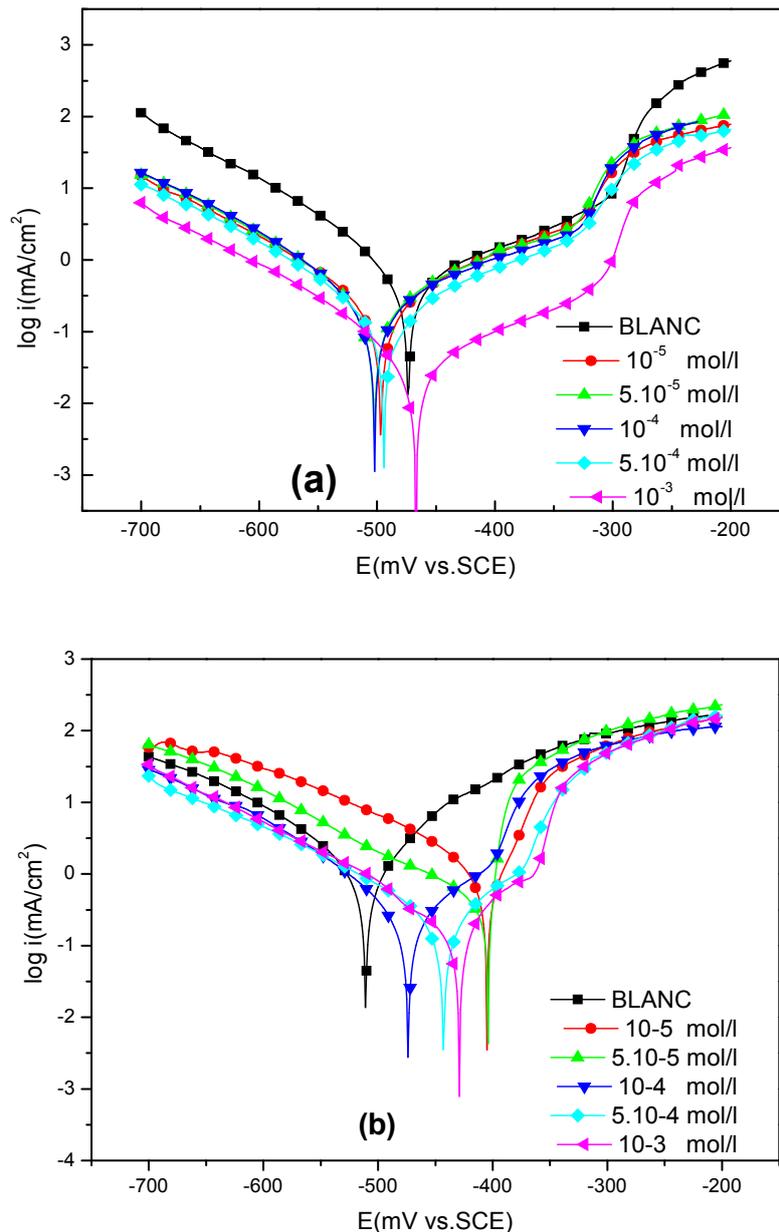


Figure IV.1.3: Courbes de polarisation de l'acier XC38 enregistrées en absence et en présence de différentes concentrations de 2-EHMAP en milieu : (a) HCl 1 mol. L^{-1} , (b) H_2SO_4 0.5 mol. L^{-1} et à température ambiante

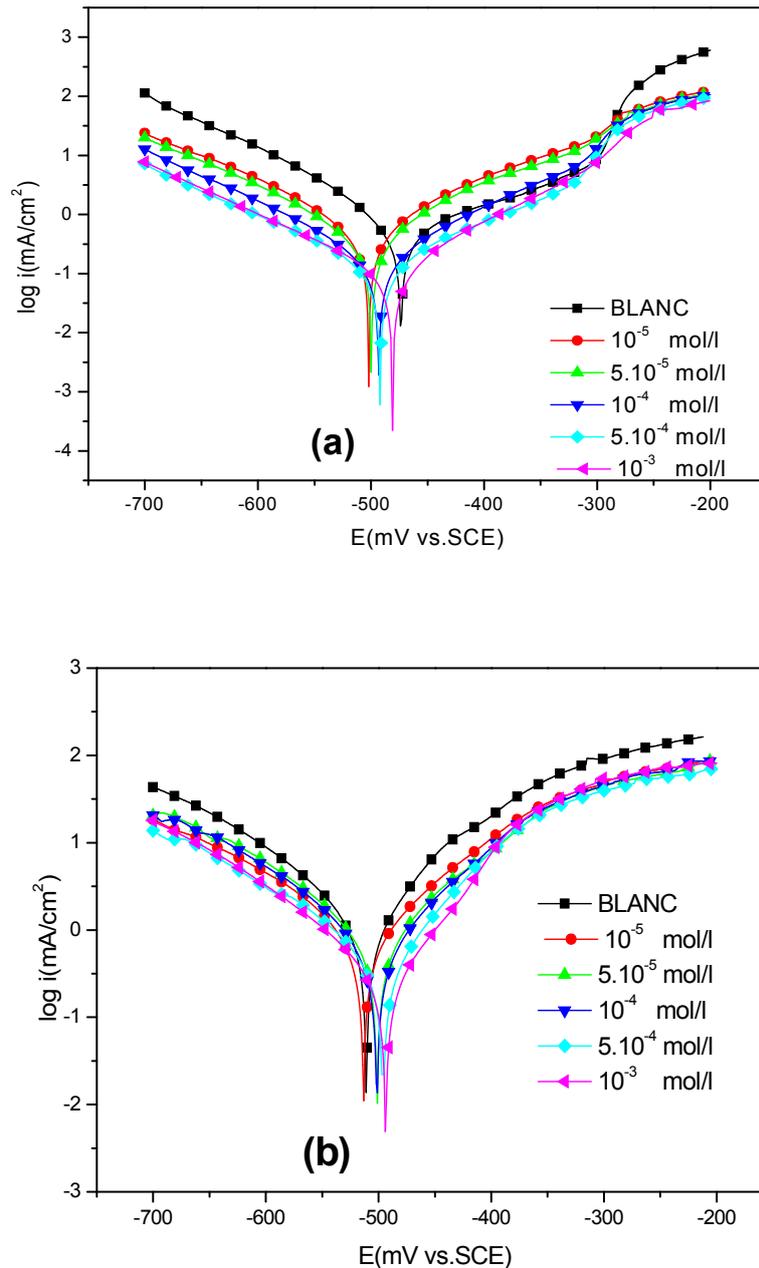
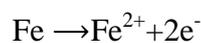


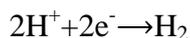
Figure IV.1.4: courbes de polarisation de l'acier XC38 en absence et en présence de différentes concentrations de 3-EHMAP en milieu : (a) HCl 1 mol. L⁻¹, (b) H₂SO₄ 0.5 mol. L⁻¹ et à température ambiante.

Les figures IV.1.3 et IV.1.4 montrent que la présence des inhibiteurs 2-EHMAP et 3-EHMAP en milieux agressifs, conduits à la diminution des courants anodiques et cathodiques en fonction de l'augmentation des concentrations des inhibiteurs.

Ce résultat affirme que l'ajout des inhibiteurs 2-EHMAP et 3-EHMAP réduit la dissolution anodique correspondant à la dissolution du métal décrite par la réaction:

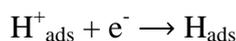


et la diminution du courant cathodique correspondant à la réduction du proton:



et par conséquent, retarde la réaction du dégagement d'hydrogène. Cette réaction nécessite deux étapes successives [2].

La première est la réaction dite de décharge (ou réaction de Volmer):



La seconde étape pourrait être :

-Soit purement chimique : $\text{H}_{\text{ads}} + \text{H}_{\text{ads}} \rightarrow \text{H}_2$ (Réaction de Tafel)

-Soit électrochimique : $\text{H}_{\text{ads}} + \text{H}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{H}_2$ (Réaction d'Heyrovski)

Dans notre cas, les courbes cathodiques présentent une partie linéaire (droite de Tafel) indiquant que la réaction de réduction de l'hydrogène à la surface de l'acier se fait selon un mécanisme d'activation pure.

Les paramètres de corrosion électrochimique, comme le potentiel de corrosion E_{corr} (mV / ECS), les pentes β_c et β_a (mV/dec) cathodiques et anodiques, la densité du courant de corrosion i_{corr} (mA/ cm²), le taux de recouvrement () et l'efficacité d'inhibition η_p (%) des deux inhibiteurs, sont regroupés dans les tableaux IV.1.3. et IV.1. 4.

D'après les résultats expérimentaux regroupés dans les tableaux IV.1.3., et IV.1. 4. nous pouvons conclure que:

Les résultats tirés des courbes de polarisation potentiodynamique confirment le caractère inhibiteur des molécules synthétisées **2-EHMAP** et **3- EHMAP** vis à vis de la corrosion de l'acier XC38 ce résultat est en accord avec les résultats obtenus par les mesures de perte de masse.

Tableau IV 1.3 : Paramètres électrochimiques de la corrosion de l'acier XC38 déterminés des courbes de polarisation, enregistrées à différentes concentrations de 2-EHMAP en milieu: HCl 1 mol. L⁻¹ et H₂SO₄ 0.5 mol. L⁻¹ et à température ambiante.

| Inhibiteur | Milieu | C mol/l | E _{corr} mV/SCE | b _a mv/dec | b _c mv/dec | I _{corr} mA/cm ² | | η _p (%) |
|----------------|--|--------------------|-----------------------------|--------------------------|--------------------------|---|------|-----------------------|
| 2-EHMAP | HCl 1mol.L ⁻¹ | Blanc | -473.5 | 222.2 | -95.7 | 0.6949 | - | - |
| | | 10 ⁻⁵ | -496.6 | 116.7 | -98.9 | 0.2020 | 0.70 | 70.9 |
| | | 5.10 ⁻⁵ | -503.7 | 127.4 | -83.6 | 0.2148 | 0.69 | 69.0 |
| | | 10 ⁻⁴ | -441.6 | 104.5 | -93.3 | 0.1995 | 0.71 | 71.2 |
| | | 5.10 ⁻⁴ | -424.5 | 82.4 | -163.0 | 0.066 | 0.90 | 90.5 |
| | | 10 ⁻³ | -467.1 | 189.1 | -101.8 | 0.047 | 0.93 | 93.2 |
| | H ₂ SO ₄ 0.5 mol. L ⁻¹ | Blanc | -511.4 | 87.4 | -113.9 | 1.4 | - | - |
| | | 10 ⁻⁵ | -436.2 | 39.4 | -107.3 | 0.7120 | 0.49 | 49.1 |
| | | 5.10 ⁻⁵ | -406.8 | 15.6 | -156.1 | 0.5001 | 0.64 | 64.2 |
| | | 10 ⁻⁴ | -473.8 | -96.1 | 120.8 | 0.3042 | 0.78 | 78.2 |
| | | 5.10 ⁻⁴ | -442.7 | 96.5 | -114.5 | 0.2252 | 0.83 | 83.9 |
| | | 10 ⁻³ | -429 | 44.5 | -128.8 | 0.1517 | 0.89 | 89.1 |

Tableau IV.1.4: Paramètres électrochimiques de la corrosion de l'acier XC38 déterminés des courbes de polarisation, enregistrées à différentes concentrations de 3-EHMAP en milieu : HCl 1 mol. L⁻¹ et H₂SO₄ 0.5 mol. L⁻¹ et à température ambiante.

| Inhibiteur | Milieu | C mol/l | E _{corr} mV/SCE | b _a mv/dec | b _c mv/dec | I _{corr} mA/cm ² | | η _p (%) |
|----------------|--|--------------------|-----------------------------|--------------------------|--------------------------|---|-------|-----------------------|
| 3-EHMAP | HCl 1mol.L ⁻¹ | Blanc | -473.5 | 222.2 | -95.7 | 0.6949 | - | - |
| | | 10 ⁻⁵ | -502.7 | 87.5 | -91.3 | 0.37 | 0.467 | 46.75 |
| | | 5.10 ⁻⁵ | -500.6 | 81 | -92.1 | 0.28 | 0.597 | 59.70 |
| | | 10 ⁻⁴ | -493.9 | 96.7 | -100 | 0.15 | 0.784 | 78.41 |
| | | 5.10 ⁻⁴ | -492.8 | 105 | -112.1 | 0.11 | 0.841 | 84.17 |
| | | 10 ⁻³ | -482 | 79.6 | -103.6 | 0.08 | 0.884 | 88.48 |
| | H ₂ SO ₄ 0.5 mol. L ⁻¹ | Blanc | -511.4 | 87.4 | -113.9 | 1.4 | - | - |
| | | 10 ⁻⁵ | -513.3 | 112.3 | 135.4 | 1.03 | 0.264 | 26.42 |
| | | 5.10 ⁻⁵ | -501.3 | 88.4 | -100.7 | 0.67 | 0.521 | 52.14 |
| | | 10 ⁻⁴ | -501.5 | 87 | -97.7 | 0.58 | 0.585 | 58.57 |
| | | 5.10 ⁻⁴ | -496 | 73.7 | -103.7 | 0.39 | 0.721 | 72.14 |
| | | 10 ⁻³ | -493.7 | 66.8 | -100.6 | 0.29 | 0.792 | 79.28 |

C : Concentration exprimé en (mol. L⁻¹)

E_{corr} : Potentiel de corrosion exprimé en (mV/SCE) ,

b_a : Branche anodique exprimé en (mv/dec) b_c: Branche cathodique exprimé en (mv/dec)

I_{corr} : Courant de corrosion exprimé en (mA/cm^2)

: Le taux de recouvrement

η_p : efficacité en %.

- Les densités de courant de corrosion (I_{corr}) diminuent au fur et à mesure que la concentration en inhibiteurs augmente. Il en est de même pour les vitesses de corrosion, tandis que l'efficacité inhibitrice augmente avec l'augmentation de la concentration en inhibiteur ; en présence de ces inhibiteurs et à la concentration optimale de $C=10^{-3} \text{ mol. L}^{-1}$, on observe que la protection du métal est presque totale contre l'attaque du milieu HCl 1 mol. L^{-1} (93.22% pour **2-EHMAP** et 88.48% pour **3-EHMAP**) et elle est très bonne en milieu H_2SO_4 0.5 mol. L^{-1} (89.16% pour **2-EHMAP** et 79.28% pour **3-EHMAP**), on note que le **2-EHMAP** est plus efficace que **3-EHMAP**.

- La différence de potentiel de corrosion en fonction de la concentration des inhibiteurs est inférieure à 85 mV [3,4] et les courants anodiques et cathodiques partiels, sont également diminués. Ces observations confirment le caractère mixte des inhibiteurs **2-EHMAP** et **3-EHMAP** et montrent clairement que les inhibiteurs réduisent la vitesse de dissolution anodique de l'acier et celle de la réduction des protons H^+ .

- Les courbes de polarisation cathodique et anodique se présentent sous forme des branches parallèles en fonction de la concentration d'inhibiteur, ceci indique que la réaction de dégagement de l'hydrogène et la dissolution anodique de fer, peuvent suivre le même mécanisme qu'en absence de l'inhibiteur ; cette dissolution se fait donc sur la surface libre du métal et la réaction de réduction de l'hydrogène à la surface de l'acier se fait alors selon un mécanisme de transfère de charge.

Cette technique électrochimique stationnaire reste toutefois insuffisante pour caractériser des mécanismes complexes, mettant en jeu plusieurs étapes réactionnelles et ayant des cinétiques caractéristiques différentes (ce qui est le cas lors des processus d'inhibition de la corrosion). L'utilisation des techniques transitoires devient alors indispensable.

IV.1.2.2. La spectroscopie d'impédance électrochimique :

La figure IV.4 représente les diagrammes de Nyquist de l'acier XC38, immergé dans une solution de HCl 1 mol. L^{-1} et H_2SO_4 0.5 mol. L^{-1} en absence, et en présence de différentes concentrations de 2-EHMAP et 3- EHMAP.

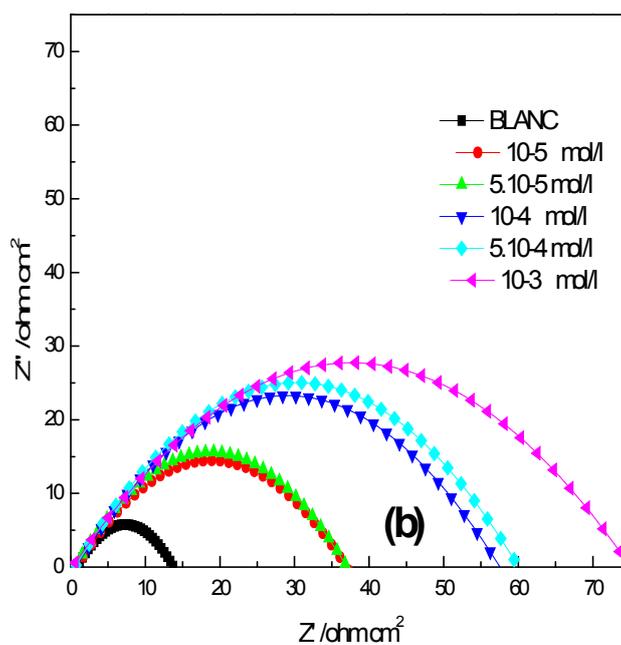
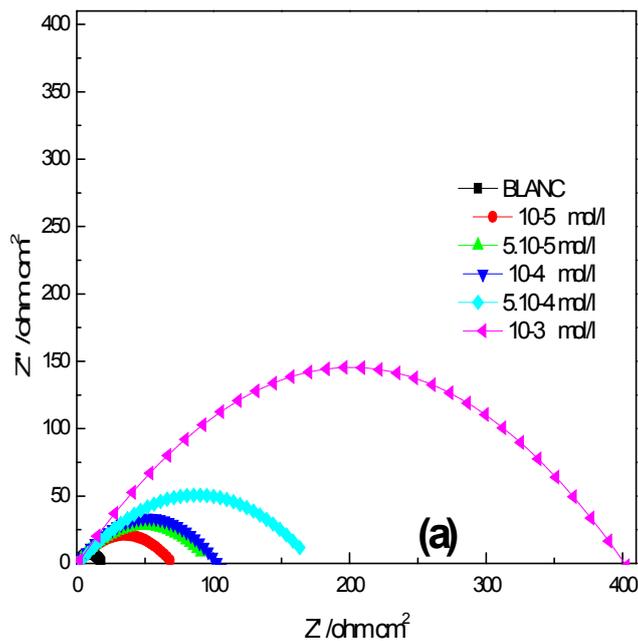


Figure IV.1.5 : Diagrammes de Nyquist de l'acier XC38 enregistrés en absence et en présence de différentes concentrations de 2-EHMAP en milieu : (a) HCl 1 mol. L⁻¹, (b) H₂SO₄ 0.5 mol. L⁻¹ et à température ambiante

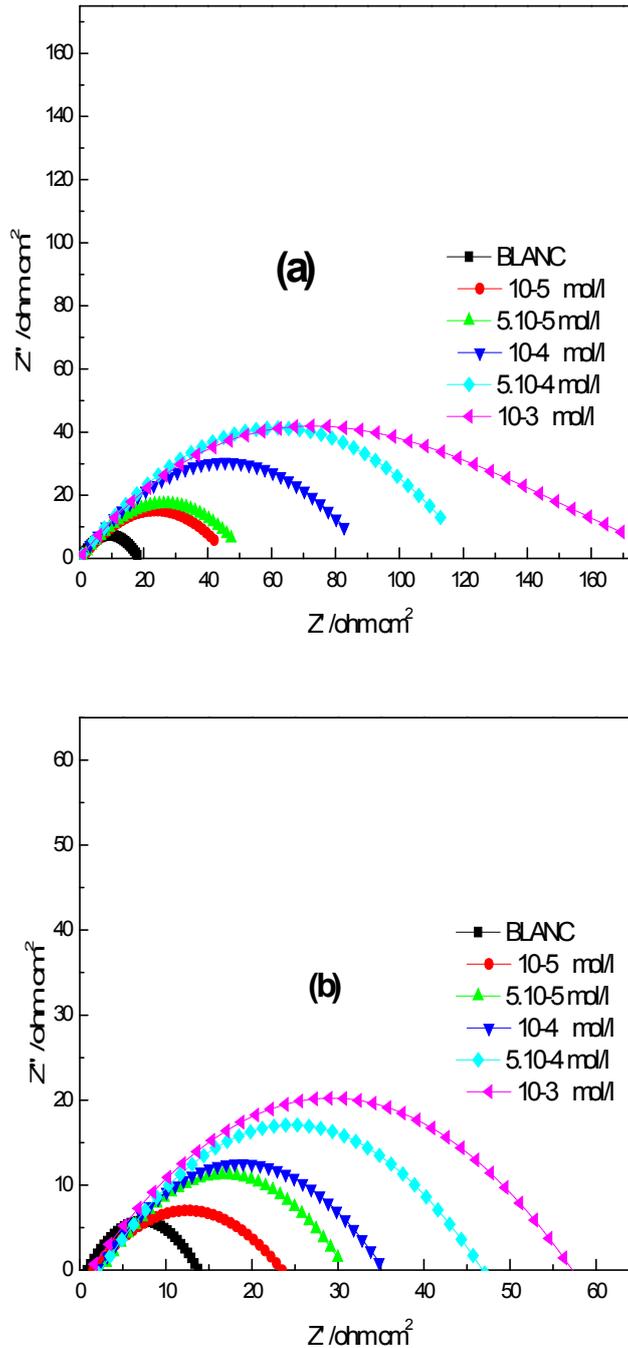


Figure IV.1.6 : Diagrammes de Nyquist de l'acier XC38 enregistrés en absence et en présence de différentes concentrations de 3-EHMAP en milieu : (a) HCl 1 mol. L⁻¹, (b) H₂SO₄ 0.5 mol. L⁻¹ et à température ambiante.

On remarque que le diamètre des diagrammes de Nyquist augmente significativement en fonction de l'augmentation de la concentration de l'inhibiteur ajouté, ce phénomène est observé principalement dans le cas où la corrosion de l'acier testé est contrôlée par un processus de transfert de charge.

La représentation graphique des données expérimentales, figure IV.1.6, permet de noter les observations suivantes:

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 XC38 soit dans HCl 1 mol. L⁻¹ ou bien dans H₂SO₄ 0.5 mol. L⁻¹ est principalement contrôlée par le processus de transfert de charge [5,6].

Les courbes de Nyquist obtenus pour toutes les concentrations examinées et dans les deux milieux agressifs, montrent des formes identiques. Ceci indique l'absence de modification significative dans le mécanisme de corrosion apparaît à cause de l'ajout des deux inhibiteurs en solutions électrolytiques [7].

Les diagrammes d'impédance obtenus ne sont pas des demi-cercles parfaits, et cela est attribué à la dispersion de la fréquence de l'impédance interfaciale [8,9], due à l'hétérogénéité de la surface de l'électrode (l'acier au carbone XC38 dans notre cas). Cette hétérogénéité peut résulter de la rugosité, des impuretés, des dislocations, de l'adsorption de l'inhibiteur et de la formation de couches poreuses [10,11].

Les diamètres des boucles capacitatives augmentent avec l'augmentation de la concentration des inhibiteurs étudiés, ceci peut être associé à l'augmentation du taux de recouvrement de la surface de l'acier XC38 et sa qualité, par les inhibiteurs **2-EHMAP** et **3-EHMAP** dans les deux milieux agressifs [12].

Les paramètres électrochimiques, et les efficacités inhibitrices déterminées par spectroscopie d'impédances électrochimiques sont rassemblés dans les tableaux IV.1.5 et IV.1.6.

L'analyse des données des tableaux IV.1.5 et IV.1.6, permettre de faire les remarques suivantes :

Les valeurs de la résistance de transfert de charge R_p deviennent plus importantes lorsque la concentration des inhibiteurs augmente. L'efficacité des inhibiteurs calculée à partir des paramètres établis, évolue également de la même façon que la résistance de transfert de charge à la concentration $C = 10^{-3}$ mol. L⁻¹, elle atteint pour l'inhibiteur **2-EHMAP**, une valeur maximale de 94.06 % en milieu HCl 1 mol. L⁻¹ et 81.91% en milieu H₂SO₄ 0.5 mol. L⁻¹, alors que pour l'inhibiteur **3-EHMAP**, elle atteint 86.64 % en milieu HCl 1 mol. L⁻¹ et 75.58% en milieu H₂SO₄ 0.5 mol. L⁻¹.

Tableau IV.1.5: Paramètres électrochimiques déterminés des diagrammes d'impédances, enregistrés en absence et en présence de différentes concentrations de 2-EHMAP en milieux: HCl 1 mol. L⁻¹ et H₂SO₄ 0.5 mol. L⁻¹ à température ambiante.

| Inhibiteur | Milieu | C (mol/l) | R _s (Ω.cm ²) | C _{dl} (μF.cm ²) | R _p (Ω.cm ²) | | η _z (%) |
|----------------|--|--------------------|-------------------------------------|---------------------------------------|-------------------------------------|--------|--------------------|
| 2-EHMAP | HCl 1mol.L ⁻¹ | Blanc | 0.270 | 3826 | 22.99 | - | - |
| | | 10 ⁻⁵ | 1.266 | 645.7 | 61.61 | 0.6268 | 62.68 |
| | | 5.10 ⁻⁵ | 1.010 | 1765 | 80.78 | 0.7153 | 71.53 |
| | | 10 ⁻⁴ | 1.128 | 562.5 | 100.7 | 0.7687 | 76.87 |
| | | 5.10 ⁻⁴ | 3.499 | 1399 | 127.3 | 0.8194 | 81.94 |
| | | 10 ⁻³ | 3.282 | 368.1 | 387.3 | 0.9406 | 94.06 |
| | H ₂ SO ₄ 0.5mol.L ⁻¹ | Blanc | 0.963 | 626.5 | 12.70 | - | - |
| | | 10 ⁻⁵ | 1.123 | 2859 | 35.17 | 0.6388 | 63.88 |
| | | 5.10 ⁻⁵ | 0.7367 | 1899 | 37.53 | 0.6616 | 66.16 |
| | | 10 ⁻⁴ | 1.031 | 1415 | 50.37 | 0.7478 | 74.78 |
| | | 5.10 ⁻⁴ | 1.439 | 380 | 58.62 | 0.7761 | 77.61 |
| | | 10 ⁻³ | 0.798 | 1234 | 70.21 | 0.8191 | 81.91 |

Tableau IV.1.6 : Paramètres électrochimiques déterminés des diagrammes d'impédances, enregistrés en absence et en présence de différentes concentrations de 3-EHMAP en milieux: HCl 1 mol. L⁻¹ et H₂SO₄ 0.5 mol. L⁻¹ à température ambiante.

| Inhibiteur | Milieu | C (mol/l) | R _s (Ω.cm ²) | C _{dl} (μF.cm ²) | R _p (Ω.cm ²) | | η _z (%) |
|----------------|--|--------------------|-------------------------------------|---------------------------------------|-------------------------------------|--------|--------------------|
| 3-EHMAP | HCl 1mol.L ⁻¹ | Blanc | 0.270 | 3826 | 22.99 | - | - |
| | | 10 ⁻⁵ | 0.62 | 314.5 | 40.48 | 0.4320 | 43.20 |
| | | 5.10 ⁻⁵ | 1.1 | 215.7 | 46.62 | 0.5068 | 50.68 |
| | | 10 ⁻⁴ | 1.01 | 246.2 | 81.42 | 0.7176 | 71.76 |
| | | 5.10 ⁻⁴ | 1.17 | 220.4 | 114.0 | 0.7983 | 79.83 |
| | | 10 ⁻³ | -0.62 | 583.9 | 172.2 | 0.8664 | 86.64 |
| | H ₂ SO ₄ 0.5mol.L ⁻¹ | Blanc | 0.963 | 626.5 | 12.70 | - | - |
| | | 10 ⁻⁵ | 1.776 | 302.2 | 21.05 | 0.3966 | 39.66 |
| | | 5.10 ⁻⁵ | 2.84 | 361.1 | 27.85 | 0.5439 | 54.39 |
| | | 10 ⁻⁴ | 2.39 | 157.1 | 32.00 | 0.6031 | 60.31 |
| | | 5.10 ⁻⁴ | 2.76 | 283.3 | 44.94 | 0.7174 | 71.74 |
| | | 10 ⁻³ | 1.89 | 96.66 | 52.02 | 0.7558 | 75.58 |

C: Concentration exprimée en (mol. l⁻¹),

R_s: Résistance de la solution exprimée en (Ω.cm²),

C_{dl}: Capacité de la double couche exprimée en (μF.cm²),

R_p: Résistance de polarisation exprimée en (Ω.cm²),

: Le taux de recouvrement, η_p: efficacité en %.

L'augmentation de R_p peut être due à la formation d'un film protecteur à l'interface acier au carbone/solution.

- On constate aussi que la capacité de la double couche C_{dl} diminue avec l'augmentation des concentrations des produits testés. Cette diminution est associée à l'adsorption des molécules organiques sur la surface de l'acier [13-15]. En effet, plus l'inhibiteur s'adsorbe, plus l'épaisseur du dépôt organique augmente et plus la capacité de la double couche diminue selon l'expression de la capacité de la double couche présentée dans le modèle d'Helmutz [16,17] :

$$C_{dl} = \frac{\epsilon^0 \epsilon S}{d} \quad (IV.1)$$

d : L'épaisseur du dépôt

S : Surface de l'électrode

ϵ^0 : Permittivité du milieu

ϵ : Constante diélectrique.

Les circuits équivalents ont été utilisés généralement pour modéliser l'interface acier/solution en absence et en présence de l'inhibiteur [18]. Les valeurs de R_{ct} , R_s et C_{dl} données dans le tableau IV.3 sont déterminées par ajustement, à l'aide du logiciel ZView 2.3d, des spectres d'impédances, expérimentaux par rapport aux modèles obtenus par le circuit électrique équivalent de la figure IV.1.7. Cette dernière montre une bonne corrélation entre les données d'impédance expérimentales et simulées, ce qui confirme la validité du circuit équivalent proposé pour modéliser adéquatement l'interface acier au carbone/solution.

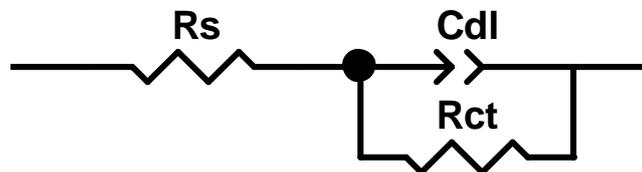


Figure IV.1.7: Circuit équivalent compatible avec les données de l'impédance expérimentale des inhibiteurs étudiés.

Les valeurs de l'efficacité inhibitrice déterminées par les trois méthodes, exploitées dans ce travail : la gravimétrie, les courbes de polarisation et la spectroscopie d'impédance électrochimique, en fonction de la concentration des inhibiteurs 2-EHMAP et 3-EHMAP et

en milieu HCl 1 mol. L^{-1} et H_2SO_4 0,5 mol. L^{-1} sont illustrées par les histogrammes des figures IV.1.8 et IV.1.9.

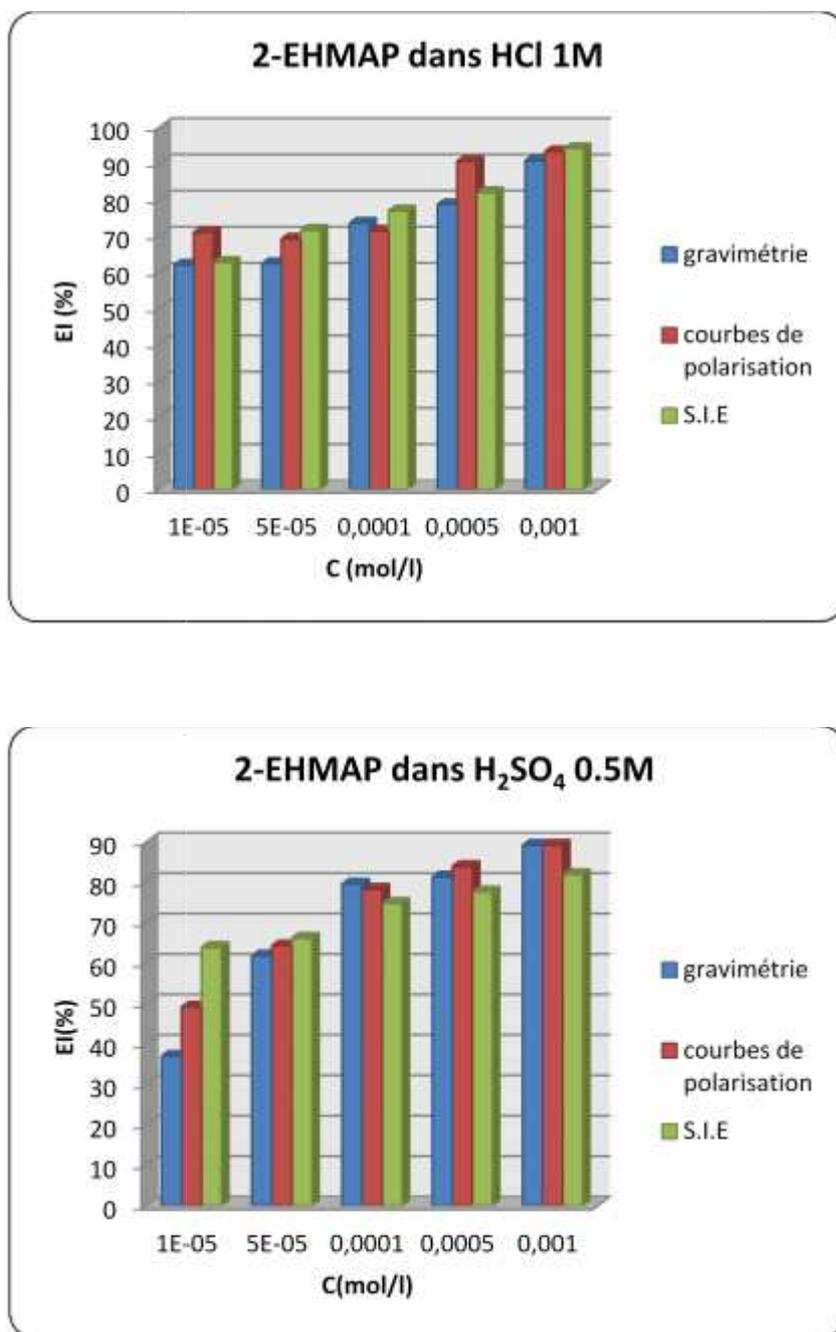


Figure IV.1. 8: Variation de l'efficacité inhibitrice de 2-EHMAP en fonction de sa concentration dans HCl 1 mol. L^{-1} et H_2SO_4 0.5 mol. L^{-1} obtenu par les trois méthodes d'étude.

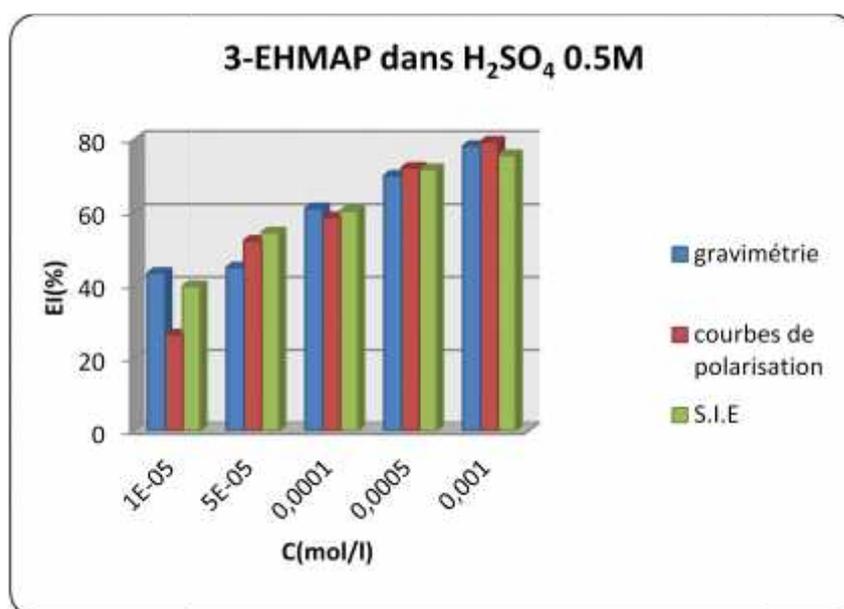
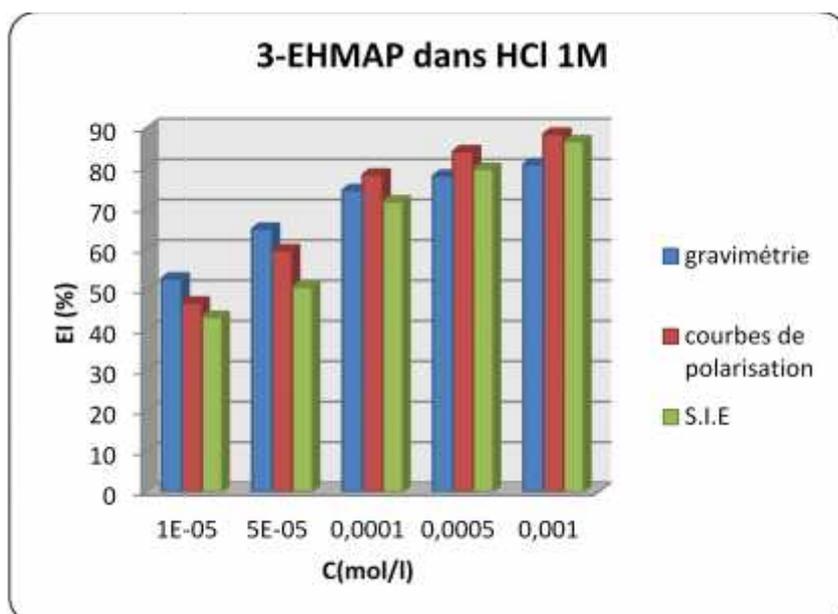


Figure IV.1.9: Variation de l'efficacité inhibitrice de 3-EHMAP en fonction de sa concentration dans HCl 1 mol. L⁻¹ et H₂SO₄ 0.5 mol. L⁻¹ obtenu par les trois méthodes d'étude.

Nous constatons, selon ces histogrammes que les valeurs de l'efficacité inhibitrice de corrosion, caractéristiques de chaque inhibiteur, déterminées par les trois méthodes, sont cohérentes et en bon accord entre eux.

IV.1.3. Isotherme d'adsorption et paramètres thermodynamiques:

L'inhibition de la corrosion des métaux par les composés organiques est expliquée par leur adsorption. Cette dernière est décrite par deux principaux types d'adsorption : l'adsorption physique et la chimisorption. Elle dépend de la charge du métal, de sa nature, de la structure chimique du produit organique et du type d'électrolyte. On trouve dans la littérature, plusieurs types d'isothermes d'adsorption utilisées pour modéliser le processus d'adsorption, tel que : Langmuir, Temkin et Frumkin. Ces isothermes d'adsorption, sont utilisées pour ajuster les valeurs du taux de recouvrement (θ) à différentes concentrations d'inhibiteur [19].

Selon ces isothermes, le taux de recouvrement (θ) est relié à la concentration en inhibiteur C_{inh} par les équations suivantes :

$$\frac{C_{inh}}{\theta} = \frac{1}{K_{ads}} + C_{inh} \quad \text{Isotherme d'adsorption de Langmuir (IV.2)}$$

$$\exp - 2a\theta = K_{ads}C_{inh} \quad \text{Isotherme d'adsorption de Temkin (IV.3)}$$

$$\left(\frac{\theta}{1-\theta}\right) \exp - 2a\theta = K_{ads}C_{inh} \quad \text{Isotherme d'adsorption de Frumkin (IV.4)}$$

Où : C est la concentration de l'inhibiteur (mol.L^{-1}), θ est le degré de couverture de surface, K_{ads} est la constante d'équilibre du processus d'adsorption (mol.L^{-1}) et a est une constante d'interaction entre particules adsorbées.

Pour prévoir le comportement global d'adsorption on utilise la régression linéaire des isothermes d'adsorption. Selon les coefficients de corrélation moyens des inhibiteurs évalués, les valeurs les plus proches de 1 favorisent le modèle de Langmuir.

On observe à partir de la figure IV.1.10 que les ajustements linéaires des graphes C/θ en fonction de C pour les inhibiteurs étudiés dans les deux milieux sont des droites avec des coefficients de corrélation moyens très proche de 1.

La constante d'équilibre du processus d'adsorption d'inhibiteur K_{ads} est liée à l'énergie libre d'adsorption (G_{ads}^0) par l'équation suivante:

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

R : est la constante des gaz parfaits, T : est la température en $^{\circ}\text{K}$

et 55.5: est la concentration de l'eau exprimée en (mol/l).

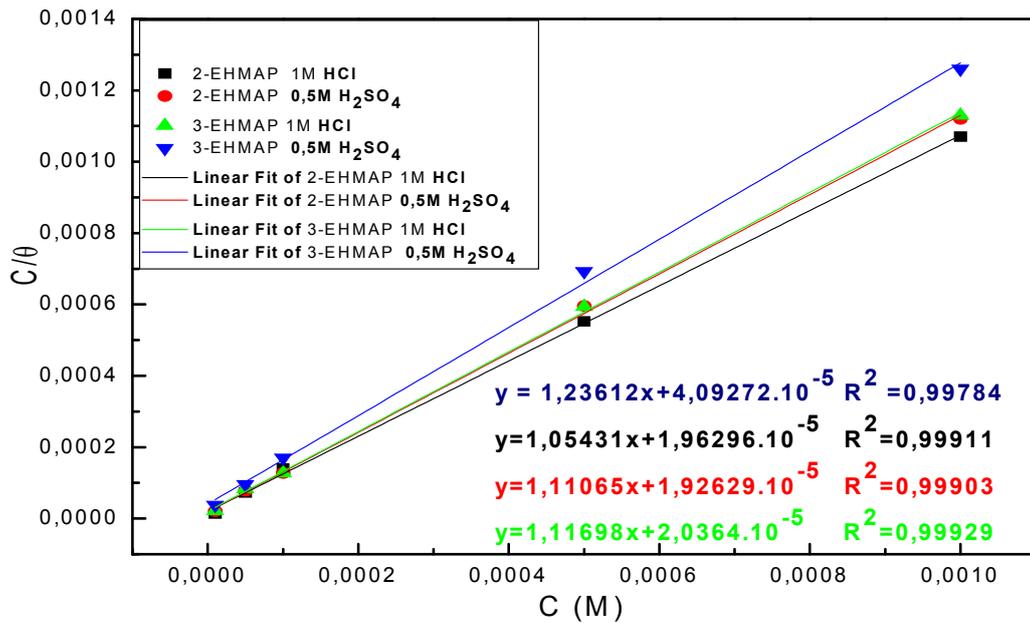


Figure IV.1.10 : Isotherme d'adsorption de Langmuir des inhibiteurs: 2-EHMAP et 3-EHMAP en milieu HCl 1 mol. L⁻¹ et H₂SO₄ 0.5 mol. L⁻¹.

La valeur élevée de K_{ads} représente une forte adsorption des inhibiteurs 2-EHMAP et 3-EHMAP sur la surface de l'acier au carbone XC38 dans les milieux acides étudiés. La forte interaction des inhibiteurs avec l'acier peut être attribuée à la présence d'hétéroatomes N, O et P, et aux électrons des noyaux aromatiques des inhibiteurs [20].

Les valeurs de K_{ads} calculées pour l'inhibiteur 2-EHMAP sont $0,50943 \cdot 10^5$ (mol. L⁻¹)⁻¹ dans HCl et $0,51913 \cdot 10^5$ M⁻¹ dans H₂SO₄, alors que pour l'inhibiteur 3-EHMAP, elles sont $0,49106 \cdot 10^5$ (mol. L⁻¹)⁻¹ dans HCl et $0,24433 \cdot 10^5$ (mol. L⁻¹)⁻¹ dans H₂SO₄ (Tableau IV.1.7). Cela indique que l'adsorption de l'inhibiteur 2-EHMAP à la surface de l'acier est plus forte que celle de l'inhibiteur 3-EHMAP dans les deux milieux acides.

Les valeurs de G_{ads} calculées pour l'inhibiteur 2-EHMAP sont $-36,810$ kJ. mol⁻¹ en milieu HCl et $-36,850$ kJ. mol⁻¹ en milieu H₂SO₄, tandis que pour l'inhibiteur 3-EHMAP sont $-36,712$ kJ. mol⁻¹ en milieu HCl et $-34,983$ kJ. mol⁻¹ en milieu H₂SO₄ (Tableau IV.1.7). Ces valeurs indiquent que le processus d'adsorption des inhibiteurs sur la surface d'acier doux peut impliquer une adsorption physique et chimique [21–23].

L'adsorption physique se produit entre les centres actifs positifs situés à la surface du métal et les liaisons du noyau aromatique, tandis que l'adsorption chimique est due

aux liaisons de coordination formées par les électrons libres de N, O et P entre l'inhibiteur et les orbitales d d'atomes de fer situés à la surface de l'acier [24].

Tableau IV.1.7: Paramètres thermodynamiques des inhibiteurs 2-EHMAP et 3-EHMAP en milieu HCl 1mol.L⁻¹ et H₂SO₄ 0.5mol.L⁻¹.

| Composé | Milieu | K_{ads} (mol.L ⁻¹) ⁻¹ | ΔG_{ads}° (kJ mol ⁻¹) |
|----------------|---|--|--|
| 2-EHMAP | HCl 1mol.L ⁻¹ | 0.50943 10 ⁵ | -36.810 |
| | H ₂ SO ₄ 0.5mol.L ⁻¹ | 0.51913 10 ⁵ | -36.850 |
| 3-EHMAP | HCl 1mol.L ⁻¹ | 0.49106 10 ⁵ | -36.712 |
| | H ₂ SO ₄ 0.5mol.L ⁻¹ | 0.24433 10 ⁵ | -34.989 |

IV.1.4. Méthodes d'analyse de surface :

L'influence de l'inhibiteur 2-EHMAP sur la morphologie de la surface de l'échantillon d'acier XC38 a été analysée par microscope électronique à balayage (MEB), tandis que celle de l'inhibiteur 3-EHMAP a été étudiée par microscopie à force atomique (AFM).

IV.1.4.1. Microscope électronique à balayage (MEB) :

Les images MEB obtenues après immersion de l'échantillon d'acier XC38 pendant 24 heures dans des solutions acides en l'absence et en présence de l'inhibiteur 2-EHMAP, figure IV.1.11, ont été réalisées à l'aide de l'instrument JSM-7001F.

Les images de la figure IV.1.11, **a** et **c** montrent que la surface de l'échantillon XC38 immergée dans des solutions HCl 1mol.L⁻¹ et H₂SO₄ 0,5 mol. L⁻¹ en absence de l'inhibiteur 2-EHMAP est fortement attaquée par les acides, les perforations et les fissures observées dans les images montrent que le métal était corrodé et contenait des oxydes de fer. Alors que les images des figures IV.1.11, **b** et **d**, obtenues pour les mêmes solutions en présence de 10⁻³ mol. L⁻¹ d'inhibiteur 2-EHMAP, montrent une nette diminution de la rugosité de la surface de l'acier XC38. Il ressort de ces images que la surface de l'acier ne semble pas être affectée par la corrosion. Ceci s'explique par l'adsorption de 2-EHMAP, formant ainsi un mince film sur la surface métallique, ce film assure la protection de l'acier et augmente l'inhibition effective de l'inhibiteur.

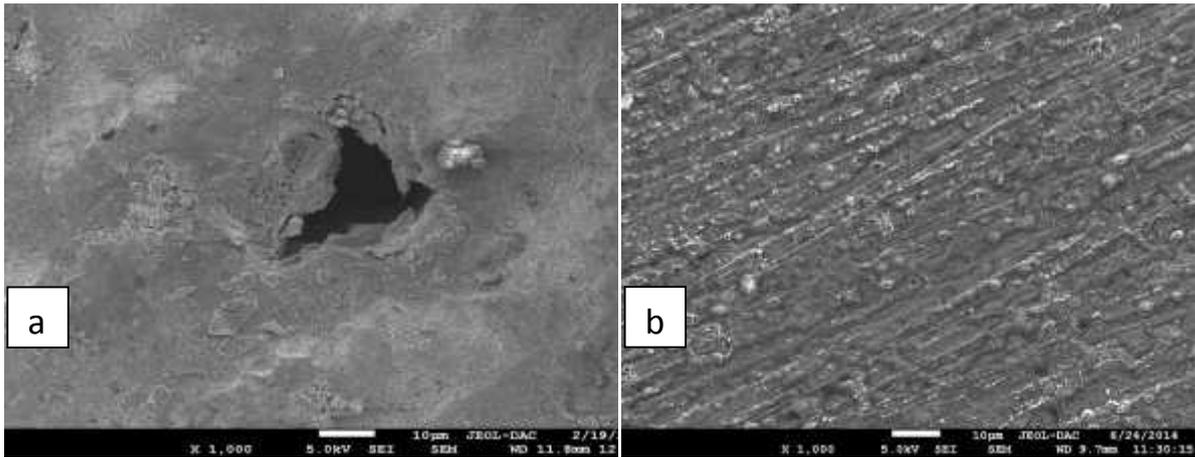


Figure IV.1.11. (a) et (b) : Images MEB de la surface d'acier XC38 après 24 heures d'immersion dans la solution $\text{HCl } 1\text{mol.L}^{-1}$ (a) en absence et (b) en présence de l'inhibiteur 2-EHMAP à $C = 10^{-3}\text{mol.L}^{-1}$

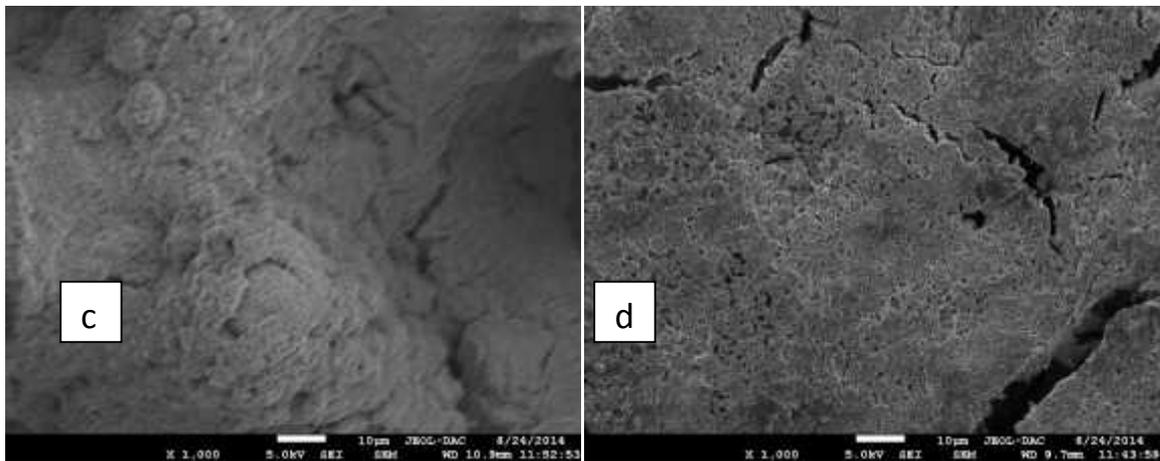


Figure IV.1.12. (c) et (d): Images MEB de la surface d'acier XC38 après 24 heures d'immersion dans la solution $\text{H}_2\text{SO}_4 \text{ } 0.5 \text{ mol. L}^{-1}$ (a) en absence et (b) en présence de l'inhibiteur 2-EHMAP à $C = 10^{-3} \text{ mol. L}^{-1}$

IV.1.4.2. Microscopie à force atomique (AFM):

La microscopie à force atomique (AFM) a été réalisée à l'aide du système classique Asylum Research MFP-3D. Les images AFM de l'acier XC38 ont été analysées après une immersion de 24 heures dans des solutions de $\text{HCl } 1 \text{ mol. L}^{-1}$ et de $\text{H}_2\text{SO}_4 \text{ } 0,5 \text{ mol. L}^{-1}$ en absence et en présence de $10^{-3} \text{ mol. L}^{-1}$ d'inhibiteur 3-EHMAP à température ambiante. Les résultats sont présentés sur la figure IV. 1.12.

La rugosité moyenne trouvée pour un échantillon d'acier XC38 immergé dans une solution de $\text{HCl } 1\text{mol.L}^{-1}$, sans inhibiteur, était de l'ordre de $147,551 \text{ nm}$, figure IV.1.12.a. En présence de l'inhibiteur 3-EHMAP et à $C=10^{-3} \text{ mol. L}^{-1}$ la rugosité moyenne a été fortement réduite et devient $46,152 \text{ nm}$, figure IV.1.2.b.

Dans la solution agressive H_2SO_4 $0,5 \text{ mol. L}^{-1}$ et en absence de l'inhibiteur 3-EHMAP, la rugosité moyenne trouvée est de l'ordre de $203,542 \text{ nm}$, Fig. IV.10.c, alors qu'en présence d'une quantité $C = 10^{-3} \text{ mol. L}^{-1}$, de cet inhibiteur, la rugosité moyenne a subi une diminution nette et importante, elle devient $111,976 \text{ nm}$, Figure IV.112.d.

La diminution de la rugosité en présence d'inhibiteur est due à l'adsorption d'inhibiteurs à la surface de l'acier XC38. On peut conclure que l'inhibiteur 3-EHMAP présente des propriétés inhibitrices efficaces dans les deux milieux étudiés. La différence de rugosité en milieu HCl 1 mol. L^{-1} , est plus importante, ($= 147,551 - 46,152 = 101,399 \text{ nm}$) par rapport à celle de la solution H_2SO_4 $0,5 \text{ mol. L}^{-1}$ ($= 203,542 - 111,976 = 91,566 \text{ nm}$), ceci indique que l'inhibiteur 3-EHMAP protège la surface d'acier XC38 d'une manière plus efficace en milieu HCl .

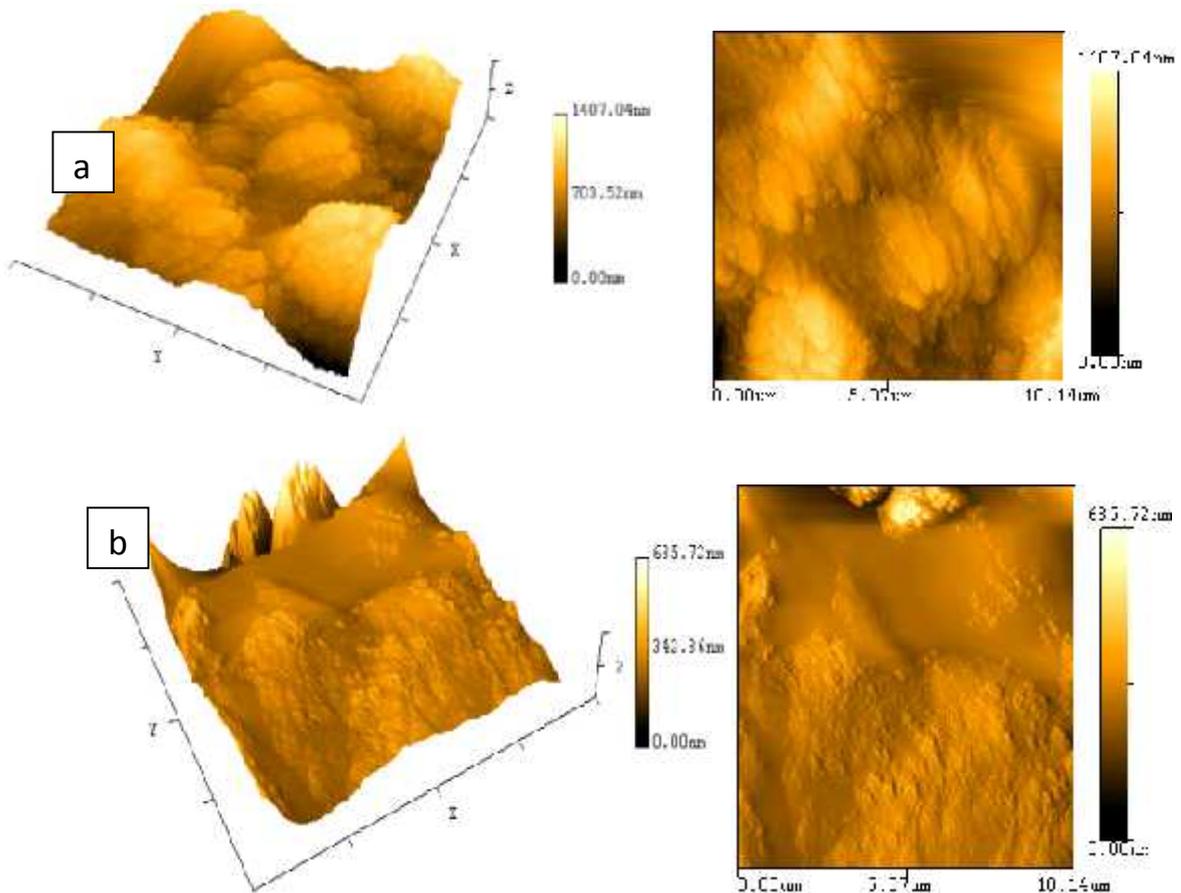


Figure IV.1.12. (a) et (b): Images AFM de la surface d'acier XC38 après 24 heures d'immersion dans la solution HCl 1 mol. L^{-1} (a) en absence et (b) en présence de l'inhibiteur 3-EHMAP à $C = 10^{-3} \text{ mol. L}^{-1}$

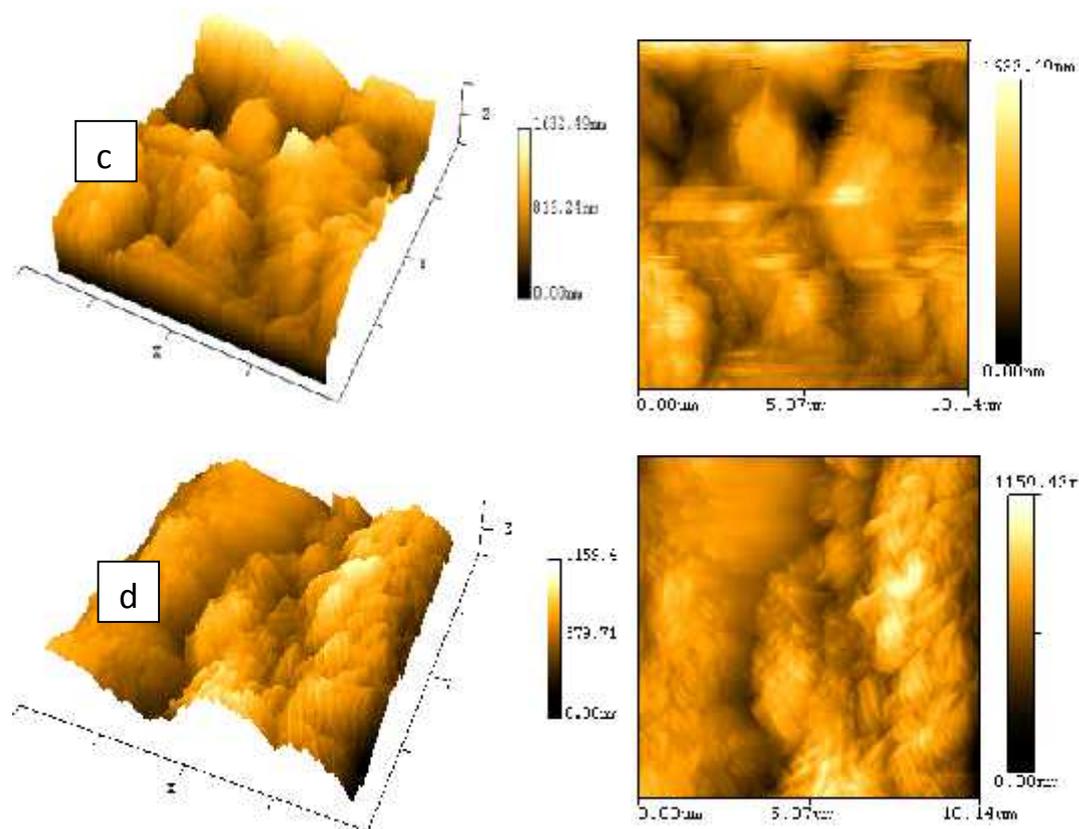
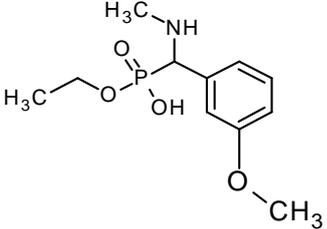
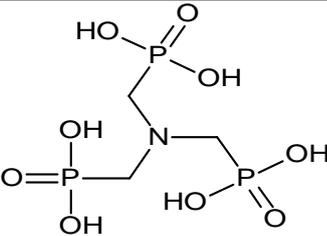
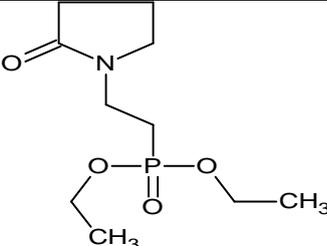
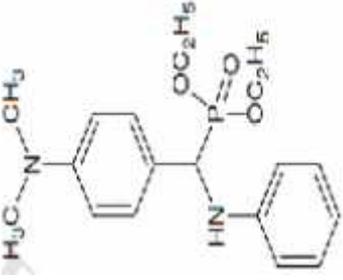


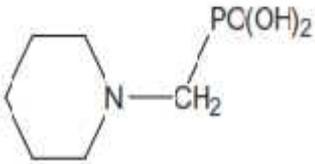
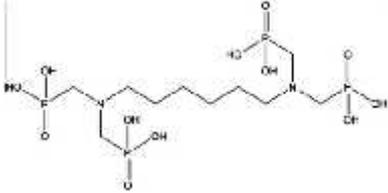
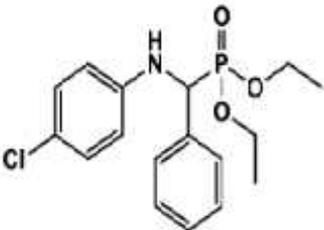
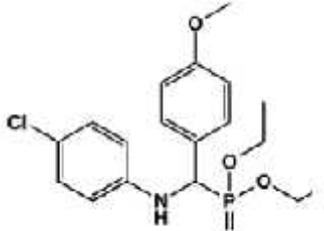
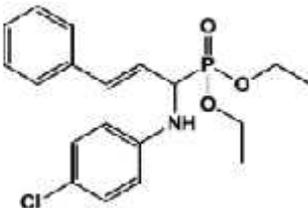
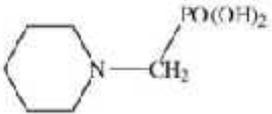
Figure IV.1.13. (c) e (d): Images AFM de la surface d'acier XC38 après 24 heures d'immersion dans la solution H_2SO_4 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ (c) en absence et (d) en présence de l'inhibiteur 3-EHMAP à $C = 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

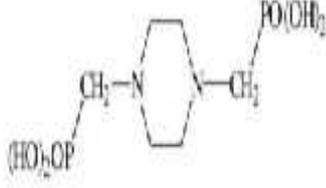
IV.1.5. Comparaison entre les inhibiteurs élaborés à base de phosphonates étudiés dans ce travail et ceux étudiés antérieurement

Pour valoriser les inhibiteurs synthétisés, nous avons comparé leurs efficacités inhibitrices de corrosion avec celles de certaines molécules de phosphonate similaires étudiées dans des travaux antérieurs, tableau IV.1.8.

Tableau IV.1.8 : Comparaison de l'efficacité inhibitrice de la corrosion d'une série de dérivés de phosphonates étudiés.

| Efficacité à la concentration optimale en milieu acide | | | | | | | |
|--|----------|---|---------------------|-------------------------------------|---|--|-----------------|
| Référence | Composé | Structure | Acier | C (mol.L ⁻¹) Optimal | Efficacité inhibitrice (%) | | |
| | | | | | HCl 1mol.L ⁻¹ | H ₂ SO ₄ 0.5mol.L ⁻¹ | Autre Milieu |
| Ce travail | 2-EHMAP |  | XC38 | 10 ⁻³ | $n_W=90.73$ $n_P = 93.22$ $n_R = 94.06$ | $n_W=89.13$ $n_P= 89.16$ $n_R= 81.91$ | |
| Ce travail | 3-EHMAP |  | XC38 | 10 ⁻³ | $n_W=81$ $n_P = 88.48$ $n_R= 86.64$ | $n_W=78.10$ $n_P = 79.28$ $n_R= 75.58$ | |
| [25] | ATMP |  | Acier au carbone | 5.10 ⁻¹ | $n_W=96.71$ $n_P = 86.54$ $n_R = 90.91$ | | |
| [26] | |  | | | | $n_P = 79.00$ $n_R = 69.00$ | |
| [27] | E-NDPIMA |  | XC48 | 10 ⁻³ | | $n_W=85.8$ $n_P = 86.26$ $n_R = 83.65$ | |

| | | | | | | | |
|------|--------|---|------------------|-----------------|--|----------------------------------|--|
| [28] | PPT |  | Acier au carbone | 4.10^{-3} | | | H_2SO_4 $1mol.L^{-1}$ $n_W=91.38$ $n_P=92.43$ $n_R=91.8$ |
| [29] | HMDTP |  | Acier au carbone | 4.10^{-3} | | $n_W=97$ $n_P=93$ $n_R=95$ | |
| [30] | APCI-1 |  | Acier doux | $0.564.10^{-3}$ | $n_W=92.6$ $n_P=92.1$ $n_R=92.1$ | | |
| [30] | APCI-2 |  | Acier doux | $0.564.10^{-3}$ | $n_W=94.8$ $n_P=94.2$ $n_R=94.2$ | | |
| [30] | APCI-3 |  | Acier doux | $0.564.10^{-3}$ | $n_W=96.9$ $n_P=96.7$ $n_R=96.7$ | | |
| [31] | PPA |  | ARMCO | 5.10^{-3} | | | $NaCl$ 3% $n_W=77.1$ $n_P=75.3$ $n_R=73.3$ |

| | | | | | | | |
|------|------|---|-------|-------------------|--|--|---|
| [31] | PPPA |  | ARMCO | $5 \cdot 10^{-3}$ | | | NaCl3% $n_w = 93.2$ $n_p = 97.8$ $n_R = 97.8$ |
|------|------|---|-------|-------------------|--|--|---|

L'examen des informations regroupées dans le tableau IV.1.8 montre que les inhibiteurs 2-EHMAP et 3-EHMAP développés dans l'actuel travail, sont très efficaces comparés avec ceux de la littérature signalons que les conditions ne sont pas les mêmes. Cela s'explique par leurs structures riches en hétéroatomes et en noyaux aromatiques, mais également par la présence des groupements : acide et ester à la fois ce qui fait de ces inhibiteurs des entités mixtes.

Le tableaux IV.1.8 a été donné à titre indicatif pour mieux située nos produits.

Chapitre IV

PARTIE 2

Calculs quantiques DFT

et Simulations de

Dynamique Moléculaire SDM

IV.1. Partie 2 : Calculs Quantiques et Simulations de Dynamique Moléculaire SDM

IV. 2.1. Calculs quantiques

La chimie quantique et en particulier les calculs de chimie quantique, utilisés récemment dans le domaine de la corrosion, ont prouvé leur utilité dans l'étude des mécanismes d'inhibition de la corrosion par les composés organiques [32-37]. Cette partie du travail a pour objectif d'étudier les structures moléculaires et électroniques des composés 2-EHMAP et 3-EHMAP pour illustrer la relation entre la structure moléculaire de ces composés et leur efficacité inhibitrice (η (%)).

IV. 2.1.1. Paramètres de la chimie quantique des inhibiteurs étudiés :

L'efficacité d'un des inhibiteurs étudiés peut être liée à certains paramètres de chimie quantique tels que: les énergies des orbitales moléculaires HOMO (Highest Occupied Molecular Orbital) et LUMO (Lowest Unoccupied Molecular Orbital), le gap énergétique ($E_{\text{gap}}=E_{\text{LUMO}}-E_{\text{HOMO}}$), le moment dipolaire (μ), la dureté absolue (χ), la mollesse (σ), l'électronégativité absolue (χ), les densités de charge de Mulliken, la fraction d'électrons transférés (N) de la molécule d'inhibiteur à l'atome du métal et les indices de Fukui.

IV. 2.1.2. Les structures géométriques optimisées :

Les structures géométriques optimisées des molécules étudiées, sont obtenues par une optimisation globale des fréquences de vibration, figure IV.2.1 (a et b).



Figure IV.2.1.a : Structure moléculaire optimisée de l'inhibiteur (2-EHMAP): Acide éthylhydrogène [(2-méthoxyphényl) (méthylamino) méthyle] phosphonate.

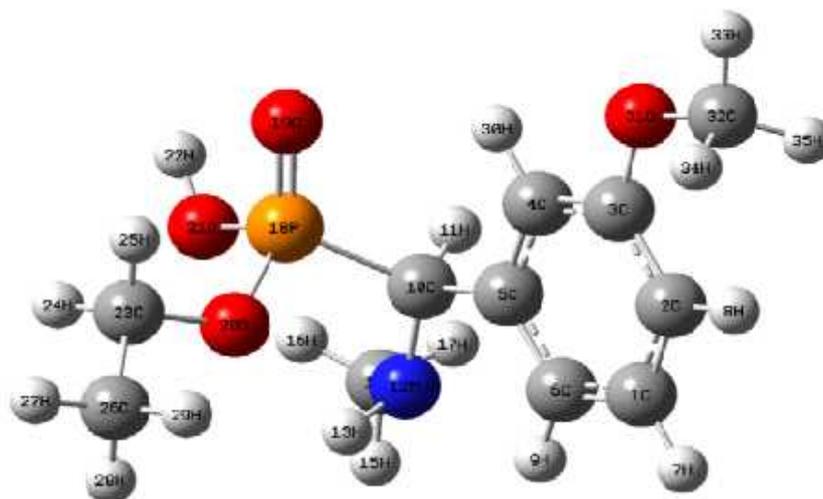


Figure IV.2.1.b: Structure moléculaire optimisée de l'inhibiteur (3-EHMAP): Acide éthylhydrogène [(3-méthoxyphényl) (méthylamino) méthyle] phosphonate.

IV. 2. 1. 3. Les orbitales moléculaires frontières HOMO et LUMO et le gap énergétique (ΔE gap) :

La plus haute orbitale moléculaire occupée (HOMO) est souvent associée au pouvoir donneur d'électrons d'une molécule, la littérature montre que l'adsorption à la surface du métal est due à des interactions donneur-accepteur entre les électrons de la molécule d'inhibiteur et les orbitales d vacantes des atomes superficiels du métal [38,39]. Les valeurs les plus élevées de ce paramètre indiquant une meilleure capacité à donner des électrons et une augmentation de la fixation des molécules d'inhibiteurs sur le métal qui augmente son efficacité inhibitrice. On peut observer sur la figure IV.2.2 (a et b) que la densité de l'orbitale HOMO se concentre autour des noyaux aromatiques et les hétéroatomes des molécules étudiés.

La plus basse orbitale moléculaire inoccupée (LUMO) est associée à la capacité de l'inhibiteur à accepter des électrons et elle est liée en général à l'affinité des électrons [40]. De même, la faible valeur de l'énergie E_{LUMO} indique que la capacité d'un inhibiteur à accepter des électrons est plus élevée [41].

Le tableau IV.2.1, montre que la plus haute orbitale moléculaire occupée (HOMO) pour les deux composés étudiés suit l'ordre; 2-EHMAP > 3-EHMAP, ce qui implique que la 2-EHMAP a la plus forte tendance à donner des électrons. La valeur élevée d'EHOMO de 2-EHMAP (-3,42156 eV) est susceptible d'indiquer la tendance de cette molécule à donner des électrons aux molécules accepteurs appropriées avec des orbitales moléculaires

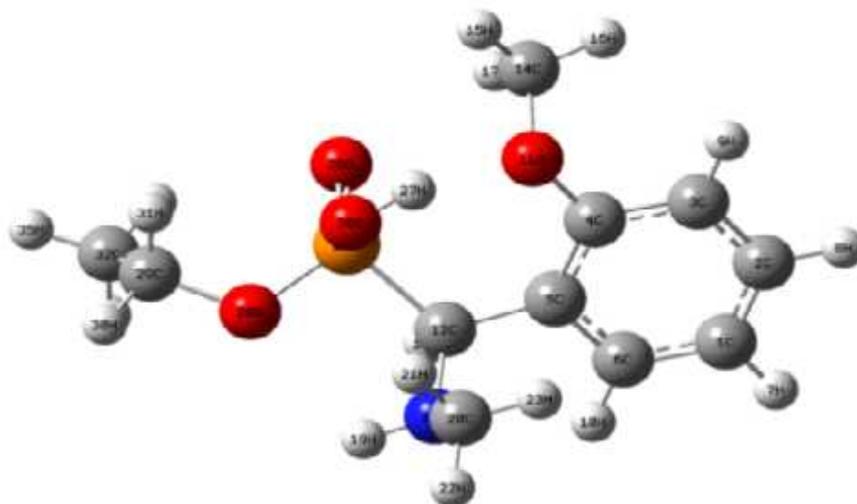
vides et de faible énergie. Cette tendance peut être utilisée comme une prédiction préliminaire que l'inhibiteur 2-EHMAP aura l'efficacité d'inhibition la plus élevée par rapport à l'inhibiteur 3-EHMAP.

L'énergie LUMO fournit des informations sur la région de la molécule ayant la plus forte affinité pour accepter des électrons (généralement l'orbital non occupé d'un métal) d'espèces riches en électrons. Les énergies LUMO calculées sont -0,08653 eV pour le 2-EHMAP et 0,11211 eV pour le 3-EHMAP. La valeur inférieure de E_{LUMO} correspond aux acceptations plus faciles d'électrons provenant d'une surface métallique [42]. La faible valeur E_{LUMO} indique la capacité de la molécule 2-EHMAP à accepter les électrons.

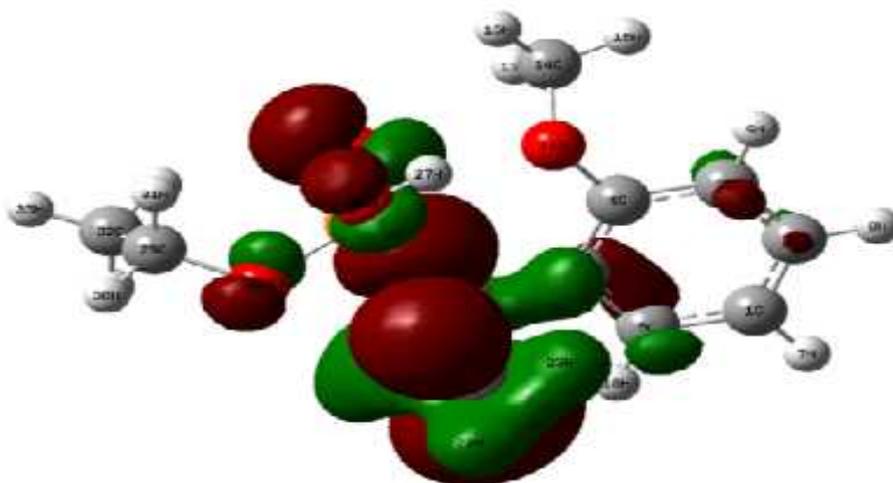
Le E_{gap} des molécules d'inhibiteur est un paramètre significatif supplémentaire, les valeurs inférieures de E_{gap} signifieront une bonne efficacité d'inhibition [43]. Les valeurs E_{gap} des deux inhibiteurs (Tableau IV.2.1) sont classés dans l'ordre : 2-EHMAP < 3-EHMAP, ce qui suggère que la molécule 2-EHMAP possède la plus grande capacité à former des liaisons de coordination avec les orbitales d inoccupées du métal.

Tableau IV.2.1: Valeurs des énergies E_{HOMO} , E_{LUMO} et E_{GAP} , calculées pour 2-EHMAP et 3-EHMAP en phase gazeuse et en phase aqueuse.

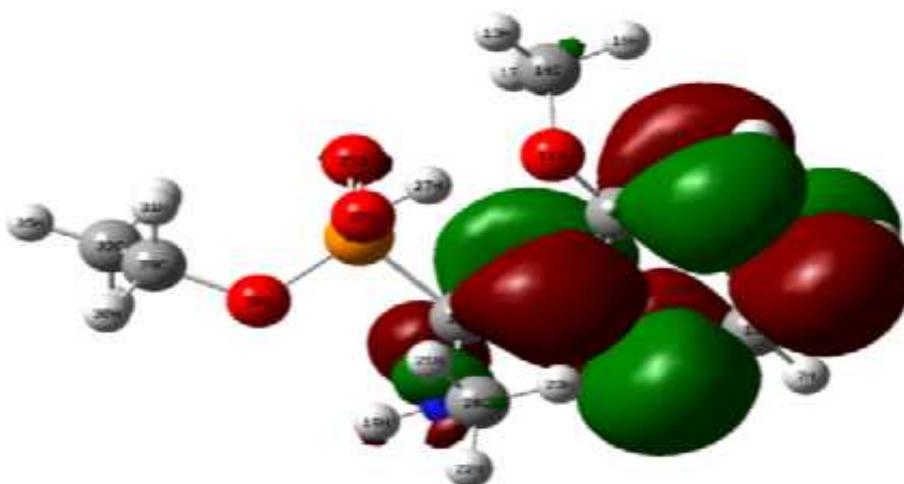
| Paramètres quantiques | 2-EHMAP | | 3-EHMAP | |
|-----------------------|---------------|---------------|---------------|---------------|
| | phase gazeuse | Phase aqueuse | phase gazeuse | Phase aqueuse |
| E_{LUMO} (eV) | 0.08653 | 0.27620 | 0.11211 | 0.23402 |
| E_{HOMO} (eV) | 3.42156 | 6.00039 | 5.67303 | 5.99494 |
| E (eV) | 3.33503 | 5.91386 | 5.78514 | 5.76092 |



2-EHMAP

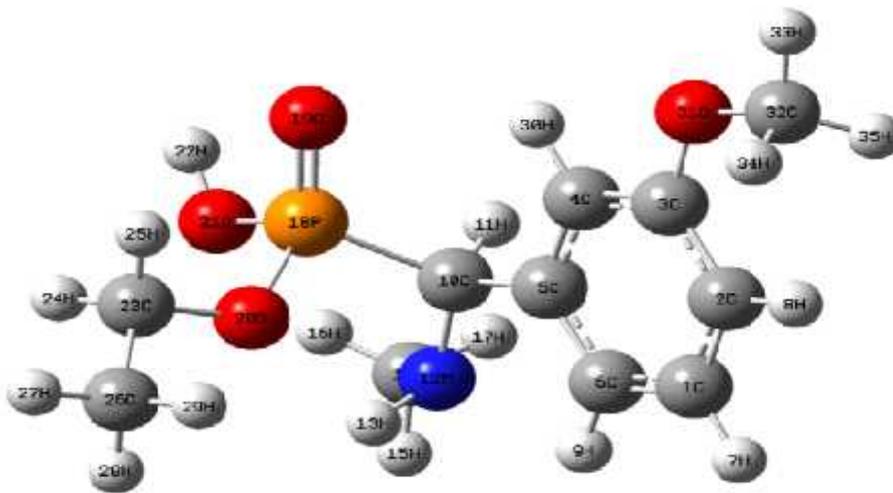


HOMO

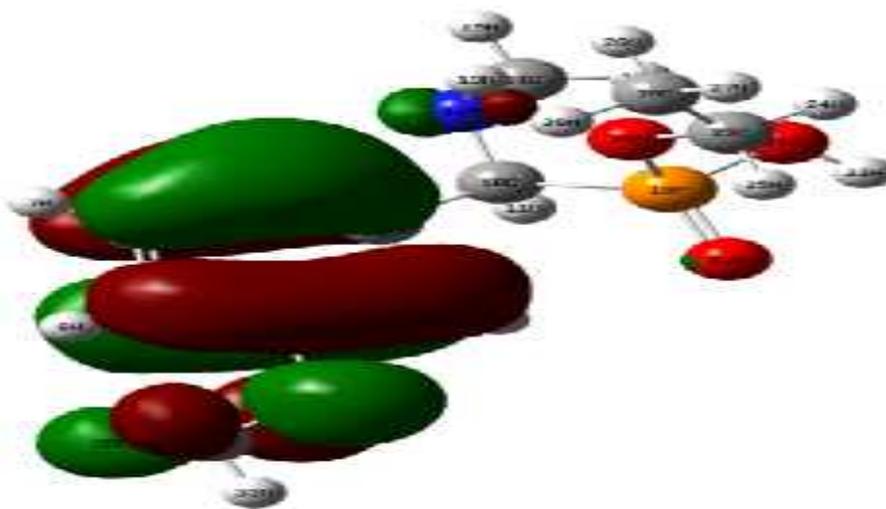


LUMO

Figure IV.2.2.a : Orbitales moléculaires HOMO et LUMO de l'inhibiteur 2-EHMAP



3-EHMAP



HOMO



LUMO

Figure IV.2.2.b: Orbitales moléculaires HOMO et LUMO de l'inhibiteur 3-EHMAP.

IV.2.1.4. Le moment dipolaire (μ) :

La distribution non uniforme des charges sur les différents atomes de la molécule exprimée par le moment dipolaire μ (Debye) est également un paramètre électronique important [44]. En effet, la valeur μ peut exprimer le pouvoir d'adsorption entre la molécule et la surface du métal [45]. L'énergie de la déformabilité augmente avec l'augmentation du moment dipolaire, ce qui facilite l'adsorption de la molécule sur la surface métallique. Le volume de la molécule d'inhibiteur 2-EHMAP augmente également avec l'augmentation de μ . Cela augmente la zone de contact entre la molécule et la surface du fer et augmente l'activité d'inhibition de la corrosion de l'inhibiteur. Dans notre étude, parmi les deux dérivés - aminophosphonates, le moment dipolaire du 2-EHMAP est le plus élevé (1,8853 Debye). Il existe donc une relation directe entre l'efficacité de l'inhibition et le moment dipolaire. Le tableau IV.2.2 indique clairement que le moment dipolaire augmente lors du passage de la phase gazeuse à la phase aqueuse, en raison de la polarisation de la molécule induite par l'interaction molécule- solvant.

Tableau IV.2.2 : Valeurs du moment dipolaire (μ), calculées pour 2-EHMAP et 3-EHMAP en phase gazeuse et en phase aqueuse.

| Paramètre quantique | 2-EHMAP | | 3-EHMAP | |
|---------------------|---------|---------|---------|---------|
| | phase | Phase | phase | Phase |
| | gazeuse | aqueuse | gazeuse | aqueuse |
| μ (Debye) | 1.88530 | 2.9461 | 1.75250 | 2.4875 |

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

La dureté absolue (η) et la mollesse (σ) sont des caractéristiques essentielles pour déterminer la stabilité et la réactivité moléculaires. Sous une légère perturbation d'une réaction, la dureté chimique peut résister à la déformation ou à la polarisation du nuage d'électrons d'atomes, d'ions ou de molécules.

Une approximation de ce paramètre, dans la théorie des orbitales moléculaires, est donnée par [46] :

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

ainsi que l'inverse de la dureté globale () est appelée mollesse globale (), est calculé par la relation suivante [47]:

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

Une molécule dure possède un grand déficit énergétique tandis qu'une molécule molle a un faible déficit énergétique [48]. Dans l'étude actuelle, le 2-EHMAP avec sa faible dureté par rapport au composé 3-EHMAP soit en phase gazeuse ou en phase aqueuse, présente un faible déficit énergétique, tableau IV.2.3. Normalement, l'inhibiteur présentant la valeur la plus faible de la dureté globale (d'où la valeur élevée de la douceur globale) devrait avoir la plus grande efficacité d'inhibition [49]. Le transfert d'électrons de la molécule 2-EHMAP de plus grande douceur 0,59969 eV est plus facile comparé à la molécule 3-EHMAP de 0,34571 eV, tableau IV.2.1, ce qui conduit à conclure que l'efficacité inhibitrice suit l'ordre suivant: 2-EHMAP > 3-EHMAP.

Les résultats de calcul des paramètres () et () confirme ceux de l'étude expérimentale [48].

Tableau IV.2.3: Valeurs de la dureté () et de la mollesse () calculées pour 2-EHMAP et 3-EHMAP en phase gazeuse et en phase aqueuse.

| Paramètres quantiques | 2-EHMAP | | 3-EHMAP | |
|-----------------------|---------|---------|---------|---------|
| | phase | Phase | phase | Phase |
| | gazeuse | aqueuse | gazeuse | aqueuse |
| (eV) | 1.66752 | 2.86209 | 2.89257 | 2.88046 |
| (eV) | 0.59969 | 0.34939 | 0.34571 | 0.34716 |

IV. 2.1.6. Energie d'ionisation (I) :

La réactivité chimique des atomes et des molécules peut être déterminée en calculant un paramètre important, l'énergie d'ionisation (I). Une énergie d'ionisation élevée désigne une stabilité élevée, une inertie chimique et une faible énergie d'ionisation spécifient une réactivité élevée des atomes et des molécules [50]. La faible énergie d'ionisation du 2-EHMAP (I = 3,42156 eV) comparé avec celle du 3-EHMAP (I = 5.67303 eV), tableau

IV.2.4, indique un taux d'inhibition plus élevé pour l'inhibiteur 2-EHMAP. Ceci est également en bon accord avec les résultats expérimentaux.

Tableau IV.2.4: Valeurs de l'énergie d'ionisation (I), calculées pour 2-EHMAP et 3-EHMAP en phase gazeuse et en phase aqueuse.

| Paramètre quantique | 2-EHMAP | | 3-EHMAP | |
|---------------------|---------|---------|---------|---------|
| | phase | Phase | phase | Phase |
| | gazeuse | aqueuse | gazeuse | Aqueuse |
| I (eV) | 3.42156 | 6.00039 | 5.67303 | 5.99494 |

IV. 2.1.7. L'électronégativité absolue (χ) et la fraction d'électrons transférés (ΔN) :

La capacité d'une molécule à attirer des électrons vers elle-même par une liaison covalente peut être décrite par l'électronégativité absolue (χ). Selon le principe d'égalisation de l'électronégativité de Sander [49], le flux d'électrons passe de la molécule de faible électronégativité à celle dont la valeur est supérieure, jusqu'à ce que les potentiels chimiques soient identiques. Le tableau IV.2.5, montre que l'électronégativité la plus élevée est rencontrée pour le 2-EHMAP. Par conséquent, une augmentation de la différence d'électronégativité entre le métal et l'inhibiteur est observée dans la plus grande mesure pour le 2-EHMAP. Ceci est en bon accord avec les résultats expérimentaux.

L'électronégativité absolue (χ) est calculée selon la relation suivante [46]:

$$\chi = \frac{I+A}{2} \quad (\text{IV.8})$$

Le potentiel d'ionisation (I), l'affinité électronique (A) sont liés directement à l'énergie de l'HOMO et de la LUMO par les équations suivantes :

$$I = -E_{HOMO} \quad (\text{IV.9})$$

$$A = -E_{LUMO} \quad (\text{IV.10})$$

De plus, nous avons calculé le nombre d'électrons probablement transférés (ΔN) en utilisant l'équation [51]:

$$\Delta N = \frac{\chi_{Fe} - \chi_{inh}}{2(\eta_{Fe} + \eta_{inh})} \quad (\text{IV.11})$$

Où χ_{Fe} et χ_{inh} représentent l'électronégativité absolue du fer et de la molécule inhibitrice, respectivement, χ_{Fe} et χ_{inh} désignent la dureté absolue du fer et de la molécule inhibitrice, respectivement.

Les valeurs théoriques de $\chi_{Fe} = 7 \text{ eV / mol}$ et de $\chi_{inh} = 0 \text{ eV / mol}$ sont utilisées dans cette étude pour calculer le nombre d'électrons transférés [46].

Les valeurs de N , indiquent une activité d'inhibition produite par la contribution des électrons. Selon l'étude de Lukovit [52], la valeur de N doit être inférieure à 3,6; cela signifie que l'efficacité d'inhibition de l'inhibiteur augmentera avec l'augmentation de la capacité de cet inhibiteur à donner des électrons à la surface métallique. Dans cette étude, on s'attend à ce que les deux composés synthétisés inhibent la corrosion de l'acier au carbone XC38 en donnant des électrons à la surface du fer qui sera l'accepteur d'électrons, comme il est indiqué dans le tableau IV.2.5, la molécule 2-EHMAP a les valeurs de N les plus élevées, et donc elle a la plus grande capacité à offrir des électrons, tandis que le 3-EHMAP est susceptible d'avoir l'efficacité d'inhibition la plus faible.

Tableau IV. 2. 5: Valeurs du potentiel d'ionisation (I), d'affinité électronique (A), de l'électronégativité (χ) et de la fraction d'électrons transférés (N) calculées pour 2-EHMAP et 3-EHMAP en phase gazeuse et en phase aqueuse.

| Paramètres quantiques | 2-EHMAP | | 3-EHMAP | |
|-----------------------|---------------|---------------|---------------|---------------|
| | phase gazeuse | Phase aqueuse | phase gazeuse | Phase aqueuse |
| I (eV) | 3.42156 | 6.00039 | 5.67303 | 5.99494 |
| A (eV) | 0.08653 | 0.27620 | 0.11211 | 0.23402 |
| χ (eV) | 1.75405 | 3.13829 | 2.78045 | 3.11448 |
| N | 1.57298 | 0.674629 | 0.72938 | 0.674461 |

IV. 2.1.8. Potentiel électrostatique moléculaire (MEP)

Le potentiel moléculaire électrostatique (PEM) est le paramètre utilisé pour distinguer les sites actifs valables pour les attaques électrophiles, les réactions nucléophiles et les interactions liées à l'hydrogène [53,54]. Pour étudier les sites réactifs d'attaque électrophile et nucléophile des molécules 2-EHMAP et 3-EHMAP, des cartes MEP ont été calculées par la méthode DFT / B3LYP avec la base 6 31G (d, p) en utilisant la géométrie optimisée. La réactivité électrophile présentée par les régions négatives (rouge et jaune) et la réactivité nucléophile présentée par les zones positives (verte et bleue) de la PEM sont illustrées à la figure IV. 2.3. Pour les deux molécules, les régions négatives sont localisées sur les atomes d'azote, d'oxygène et de phosphore. Cependant, les régions positives maximales sont localisées sur des atomes de carbone et d'hydrogène. Ce résultat indique la région où les inhibiteurs 2-EHMAP et 3-EHMAP peuvent interagir avec une liaison intermoléculaire de manière covalente.

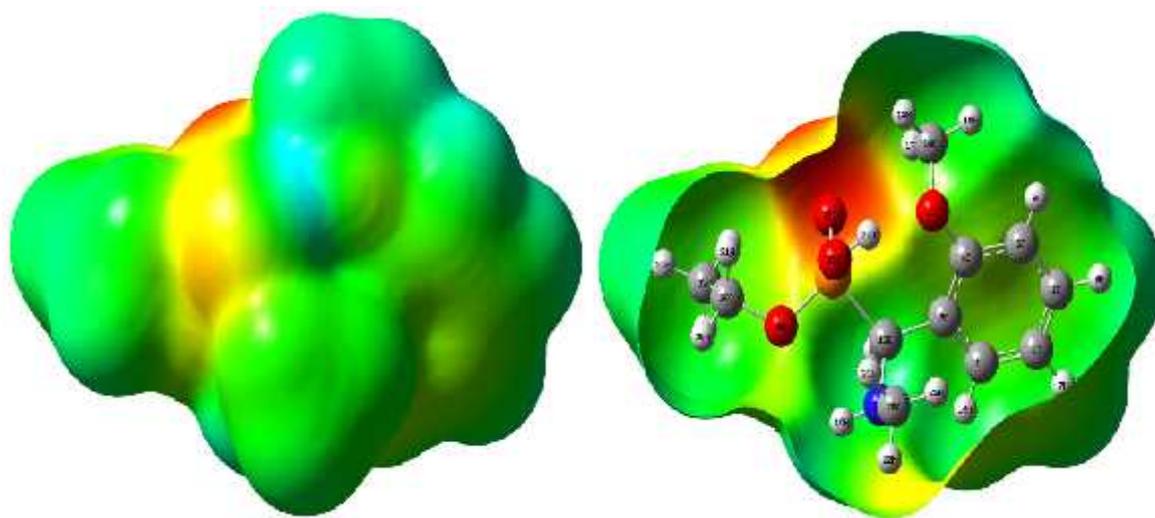


Figure IV.2.3.a: Potentiel électrostatique moléculaire (PEM) de l'inhibiteur 2-EHMAP

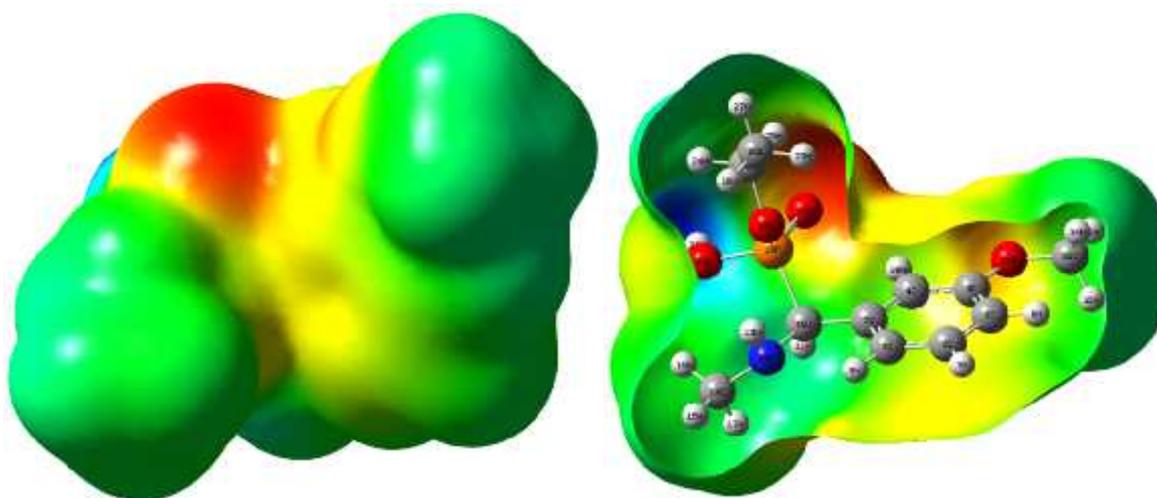


Figure IV.2.3.b: Potentiel électrostatique moléculaire (PEM) de l'inhibiteur 3-EHMAP

Nous constatons selon la figure IV. 2.3., que les atomes d'azote, d'oxygène et de phosphore possèdent la densité de charge la plus élevée. Les zones de la densité électronique la plus élevée sont généralement les centres auxquels les électrophiles ont attaqué. Ceci conduit à conclure que les atomes N, O et P sont les centres actifs, ayant la plus grande capacité à former des liaisons avec la surface du métal.

IV. 2.1.9. Les charges atomiques de Mulliken :

Les résultats du calcul des charges de Mulliken des molécules 2-EHMAP et 3-EHMAP sont rapportés dans le tableau IV.2.6, qui montre que les atomes d'azote, d'oxygène et de carbone de l'inhibiteur ont des charges négatives (-0,49, -0,59, -0,58, -0,60, -0,57, -0,08, -0,09, -0,10 et -0,11, -0,22, -0,08 et -0,19) pour N18, O11, O25, O26, O28, C1, C2, C3, C6, C12, C14 et C20 respectivement. Ainsi, l'adsorption des molécules 2-EHMAP et 3- EHMAP sur XC38 peut avoir lieu directement par le remplacement de molécules d'eau à la surface du métal.

Tableau IV.2.6: Charges atomiques de Mulliken des molécules : 2-EHMAP et 3-EHMAP.

| 2-EHMAP | | 3-EHMAP | |
|---------|-----------------|---------|-----------------|
| Atome | Mulliken Charge | Atome | Mulliken Charge |
| C1 | -0.0810180 | C1 | -0.1044480 |
| C2 | -0.0939380 | C2 | -0.1310040 |
| C3 | -0.1018550 | C3 | 0.3394410 |
| C4 | 0.2994530 | C4 | -0.1490170 |
| C5 | 0.0912020 | C5 | 0.0687030 |
| C6 | -0.1094820 | C6 | -0.0975070 |
| H7 | 0.0893950 | H7 | 0.0804070 |
| H8 | 0.0912190 | H8 | 0.0793690 |
| H9 | 0.0933210 | H9 | 0.0885820 |
| H10 | 0.1047830 | C10 | -0.1660320 |
| O11 | -0.5922880 | H11 | 0.1423810 |
| C12 | -0.2228210 | N12 | -0.5166890 |
| H13 | 0.1483650 | H13 | 0.2581070 |
| C14 | -0.0818200 | C14 | -0.1758630 |
| H15 | 0.1223430 | H15 | 0.1078040 |
| H16 | 0.1041280 | H16 | 0.1136560 |
| H17 | 0.1580100 | H17 | 0.1121500 |
| N18 | -0.4962190 | P18 | 1.1148570 |
| H19 | 0.2566820 | O19 | -0.5690520 |
| C20 | -0.1900620 | O20 | -0.5526440 |
| H21 | 0.1144920 | O21 | -0.5834320 |
| H22 | 0.1065100 | H22 | 0.3407530 |
| H23 | 0.1175090 | C23 | 0.0530130 |
| P24 | 1.1654510 | H24 | 0.1139480 |
| O25 | -0.5838220 | H25 | 0.1351400 |
| O26 | -0.6033580 | C26 | -0.3356510 |
| H27 | 0.3493440 | H27 | 0.1102180 |
| O28 | -0.5746160 | H28 | 0.1195580 |
| C29 | 0.0473490 | H29 | 0.1314290 |
| H30 | 0.1108190 | H30 | 0.1239570 |
| H31 | 0.1253980 | O31 | -0.5162470 |
| C32 | -0.3310460 | C32 | -0.0756130 |
| H33 | 0.1526640 | H33 | 0.1224970 |
| H34 | 0.1125880 | H34 | 0.1089070 |
| H35 | 0.1013230 | H35 | 0.1083210 |

IV. 2.1.10. Les indices de Fukui:

Les indices du modèle de Fukui condensés sont utilisés pour étudier les sites réactifs locaux des molécules d'inhibiteurs. En appliquant les approximations aux différences finies, nous pouvons déduire les fonctions de Fukui condensées sur chaque site atomique en utilisant les deux situations suivantes [55]:

Pour l'attaque nucléophile:

$$f^+ = q(N+1) - q(N) \quad (\text{IV.12})$$

Pour l'attaque électrophile:

$$f^- = q(N) - q(N-1) \quad (\text{IV.13})$$

Où $q(N+1)$, $q(N)$ et $q(N-1)$ sont les charges atomiques de Mulliken pour le cation, le neutre et l'anion, respectivement. Les valeurs du descripteur dual f sont calculées à l'aide de l'équation suivante [55]:

$$f = f^+ - f^- \quad (\text{IV.14})$$

Pour les inhibiteurs étudiés, ces indices fournissent des informations importantes sur un atome ayant une plus grande affinité pour accepter ou donner les électrons. La valeur la plus élevée de f^+ indique le site préféré pour l'attaque nucléophile, tandis que la valeur la plus élevée de f^- indique le site préféré pour l'attaque électrophile. De plus, à partir de la valeur f , nous pouvons détecter simultanément les deux types de sites réactifs. Par conséquent, l'attaque nucléophile est favorable lorsque le site a la valeur de $f > 0$, tandis que l'attaque électrophile est favorable lorsque le site a la valeur de $f < 0$. Les indices de Fukui obtenus pour les inhibiteurs étudiés sont répertoriés dans le tableau IV.2.7., ils sont calculés à partir de l'analyse de population de Mulliken. Les données présentées dans le tableau IV.2.8., montrent que les sites d'attaque nucléophiles dans les molécules étudiées sont les atomes O11, O25 et C6, alors que l'examen des valeurs de f indique que les sites préférés pour l'attaque électrophile dans le 2-EHMAP et 3-EHMAP sont respectivement environ C2, C3, C5, C6, C1, C4 et P18.

Tableau IV. 2. 7: Les indices de Fukui calculés pour 2-EHMAP et 3-EHMAP.

| 2-EHMAP | | | | 3-EHMAP | | | |
|---------|--------|--------|---------|---------|--------|--------|---------|
| Atom | f | f^+ | f^- | Atom | f | f^+ | f^- |
| C1 | 0.0043 | 0.0019 | -0.0024 | C1 | 0.0083 | 0.1176 | 0.1093 |
| C2 | 0.0162 | 0.2006 | 0.1844 | C2 | 0.0165 | 0.1551 | 0.1386 |
| C3 | 0.0284 | 0.1978 | 0.1694 | C3 | 0.025 | 0.0036 | -0.0214 |
| C4 | 0.0231 | 0.0042 | -0.0189 | C4 | 0.0192 | 0.1279 | 0.1087 |
| C5 | 0.0163 | 0.1916 | 0.1753 | C5 | 0.0042 | 0.1539 | 0.1497 |
| C6 | 0.0003 | 0.2189 | 0.2186 | C6 | 0.0377 | 0.0059 | -0.0318 |
| H8 | 0.0029 | 0.0001 | -0.0028 | H7 | 0.0001 | 0.0003 | 0.0002 |
| O11 | 0.385 | 0.0009 | -0.3841 | C10 | 0.0003 | 0.0293 | 0.029 |
| C12 | 0.0039 | 0.0041 | 0.0002 | H11 | 0.0006 | 0.0157 | 0.0151 |
| H14 | 0.0072 | 0.0024 | -0.0048 | N12 | 0.0058 | 0.004 | -0.0018 |
| H15 | 0.0053 | 0.0001 | -0.0052 | H13 | 0.0002 | 0.0009 | 0.0007 |
| C16 | 0.0087 | 0.0185 | 0.0098 | C14 | 0.0007 | 0.0063 | 0.0056 |
| H17 | 0.0007 | 0.0511 | 0.0504 | P18 | 0.0022 | 0.1307 | 0.1285 |
| N18 | 0.001 | 0.0234 | 0.0224 | O19 | 0.0012 | 0.0021 | 0.0009 |
| C20 | 0.003 | 0.0022 | -0.0008 | O20 | 0.0003 | 0.0216 | 0.0213 |
| H22 | 0.0007 | 0.0005 | -0.0002 | O21 | 0.0006 | 0.0455 | 0.0449 |
| P24 | 0.0797 | 0.0204 | -0.0593 | H22 | 0.0001 | 0.0178 | 0.0177 |
| O25 | 0.3391 | 0.0041 | -0.335 | O31 | 0.0504 | 0.0016 | -0.0488 |
| O26 | 0.0024 | 0.0035 | 0.0011 | C32 | 0.0012 | 0.0053 | 0.0041 |
| O27 | 0.064 | 0.0123 | -0.0517 | H33 | 0.0007 | 0.0023 | 0.0016 |
| H28 | 0.0016 | 0.0044 | 0.0028 | H34 | 0.0048 | 0.0028 | -0.002 |
| C29 | 0.0013 | 0.006 | 0.0047 | | | | |
| H31 | 0.0004 | 0.0001 | -0.0003 | | | | |
| C32 | 0.0007 | 0.0003 | -0.0004 | | | | |

IV. 2.2. Les simulations de dynamique moléculaire:

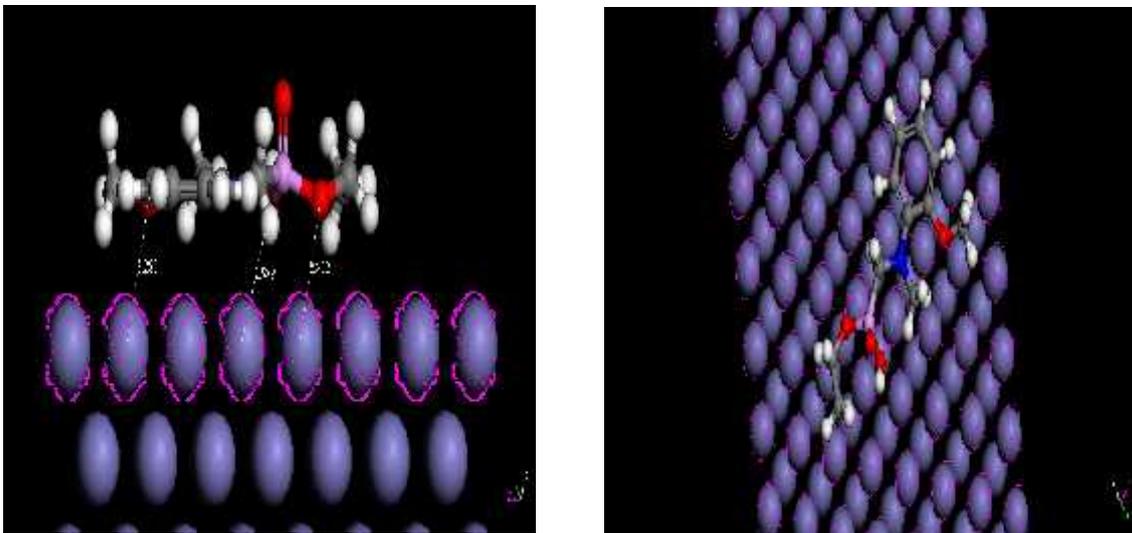
Les dernières années ont vu, une augmentation rapide de l'utilisation de la simulation dynamique pour comprendre l'interaction entre l'inhibiteur de corrosion et la surface métallique [56-58].

Ainsi dans cette étude, des simulations dynamiques ont été effectuées pour étudier le comportement d'adsorption de deux dérivés phosphonates sur une surface de Fe (110).

Les configurations d'équilibre d'adsorption des molécules inhibitrices étudiées 2-EHMAP et 3-EHMAP sur la surface de Fe (110) sont représentés sur la figure IV.2.8 (a et b) tandis que les paramètres de simulation sont indiqués dans le tableau IV.2.8.

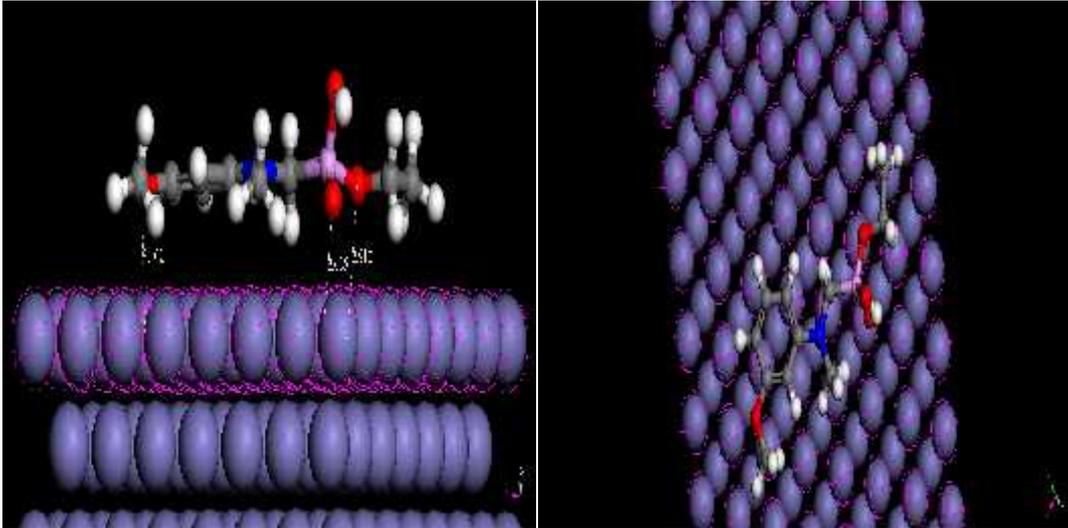
Il est clairement observé sur la figure IV.2.8., que les molécules inhibitrices sont adsorbées sur la surface de Fe (110) avec une position presque parallèle au plan de la surface métallique, ce qui confirme des fortes interactions entre les molécules d'inhibiteurs et les atomes du fer. A partir de ces configurations, on peut conclure que les interactions les plus significatives (chimisorption) sont les interactions impliquent les atomes de Fe avec les atomes O, N et le cycle aromatique des inhibiteurs avec une distance maximale inférieure à 3,3 Å pour les deux inhibiteurs alors que les interactions physiques entre les molécules inhibitrices et la surface métallique entraînées par les forces de dispersion de Van Der Waals, peut être contribuées à l'attraction de la surface de la molécule nette [59]

L'orientation plane des molécules inhibitrices par rapport à la surface du fer va évidemment assurer une plus grande zone de blocages d'adsorption et donc une grande efficacité inhibitrice.



(a)

Figure IV.2.4.a: La configuration d'équilibre d'adsorption des molécules inhibitrices sur la surface Fe (110) : (a) 2-EHMAP, à gauche vue de dessus et à droite vue de profil.



(b)

Figure IV.2.4.b: La configuration d'équilibre d'adsorption des molécules inhibitrices sur la surface Fe (110) : (b) 3-EHMAP, à gauche vue de dessus et à droite vue de profil.

Les valeurs positives les plus élevées des énergies de liaison sont attribuées à une adsorption efficace et par conséquent la formation d'une couche adsorbée de dérivés phosphonates sur la surface de Fe (110) [60].

Dans le même cas, les valeurs négatives plus élevées des énergies d'interaction indiquent la spontanéité du processus d'adsorption et l'existence d'une interaction forte entre les inhibiteurs testés et la surface métallique tableau IV.2.8.

Tableau IV.2.8: Les énergies d'interaction et de liaison calculées entre les inhibiteurs étudiés et la surface de Fe (110) en (Kj / mol).

| Systèmes | E interaction | E Liaison |
|------------------|---------------|-----------|
| 2-EHMAP /Fe(110) | -142,20 | 142,20 |
| 3-EHMAP /Fe(110) | -138,42 | 138,42 |

Sur la base de ces informations, et à partir du tableau IV.2.8., on peut conclure que le 2-EHMAP a une énergie de liaison plus élevée, ceci indique qu'il peut être facilement adsorbé sur la surface de Fe (110) et présente une efficacité inhibitrice élevée.

IV.3. Conclusion

Les résultats expérimentaux montrent que les molécules synthétisées sont capables de protéger efficacement l'acier doux XC38 de l'effet corrosif dans les milieux agressifs HCl 1 mol. L⁻¹ et H₂SO₄ 0,5 mol. L⁻¹ et que l'efficacité inhibitrice des deux molécules dans HCl est supérieure à celle trouvée dans H₂SO₄. Ceci s'explique par la différence entre la nature des anti-anions Cl⁻ et S₂O₄²⁻.

Dans les deux milieux, l'inhibiteur 2-EHMAP est plus efficace que le 3-EHMAP, en raison de l'effet structurel des molécules synthétisées. En effet, la molécule 2-EHMAP a la possibilité de former des liaisons hydrogènes, ce qui augmente apparemment sa capacité à former des liaisons avec le fer et donc une meilleure couche protectrice que celle formée par l'inhibiteur de 3-EHMAP.

L'influence de la structure moléculaire sur l'efficacité d'inhibition a été confirmée par des calculs de chimie quantique, ont utilisant des méthodes DFT. Les énergies des orbitales moléculaires les plus occupées et les moins occupées, E_{HOMO}, E_{LUMO}, le gap énergétique E_{gap}, le moment dipolaire (μ), le nombre d'électrons transférés probables (N) et l'électronégativité absolue (χ) de 2-EHMAP et 3-EHMAP montrent tous que l'efficacité d'inhibition des deux molécules suit l'ordre; 2-EHMAP > 3-EHMAP.

La simulation de dynamique moléculaire SDM, a montré que les molécules inhibitrices 2-EHMAP et 3-EHMAP, sont adsorbées sur la surface de Fe (110) avec une position presque parallèle au plan de la surface métallique, ce qui confirme des fortes interactions entre les molécules d'inhibiteurs et les atomes du fer et par conséquent leur efficacité inhibitrice élevée.

Les résultats de calcul quantique DFT et de la simulation de dynamique moléculaire SDM sont en très bon accord avec les résultats expérimentaux exposés dans ce travail.

Références bibliographiques:

- [1] Corradi, Anna, Cristina Leonelli, Antonino Rizzuti, Roberto Rosa, Paolo Veronesi, Romano Grandi, Sara Baldassari, et Carla Villa. « New “green” approaches to the synthesis of pyrazole derivatives ». *Molecules* 12, n° 7 (2007): 1482–1495.
- [2] Benyaich, A., M. Roche, J. Pagetti, et M. Troquet. « Inhibition de la corrosion du fer Armco par le bromure de triphénylbenzyl phosphonium en milieu acide phosphorique ». *Matériaux & Techniques* 76, n° 11-12 (1988): 35–38.
- [3] Touhami, F., A. Aouniti, Y. Abed, B. Hammouti, S. Kertit, A. Ramdani, et K. Elkacemi. « Corrosion inhibition of armco iron in 1 M HCl media by new bipyrazolic derivatives ». *Corrosion science* 42, n° 6 (2000): 929–940.
- [4] El Achouri, M., S. Kertit, H. M. Gouttaya, B. Nciri, Y. Bensouda, L. Perez, M. R. Infante, et K. Elkacemi. « Corrosion inhibition of iron in 1 M HCl by some gemini surfactants in the series of alkanediyl-, ω -bis-(dimethyl tetradecyl ammonium bromide) ». *Progress in Organic Coatings* 43, n° 4 (2001): 267–273.
- [5] Tang, Yongming, Xiaoyuan Yang, Wenzhong Yang, Rong Wan, Yizhong Chen, et Xiaoshuang 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 Science* 52, n° 5 (2010): 1801–1808.
- [6] Bentiss, Fouad, Charafeddine Jama, Bouchaib Mernari, Hassan El Attari, Lamia El Kadi, Mounim Lebrini, Michel Traisnel, et Michel Lagrenée. « Corrosion control of mild steel using 3, 5-bis (4-methoxyphenyl)-4-amino-1, 2, 4-triazole in normal hydrochloric acid medium ». *Corrosion Science* 51, n° 8 (2009): 1628–1635.
- [7] Labjar, Najoua, Mounim Lebrini, Fouad Bentiss, Nour-Eddine Chihib, Souad El Hajjaji, et Charafeddine Jama. « Corrosion inhibition of carbon steel and antibacterial properties of aminotris-(methylenephosphonic) acid ». *Materials Chemistry and Physics* 119, n° 1-2 (2010): 330–336.
- [8] Hegazy, M. A., A. M. Badawi, S. S. Abd El Rehim, et W. M. Kamel. « Corrosion inhibition of carbon steel using novel N-(2-(2-mercaptoacetoxy) ethyl)-N, N-dimethyl dodecan-1-aminium bromide during acid pickling ». *Corrosion Science* 69 (2013): 110–122.
- [9] Motamedi, M., Ali Reza Tehrani-Bagha, et M. Mahdavian. « Effect of aging time on corrosion inhibition of cationic surfactant on mild steel in sulfamic acid cleaning solution ». *Corrosion science* 70 (2013): 46–54.

- [10] Mourya, Punita, Sitashree Banerjee, et M. M. Singh. « Corrosion inhibition of mild steel in acidic solution by *Tagetes erecta* (Marigold flower) extract as a green inhibitor ». *Corrosion Science* 85 (2014): 352–363.
- [11] Benchekroun, Karima, Francis Dalard, Jean-Jacques Rameau, et Abdelkader El Ghazali. « Inhibition de la corrosion du fer dans HCL 1 M. Partie II. Etude des propriétés inhibitrices du 2-aminothiophénol et du 2-aminophényl disulfure, par spectroscopie d'impédance ». *New Journal of Chemistry* 26, n° 7 (2002): 946–952.
- [12] Moradi, Mamosemh, Jizhou Duan, et Xiangqian 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 science* 69 (2013): 338–345.
- [13] Fouda, A. S., A. M. Eldesoky, A. Z. El-Sonbati, et S. F. Salam. « Prop-2-en-1-one Derivatives as Corrosion Inhibitors for Copper in 1 M HNO₃ ». *Int. J. Electrochem. Sci* 9 (2014): 1867–1891.
- [14] Fouda, A. S., F. E. Heakal, et M. S. Radwan. « Role of some thiadiazole derivatives as inhibitors for the corrosion of C-steel in 1 MH 2 SO 4 ». *Journal of applied electrochemistry* 39, n° 3 (2009): 391–402.
- [15] Emregül, Kaan C., et Mustafa Hayvalı. « Studies on the effect of a newly synthesized Schiff base compound from phenazone and vanillin on the corrosion of steel in 2 M HCl ». *Corrosion science* 48, n° 4 (2006): 797–812.
- [16] Kokalj, Anton. « Is the analysis of molecular electronic structure of corrosion inhibitors sufficient to predict the trend of their inhibition performance ». *Electrochimica Acta* 56, n° 2 (2010): 745–755.
- [17] Musa, Ahmed Y., Ramzi TT Jalgham, et Abu Bakar Mohamad. « Molecular dynamic and quantum chemical calculations for phthalazine derivatives as corrosion inhibitors of mild steel in 1 M HCl ». *Corrosion Science* 56 (2012): 176–183.
- [18] Bentiss, F., M. Lagrenee, M. Traisnel, et J. C. Hornez. « The corrosion inhibition of mild steel in acidic media by a new triazole derivative ». *Corrosion Science* 41, n° 4 (1999): 789–803.
- [19] Olivares-Xometl, O., N. V. Likhanova, M. A. Domínguez-Aguilar, E. Arce, H. Dorantes, et P. Arellanes-Lozada. « Synthesis and corrosion inhibition of -amino acids alkylamides for mild steel in acidic environment ». *Materials Chemistry and Physics* 110, n° 2-3 (2008): 344–351.
- [20] Ahamad, I., R. Prasad, et M. A. Quraishi. « Experimental and quantum chemical characterization of the adsorption of some Schiff base compounds of phthaloyl

thiocarbohydrazide on the mild steel in acid solutions ». *Materials Chemistry and Physics* 124, n° 2-3 (2010): 1155–1165.

[21] Wang, Xiumei, Huaiyu Yang, et Fuhui Wang. « An investigation of benzimidazole derivative as corrosion inhibitor for mild steel in different concentration HCl solutions ». *Corrosion science* 53, n° 1 (2011): 113–121.

[22] Avci, Gül en. « Inhibitor effect of N, N-methylenediacrylamide on corrosion behavior of mild steel in 0.5 M HCl ». *Materials Chemistry and Physics* 112, n° 1 (2008): 234–238.

[23] Abiola, O. K., et N. C. Oforka. « Adsorption of (4-amino-2-methyl-5-pyrimidinyl methylthio) acetic acid on mild steel from hydrochloric acid solution (HCl)—Part 1 ». *Materials chemistry and physics* 83, n° 2-3 (2004): 315–322.

[24] Hegazy, M. A., et M. F. Zaky. « Inhibition effect of novel nonionic surfactants on the corrosion of carbon steel in acidic medium ». *Corrosion science* 52, n° 4 (2010): 1333–1341.

[25] Labjar, Najoua, Mounim Lebrini, Fouad Bentiss, Nour-Eddine Chihib, Souad El Hajjaji, et Charafeddine Jama. « Corrosion inhibition of carbon steel and antibacterial properties of aminotris-(methylenephosphonic) acid ». *Materials Chemistry and Physics* 119, n° 1-2 (2010): 330–336.

[26] Bouklah, M., O. Krim, M. Messali, B. Hammouti, A. Elidrissi, et I. Warad. « A pyrrolidine phosphonate derivative as corrosion inhibitor for steel in H₂SO₄ solution ». *Warad I Der Pharma Chim* 3 (2011): 283–293.

[27] Benbougerra, Khalissa, Salah Chafaa, Nadjib Chafai, Mouna Mehri, Ouahiba Moumeni, et Abdelkader Hellal. « Synthesis, Spectroscopic Characterization and a Comparative Study of the Corrosion Inhibitive Efficiency of an -Aminophosphonate and Schiff Base Derivatives: Experimental and Theoretical Investigations ». *Journal of Molecular Structure* 1157 (5 avril 2018): 165-76.

[28] Villemin, Didier, Laamari, M., Benzakour, J., *et al.* « Investigation of the effect of piperidin-1-yl-phosphonic acid on corrosion of iron in sulfuric acid ». (2016).

[29] Laamari, R., J. Benzakour, F. Berrekhis, A. Abouelfida, A. Derja, et D. Villemin. « Corrosion inhibition of carbon steel in hydrochloric acid 0.5 M by hexa methylene diamine tetramethyl-phosphonic acid ». *Arabian Journal of Chemistry* 4, n° 3 (2011): 271–277.

- [30] Gupta, Neeraj Kumar, Chandrabhan Verma, R. Salghi, H. Lgaz, A. K. Mukherjee, et M. A. Quraishi. « New phosphonate based corrosion inhibitors for mild steel in hydrochloric acid useful for industrial pickling processes: experimental and theoretical approach ». *New Journal of Chemistry* 41, n° 21 (2017): 13114–13129.
- [31] Amar, H., J. Benzakour, A. Derja, D. Villemin, B. Moreau, et 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 ». *Applied surface science* 252, n° 18 (2006): 6162–6172.
- [32] Quraishi, M. A., et R. Sardar. « Corrosion inhibition of mild steel in acid solutions by some aromatic oxadiazoles ». *Materials chemistry and physics* 78, n° 2 (2003): 425–431.
- [33] Stoyanova, A., G. Petkova, et S. D. Peyerimhoff. « Correlation between the molecular structure and the corrosion inhibiting effect of some pyrophthalone compounds ». *Chemical Physics* 279, n° 1 (2002): 1–6.
- [34] Obi-Egbedi, N. O., K. E. Essien, I. B. Obot, et E. E. Ebenso. « 1, 2-Diaminoanthraquinone as corrosion inhibitor for mild steel in hydrochloric acid: weight loss and quantum chemical study ». *Int. J. Electrochem. Sci* 6 (2011): 913–930.
- [35] Özcan, M., LYAS Dehri, et M. Erbil. « Organic sulphur-containing compounds as corrosion inhibitors for mild steel in acidic media: correlation between inhibition efficiency and chemical structure ». *Applied surface science* 236, n° 1-4 (2004): 155–164.
- [36] Amin, Mohammed A., M. A. Ahmed, H. A. Arida, Fatma Kandemirli, Murat Saracoglu, Taner Arslan, et Murat A. Basaran. « Monitoring corrosion and corrosion control of iron in HCl by non-ionic surfactants of the TRITON-X series–Part III. Immersion time effects and theoretical studies ». *Corrosion Science* 53, n° 5 (2011): 1895–1909.
- [37] Ezeoke, Acha U., Olalere G. Adeyemi, Opeyemi A. Akerele, et Nelson O. Obi-Egbedi. « Computational and experimental studies of 4-aminoantipyrine as corrosion inhibitor for mild steel in sulphuric acid solution ». *Int. J. Electrochem. Sci* 7 (2012): 534–553.
- [38] Tian, H., W. Li, K. Cao, et B. Hou. « Potent inhibition of copper corrosion in neutral chloride media by novel non-toxic thiadiazole derivatives ». *Corrosion science* 73 (2013): 281–291.
- [39] Li, Weihua, Lichao Hu, Shengtao Zhang, et Baorong Hou. « Effects of two fungicides on the corrosion resistance of copper in 3.5% NaCl solution under various conditions ». *corrosion science* 53, n° 2 (2011): 735–745.

- [40] Khaled, K. F. « Studies of iron corrosion inhibition using chemical, electrochemical and computer simulation techniques ». *Electrochimica Acta* 55, n° 22 (2010): 6523–6532.
- [41] Arslan, Taner, Fatma Kandemirli, Eno E. Ebenso, Ian Love, et Hailemichael Alemu. « Quantum chemical studies on the corrosion inhibition of some sulphonamides on mild steel in acidic medium ». *Corrosion Science* 51, n° 1 (2009): 35–47.
- [42] Obot, I. B., N. O. Obi-Egbedi, et A. O. Eseola. « Anticorrosion potential of 2-mesityl-1H-imidazo [4, 5-f][1, 10] phenanthroline on mild steel in sulfuric acid solution: experimental and theoretical study ». *Industrial & engineering chemistry research* 50, n° 4 (2011): 2098–2110.
- [43] Lukovits, I., E. Kalman, et Fabrizio Zucchi. « Corrosion inhibitors—correlation between electronic structure and efficiency ». *Corrosion* 57, n° 1 (2001): 3–8.
- [44] Müller, Martin. « Quantum chemical modelling of soil sorption coefficients: Multiple linear regression models ». *Chemosphere* 35, n° 1-2 (1997): 365–377.
- [45] Li, Xianghong, Shuduan Deng, Hui Fu, et Taohong Li. « Adsorption and inhibition effect of 6-benzylaminopurine on cold rolled steel in 1.0 M HCl ». *Electrochimica Acta* 54, n° 16 (2009): 4089–4098.
- [46] Pearson, Ralph G. « Absolute electronegativity and hardness: application to inorganic chemistry ». *Inorganic chemistry* 27, n° 4 (1988): 734–740.
- [47] Parr, Robert G., et Ralph G. Pearson. « Absolute hardness: companion parameter to absolute electronegativity ». *Journal of the American chemical society* 105, n° 26 (1983): 7512–7516.
- [48] Hasanov, Rovshan, Murat Sadıko lu, et Semra Bilgiç. « Electrochemical and quantum chemical studies of some Schiff bases on the corrosion of steel in H₂SO₄ solution ». *Applied Surface Science* 253, n° 8 (2007): 3913–3921.
- [49] Ebenso, Eno E., David A. Isabirye, et Nnabuk O. Eddy. « Adsorption and quantum chemical studies on the inhibition potentials of some thiosemicarbazides for the corrosion of mild steel in acidic medium ». *International journal of molecular sciences* 11, n° 6 (2010): 2473–2498.
- [50] Karzazi, Y., M. E. Belghiti, F. El-Hajjaji, et B. Hammouti. « Density functional theory modeling and monte carlo simulation assessment of N-substituted quinoxaline derivatives as mild steel corrosion inhibitors in acidic medium ». *J Mater Environ Sci* 7 (2016): 3916–3929.
- [51] Parr, Robert G., Laszlo v Szentpaly, et Shubin Liu. « Electrophilicity index ». *Journal of the American Chemical Society* 121, n° 9 (1999): 1922–1924.

- [52] Lukovits, I., E. Kalman, et Fabrizio Zucchi. « Corrosion inhibitors—correlation between electronic structure and efficiency ». *Corrosion* 57, n° 1 (2001): 3–8.
- [53] Scrocco, Eolo, et Jacopo Tomasi. « Electronic molecular structure, reactivity and intermolecular forces: an euristic interpretation by means of electrostatic molecular potentials ». In *Advances in quantum chemistry*, 11:115–193. Elsevier, 1978.
- [54] Luque, F. Javier, Josep Maria López, et Modesto Orozco. « Perspective on “Electrostatic interactions of a solute with a continuum. A direct utilization of ab initio molecular potentials for the prevision of solvent effects” ». *Theoretical Chemistry Accounts* 103, n° 3-4 (2000): 343–345.
- [55] Guo, Lei, Weipeng Dong, et Shengtao Zhang. « Theoretical challenges in understanding the inhibition mechanism of copper corrosion in acid media in the presence of three triazole derivatives ». *RSC advances* 4, n° 79 (2014): 41956–41967.
- [56] Kaya, Sava, Lei Guo, Cemal Kaya, Burak Tüzün, I. B. Obot, Rachid Touri, et Nazmul Islam. « Quantum chemical and molecular dynamic simulation studies for the prediction of inhibition efficiencies of some piperidine derivatives on the corrosion of iron ». *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers* 65 (2016): 522–529.
- [57] Madkour, Loutfy H., Sava Kaya, Cemal Kaya, et Lei Guo. « Quantum chemical calculations, molecular dynamics simulation and experimental studies of using some azo dyes as corrosion inhibitors for iron. Part 1: Mono-azo dye derivatives ». *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers* 68 (2016): 461–480.
- [58] Lgaz, Hassane, Rachid Salghi, Shehdeh Jodeh, et Belkheir Hammouti. « Effect of clozapine on inhibition of mild steel corrosion in 1.0 M HCl medium ». *Journal of Molecular Liquids* 225 (2017): 271–280.
- [59] Wetterer, S. M., D. J. Lavrich, T. Cummings, S. L. Bernasek, et G. Scoles. « Energetics and kinetics of the physisorption of hydrocarbons on Au (111) ». *The Journal of Physical Chemistry B* 102, n° 46 (1998): 9266–9275.
- [60] Olasunkanmi, Lukman O., Ime B. Obot, et Eno E. Ebenso. « Adsorption and corrosion inhibition properties of N- $\{n-[1-R-5-(\text{quinoxalin-6-yl})-4, 5\text{-dihydropyrazol-3-yl}] \text{phenyl}\}$ methanesulfonamides on mild steel in 1 M HCl: experimental and theoretical studies ». *RSC advances* 6, n° 90 (2016): 86782–86797.

Conclusion

Générale

CONCLUSION GENERALE

La synthèse de nouveaux acides -aminophosphoniques était l'un de nos objectifs principaux vu leur intérêt industriel, environnemental, biologique et pharmaceutique.

Nous avons synthétisé par une réaction à trois composants à une seule étape, deux nouveaux acides -aminophosphoniques: l'acide éthylhydrogène [(2-méthoxyphényl) (méthylamino) méthyle] phosphonique (2-EHMAP) et l'acide éthylhydrogène [(3-méthoxyphényl) (méthylamino) méthyle] phosphonique (3-EHMAP).

Nous avons démontré que les produits obtenus, sont des molécules mixtes, porteuses à la fois des fonctions acide (-OH) et ester (-OC₂H₅), appartenant à une catégorie particulière des composés -aminophosphonates.

Les propriétés structurales déterminées par les méthodes spectroscopiques UV-Vis, FT-IR, RMN ¹H, ¹³C, ³¹P, SM et la MA confirment les structures prévues.

Les résultats expérimentaux de l'étude de l'effet inhibiteur des molécules synthétisées sur la corrosion de l'acier au carbone XC38, établis à température ambiante et en fonction de la concentration, dans deux milieux agressifs : HCl 1 mol. L⁻¹ et H₂SO₄ 0.5 mol. L⁻¹, montrent que:

-Les molécules synthétisées sont des inhibiteurs de corrosion efficaces et que leur efficacité est proportionnelle à la concentration en milieux agressifs, elle atteint 94% et 86.74% en milieu HCl et 81.91% et 75.58 % en milieu H₂SO₄ pour les inhibiteurs 2-EHMAP et 3-EHMAP respectivement.

-l'efficacité inhibitrice des inhibiteurs 2-EHMAP et 3-EHMAP dans HCl est supérieure à celle trouvée dans H₂SO₄. Ceci s'explique par la différence entre la nature des anti-anions Cl⁻ et S₂O₄²⁻.

-Dans les deux milieux, l'inhibiteur 2-EHMAP est plus efficace que l'inhibiteur 3-EHMAP.

-Les molécules 2-EHMAP et 3-EHMAP se comportent dans les deux milieux en tant qu'inhibiteurs mixtes.

-L'ajout des inhibiteurs 2-EHMAP et 3-EHMAP au milieu électrolytique, augmente la résistance du transfert de charge (*R*_{ct}) et réduit la capacité de la double couche (*C*_{dl}).

- L'adsorption des molécules inhibitrices 2-EHMAP et 3-EHMAP sur la surface de l'acier au carbone bloque les réactions de corrosion et elle obéit à l'isotherme de Langmuir.

-La valeur élevée de K_{ads} représente une forte adsorption des inhibiteurs sur la surface de l'acier dans les deux milieux.

-les valeurs G_{ads} calculées indiquent que le processus d'adsorption des inhibiteurs étudiés sur la surface de l'acier au carbone XC38 est un processus physique et chimique.

-L'analyse de la surface de l'acier au carbone XC38 par MEB et AFM confirme que ces inhibiteurs agissent en formant une couche protectrice sur la surface de l'acier.

-La comparaison entre l'efficacité inhibitrice de corrosion de 2-EHMAP et 3-EHMAP et celles de certaines molécules de phosphonates similaires étudiées antérieurement, montre que les inhibiteurs développés dans le travail actuel, sont plus efficaces que ceux de la littérature.

- L'influence de la structure moléculaire sur l'efficacité d'inhibition a été confirmée par des calculs de chimie quantique en utilisant des méthodes DFT. Les énergies des orbitales moléculaires les plus occupées et les moins occupées, E_{HOMO} , E_{LUMO} , le gap énergétique E_{gap} , le moment dipolaire (μ), le nombre d'électrons transférés probables (N) et l'électronégativité absolue (χ) de 2-EHMAP et 3-EHMAP montrent tous que l'efficacité d'inhibition des deux molécules suit l'ordre: 2-EHMAP > 3-EHMAP.

-Les régions du potentiel électrostatique moléculaire calculées, montrent que les principaux centres d'adsorption sont les atomes d'oxygène, d'azote et de phosphore

- La simulation de dynamique moléculaire SDM, a montré que les molécules inhibitrices 2-EHMAP et 3-EHMAP, sont adsorbées sur la surface de Fe (110) avec une position presque parallèle au plan de la surface métallique, ce qui confirme des fortes interactions entre les molécules d'inhibiteurs et les atomes du fer et par conséquent leur efficacité inhibitrice élevée.

- Les résultats de calcul quantique DFT et de la simulation de dynamique moléculaire SDM sont en très bon accord avec les résultats expérimentaux exposés dans ce travail.

PERSPECTIVES

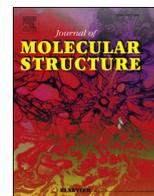
Nous pouvons envisager les perspectives suivantes :

-Elaboration de nouveaux composés -aminophosphonates appartenant à cette catégorie d'inhibiteurs mixtes

-Utilisation des molécules synthétisées en tant qu'agents chélatants dans la préparation des complexes de 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 d'autres milieux.

-L'étude des propriétés biologiques des composés synthétisés, notamment l'évaluation de leurs activités antioxydantes et antibactériennes.



Synthesis, spectral properties and corrosion inhibition efficiency of new ethyl hydrogen [(methoxyphenyl) (methylamino) methyl] phosphonate derivatives: Experimental and theoretical investigation

Meriem Djenane ^a, Salah Chafaa ^{a, *}, Nadjib Chafai ^a, Rachida Kerkour ^{a, c}, Abdelkader Hellal ^{a, b}

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

^b Department of Science and Material, Faculty of Science and Technology, University Djilali Bounaama Khmis Miliana, Algeria

^c Département des Sciences et Techniques, Faculté de Science et Technologies, Center Universitaire Abdelhafid BOUSSOUF-Mila, BP 26, Mila, Algeria

ARTICLE INFO

Article history:

Received 27 April 2018

Received in revised form

24 July 2018

Accepted 25 July 2018

Available online 26 July 2018

Keywords:

Synthesis

α -aminophosphonates

Mild steel

Corrosion

Inhibition efficiency

DFT

ABSTRACT

Two new α -aminophosphonic acids, Ethyl hydrogen [(2-methoxyphenyl)(methylamino) methyl]phosphonate (**2-EHMAP**) and Ethyl hydrogen [(3-methoxyphenyl)(methylamino) methyl]phosphonate (**3-EHMAP**) were synthesized by the reaction between Methylamine, 2- or 3-Methoxybenzaldehyde and Diethylphosphite in THF solution with FeCl₃. The structures of the title compounds were determined by UV–Vis, FT-IR, ¹H, ¹³C, ³¹P NMR and MS spectra and confirmed by centesimal analysis. Their inhibition efficiency on the corrosion of mild steel in 1 M HCl and 0.5 M H₂SO₄ solutions was studied by weight loss, polarization curves and electrochemical impedance spectroscopy (EIS). The surface morphology of XC38 sample was studied by scanning electron microscopy (SEM) and Atomic Force Microscopy (AFM). The experimental results show that both molecules are mixed inhibitors and that their adsorptions on the surface of mild steel obey the Langmuir isotherm and that the **2-EHMAP** exhibit better inhibition efficiency. Quantum chemical calculations were performed by using DFT to study the influence of molecular structure on the inhibition efficiency; theoretical findings are in good accord with the experimental observations.

© 2018 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

The synthesis and preparation of new effective corrosion inhibitors are the most important solutions available to improve the economic viability of the industrial establishments and reduce the different factors of the pollution of the environment [1–4].

The organophosphorus compounds and their phosphonate derivatives in particular are among the best inhibitors used for the fight against corrosion [5–7] and protection of industrial units, especially oil installations [8,9]. These compounds derive their importance from their multiple functions, in fact the C–P bond makes flexible the phosphonic group which favors its behaviors as chelating agent able to form stable complexes with most metals [10,11], including complexes of lanthanides [12–14] and actinides

[15–17] widely used in the industry of medical imaging [18–20]. The high chelating affinity of phosphonates group, significantly broaden their fields of application to cover water treatment [21], environmental protection [22,23]. In addition, it has been confirmed that the –PO(OR)₂ group has an excellent pharmaceutical activity and he is actually implicated in the preparation of drugs for the fight against the deadly diseases as the various types of tumors and the AIDS [24–26].

We report in this paper the synthesise of two new phosphonate derivatives: Ethyl hydrogen[(2-methoxyphenyl)(methylamino) methyl]phosphonate (**2-EHMAP**) and Ethyl hydrogen [(3-methoxyphenyl)(methylamino)methyl]phosphonate (**3-EHMAP**), synthesized by the One-pot three component reaction of equimolar quantities of methylamine, diethylphosphite and 2- and 3-methoxybenz aldehyde in THF solution with FeCl₃ as a catalyst at reflux conditions. The chemical structure of the obtained molecules was determined by IR, NMR (¹H, ¹³C, ³¹P), Mass spectroscopy and Microanalysis.

* Corresponding author.

E-mail addresses: schafaa@univ-setif.dz, Chafaa_s@yahoo.fr (S. Chafaa).

The corrosion inhibition study of XC38 mild steel in acidic medium showed that both molecules are effective inhibitors and that **2-EHMAP** is better than **3-EHMAP**. Quantum chemical calculations were realized by using DFT to study the influence of molecular structure on the inhibition efficiency; theoretical findings are in good accord with the experimental observations.

2. Materials and methods

2.1. Reagents

Hydrochloric acid (37%), Sulfuric acid (95–97%), methylamine (>99.5%), Diethylphosphite ($\geq 99\%$), 2-methoxybenzaldehyde ($\geq 97\%$) and 3-methoxybenzaldehyde ($\geq 97\%$) were all purchased from Sigma-Aldrich. All reactants were utilized without any pretreatment for synthesis.

2.2. Specimens

Specimens and working electrode used in corrosion studies were prepared from XC38 steel having the following components (%wt): C (0.076), P (0.012), Si (0.026), Mn (0.192), Cr (0.050), Cu (0.135), Al (0.023), Ni (0.050), and Fe (remainder).

2.3. Synthesis of phosphonic acids compounds

An equimolar mixture of methylamine (8 mmol, 0.676 ml), diethylphosphite (8 mmol, 1.144 ml) and 2-methoxybenzaldehyde (8 mmol, 0.984 ml) or 3-methoxybenzaldehyde (8 mmol, 1.005 ml) in 8 ml of the FeCl_3 -THF solution (0.020 g in 10 ml of THF) were refluxed at 65°C for 24 h. The reaction were monitored by thin layer chromatography using Merck silica gel 60 F 254 plates and the revelations of chromatograms were accomplished by a UV Lampe 254 and 366 nm, the final mixtures were left cool at room temperature. The precipitates formed in both cases were filtered and rinsed several times with Ethylacetate to give a crystalline powder (Fig. 1). Bruker-400 NMR spectrometer, JASCO 4000 FTIR spectrometer, Jasco V-650 UV–Vis spectrometer and PE 2400 Analyzer were used to determine the structure of synthesized compounds.

2.4. Corrosion study

To study the corrosion behavior of **2-EHMAP** and **3-EHMAP**, we applied the Weight loss and two electrochemical methods, the DC-Tafel slope and AC-Electrochemical impedance spectroscopy (EIS), using a Voltalab electrochemical workstation (Voltalab 40, Radiometer Analytical PGZ 301), controlled by the Voltmaster 4 software. The study was conducted in two aggressive medium, 1 M HCl and 0.5 M H_2SO_4 solution prepared by the dilution of HCl 37% and H_2SO_4 98% with bi-distilled water.

2.4.1. Weight loss measurements

The cylindrical specimens of $D = 3.7$ cm, $H = 0.6$ cm used for weight loss measurements were scraped consecutively with various grades of emery papers and washed with bi-distilled water then it is rinsed with acetone. After weighing it; the samples immersed for more than 24 h in the acidic solution (60 ml), then were removed, rinsed with bi-distilled water, washed with acetone, dried and weighed again.

2.4.2. Electrochemical measurements

The experiments are all carried out in a double-jacket electrochemical cell with a three-electrode cover consisting of a 0.2 cm^2 steel working electrode (WE) sample XC38, the counter-electrode (CE) of an area of 2 cm^2 and the saturated calomel electrode (SCE) as the reference electrode (RE).

The working electrode (WE) was prepared from cylindrical steel, it was mounted in Teflon, and so only its cross section (0.2 cm^2) was in contact with the aggressive solution. The contact section of this electrode had been abraded with various grades of emery paper (400, 800, 1000, 1200 and 2500) then it was rinsed with bi-distilled water and dried with acetone prior immersion in 25 ml of test solution without and with different concentrations of inhibitors. The working electrode was immersed in the electrolytic solution until a steady-state of the open-circuit was obtained.

The polarization curves were obtained with a scan rate of 0.5 mV/s in potential range varied from -250 mV to $+250\text{ mV}$ relative to the E_{ocp} .

The EIS measurements were effected beneath potentiostatic conditions in frequency ranges from 100 kHz to 10 MHz, with signal

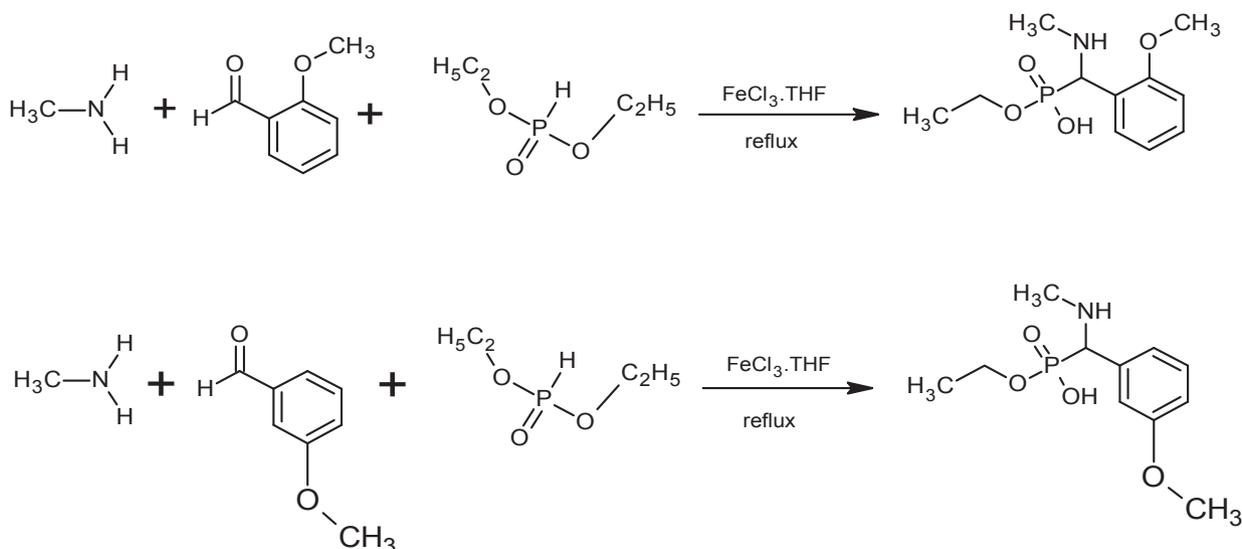


Fig. 1. The synthesis reaction of Ethyl hydrogen [(2-methoxyphenyl)(methylamino) methyl]phosphonate (**2-EHMAP**) and Ethyl hydrogen [(3-methoxyphenyl) (methylamino) methyl]phosphonate (**3-EHMAP**).

amplitude perturbation of 5 mV.

All experiments were affected after immersion for 30 min to establish a steady state open circuit potential (E_{ocp}) in 1 M HCl and 0.5 M H_2SO_4 solution without and with the inhibitor.

2.4.3. Quantum chemical study

Quantum computation methods are very useful in electrochemical studies and allow a rapid determination of the structure and behavior of corrosion inhibitors [27,28]. Complete geometrical optimization of the examined inhibitors in gas and aqueous phases were realized employing Density Functional Theory (DFT) with the Becke's three parameter exchange functional along with the Lee–Yang–Parr nonlocal correlation functional (B3LYP) with 6-31G(d, p) basis set implemented in Gaussian 09 program package [29–31]. We applied DFT to determine the theoretical parameters such as the energies of highest occupied and lowest unoccupied molecular orbital (E_{HOMO} and E_{LUMO}), energy gap (ΔE) and dipole moment (μ), ionization energy (I), electron affinity (A), absolute electronegativity (χ), absolute hardness (η), absolute softness (σ).

The energies of HOMO and LUMO orbitals of the inhibitor molecule are associated to the ionization potential (I) and the electron affinity (A) respectively, by the following relationships:

$$I = -E_{HOMO} \quad (1)$$

$$A = -E_{LUMO} \quad (2)$$

The absolute electronegativity (χ) and the absolute hardness (η) are calculated according to the relations (3 and 4) [32]:

$$\chi = \frac{I + A}{2} \quad (3)$$

$$\eta = \frac{I - A}{2} \quad (4)$$

whereas the inverse of the hardness called softness (σ) is calculated according to the relation (5) [33]:

$$\sigma = \frac{1}{\eta} \quad (5)$$

The parameters χ , η and σ play a very significant role in the theory of chemical reactivity. When two systems, such as the mild steel and the inhibitor, are brought jointly, electrons will flow from lower χ inhibitor to higher χ_{Fe} , until the chemical potentials become equal. The number of transferred electrons (ΔN) was also determined by employing the equation below [34]:

$$\Delta N = \frac{\chi_{Fe} - \chi_{inh}}{2(\eta_{Fe} + \eta_{inh})} \quad (6)$$

Where χ_{Fe} and χ_{inh} signify the absolute electronegativity of iron and inhibitor molecule, respectively, η_{Fe} and η_{inh} signify the absolute hardness of iron and the inhibitor molecule, respectively.

The theoretical values of $\chi_{Fe} = 7$ eV/mol and $\eta_{Fe} = 0$ eV/mol, are used in this study to compute the number of transferred electrons absolute [32]. The absolute electrophilicity parameter is given by Ref. [34]:

$$\omega = \frac{\mu^2}{2\eta} \quad (7)$$

According to the definition, this parameter evaluates the affinity of chemical species to take electrons. The more reactive nucleophile is described by a lower value of μ and ω ; while the more reactive electrophile is described by a higher value of μ , and ω . This new

reactivity parameter indicates the stabilization in energy when the system gets a supplementary electronic charge ΔN from the environment.

3. Results and discussions

3.1. Physicochemical and structural properties of synthesized molecules

3.1.1. Ethyl hydrogen [(2-methoxyphenyl)(methylamino)methyl] phosphonate (2-EHMAP)

White crystalline powder; Good solubility in (H_2O r. t.); melting point: 224 °C; **UV–Vis** (JASCO in. H_2O): $\lambda_{max1} = 313$ nm, $\lambda_{max2} = 343$ nm; **IR[ATR JASCO 4000 (FT/IR-4200) cm^{-1}]**: $\bar{\nu}_{C-H}$ (Alkan) = 2980 and 2869 cm^{-1} , $\bar{\nu}_{CH_2}$ at $\bar{\nu}_{C-H}$ (Alkan) = 2920 and 2858 cm^{-1} , $\bar{\nu}_{P-OH}$ at $\bar{\nu}_{P-OH}$ = 2515 cm^{-1} , $\bar{\nu}_{C=C}$ (Ar) = 1604 and 1487 cm^{-1} , $\bar{\nu}_{OH}$ at $\bar{\nu}_{OH(acid)}$ = 1348 and 1293 cm^{-1} , $\bar{\nu}_{P=O}$ at $\bar{\nu}_{P-O} = 1246$ cm^{-1} , $\bar{\nu}_{C-N}$ at = 1204, 1154 and 1138 cm^{-1} , $\bar{\nu}_{P-O-C}$ at $\bar{\nu}_{P-O-C} = 1085$, 1038 and 927 cm^{-1} and $\bar{\nu}_{P-C}$ at $\bar{\nu}_{P-O-C} = 757$ cm^{-1} ; **1H NMR (400 MHz, MeOD, TMS):** $\underline{CH_3}$ (t, 3H) at $\delta_{CH_2-CH_3}$ 1.16 ppm, $\underline{CH_3}$ (s, 3H) at δ_{NH-CH_3} 2.52 ppm, \underline{NH} (s, 1H) at $\delta_{CH-NH-CH_3}$ 3.33 ppm, $\underline{CH_2}$ (q, 2H) at $\delta_{O-CH_2-CH_3}$ 3.801 ppm, $\underline{CH_3}$ (s, 3H) at $\delta_{Ar-O-CH_3}$ 3.921 ppm, \underline{CH} (d, 1H) at δ_{P-CH} 4.7 ppm, \underline{OH} (s, 1H) at δ_{P-OH} 4.87 ppm, $\underline{Ar-CH}$ (m, 4H) at δ_{Ar-CH} 7–7.643 ppm; **^{13}C NMR (400 MHz, MeOD, and TMS):** $\delta_{O-CH_2-CH_3}$ 17.023 ppm, $\delta_{C-NH-CH_3}$ 33.32 ppm, δ_{Ar-C-P} 54.864 ppm, δ_{O-CH_3} 56.28 ppm, $\delta_{O-CH_2-CH_3}$ 62.48 ppm, $\delta_{CH=C}$ (Ar) 112.37 ppm, $\delta_{C-CH(Ar)}$ 112.90 ppm, $\delta_{C-CH(Ar)}$ 122.02 ppm, $\delta_{CH=C(Ar)}$ 130.97 ppm, $\delta_{C=C(Ar)}$ 131.53 ppm, δ_{Ar-C-O} CH_3 159.11 ppm; **^{31}P NMR (400 MHz, MeOD, TMS):** δ (ppm): δ_{C-P-O} (9.448 ppm); **ESI⁺/MS (m/z):** 260.10 ([M + H]⁺); **Elemental analysis (PE-2400 Analyzer) for $C_{11}H_{18}NO_4P$:** Found: C (51.05), H (6.82), and N (5.68); **calculated:** C (50.96); H (6.99) and N (5.40).

3.1.2. Ethyl hydrogen [(3-methoxyphenyl)(methylamino)methyl] phosphonate (3-EHMAP)

White crystalline powder; Good solubility in (H_2O r. t.); melting point: 252 °C; **UV–Vis** (JASCO in. H_2O): $\lambda_{max1} = 223$ nm, $\lambda_{max2} = 278$ nm; **IR[ATR JASCO 4000 (FT/IR-4200) cm^{-1}]**: $\bar{\nu}_{C-H}$ (Alkan) = 2970 and 2898 cm^{-1} , $\bar{\nu}_{CH_2}$ at $\bar{\nu}_{C-H}$ (Alkan) = 2943 and 2834 cm^{-1} , $\bar{\nu}_{P-OH}$ at $\bar{\nu}_{P-OH}$ = 2559 cm^{-1} , $\bar{\nu}_{C=C}$ (Ar) = 1599 and 1468 cm^{-1} , $\bar{\nu}_{OH}$ at $\bar{\nu}_{OH(acid)}$ = 1385 and 1296 cm^{-1} , $\bar{\nu}_{P=O}$ at $\bar{\nu}_{P-O} = 1235$ cm^{-1} , $\bar{\nu}_{C-N}$ at = 1206 and 1138 cm^{-1} , $\bar{\nu}_{P-O-C}$ at $\bar{\nu}_{P-O-C} = 1082$, 1038 and 946 cm^{-1} and $\bar{\nu}_{P-C}$ at $\bar{\nu}_{P-O-C} = 765$ cm^{-1} ; **1H NMR (400 MHz, MeOD, TMS):** $\underline{CH_3}$ (t, 3H) at $\delta_{CH_2-CH_3}$ 1.13 ppm, $\underline{CH_3}$ (s, 3H) at δ_{NH-CH_3} 2.51 ppm, \underline{NH} (s, 1H) at $\delta_{CH-NH-CH_3}$ 2.58 ppm, $\underline{CH_2}$ (q, 2H) at $\delta_{O-CH_2-CH_3}$ 3.80 ppm, $\underline{CH_3}$ (s, 3H) at $\delta_{Ar-O-CH_3}$ 3.79 ppm, \underline{CH} (d, 1H) at δ_{P-CH} 4.23 ppm, \underline{OH} (s, 1H) at δ_{P-OH} 4.71 ppm, $\underline{Ar-CH}$ (m, 4H) at δ_{Ar-CH} 6.99–7.38 ppm; **^{13}C NMR (400 MHz, MeOD, and TMS):** $\delta_{O-CH_2-CH_3}$ 15.91 ppm, $\delta_{C-NH-CH_3}$ 32.01 ppm, δ_{Ar-C-P} 60.27 ppm, δ_{O-CH_3} 61.25 ppm, $\delta_{O-CH_2-CH_3}$ 61.92 ppm, $\delta_{CH=C}$ (Ar) 114.20 ppm, $\delta_{C-CH(Ar)}$ 114.88 ppm, $\delta_{C-CH(Ar)}$ 121.44 ppm, $\delta_{CH=C(Ar)}$ 130.31 ppm, $\delta_{C=C}$ (Ar) 131.96 ppm, δ_{Ar-C-O} CH_3 162.90 ppm; **^{31}P NMR (400 MHz, MeOD, TMS):** (ppm): δ_{C-P-O} (9.95 ppm); **Elemental analysis (PE-2400 Analyzer) for $C_{11}H_{18}NO_4P$:** Found: C (51.11), H (6.83), N (5.65); **calculated:** C (50.96); H (6.99) and N (5.40).

The UV–Vis spectra (Fig. 2) reflect clear differences between the absorption bands of the reagents and those of the synthesized molecules. Both molecules are characterized by two main bands of $\lambda_{max1} = 313$ nm and $\lambda_{max2} = 343$ nm for **2-EHMAP** and $\lambda_{max1} = 223$ nm and $\lambda_{max2} = 278$ nm for **3-EHMAP**. The difference between absorption bands of synthesized molecules is a result of the position of the substituent $-OCH_3$ on the aromatic nucleus of Benzaldehyde.

On the characteristic IR spectra of **2-EHMAP** and **3-EHMAP**, we

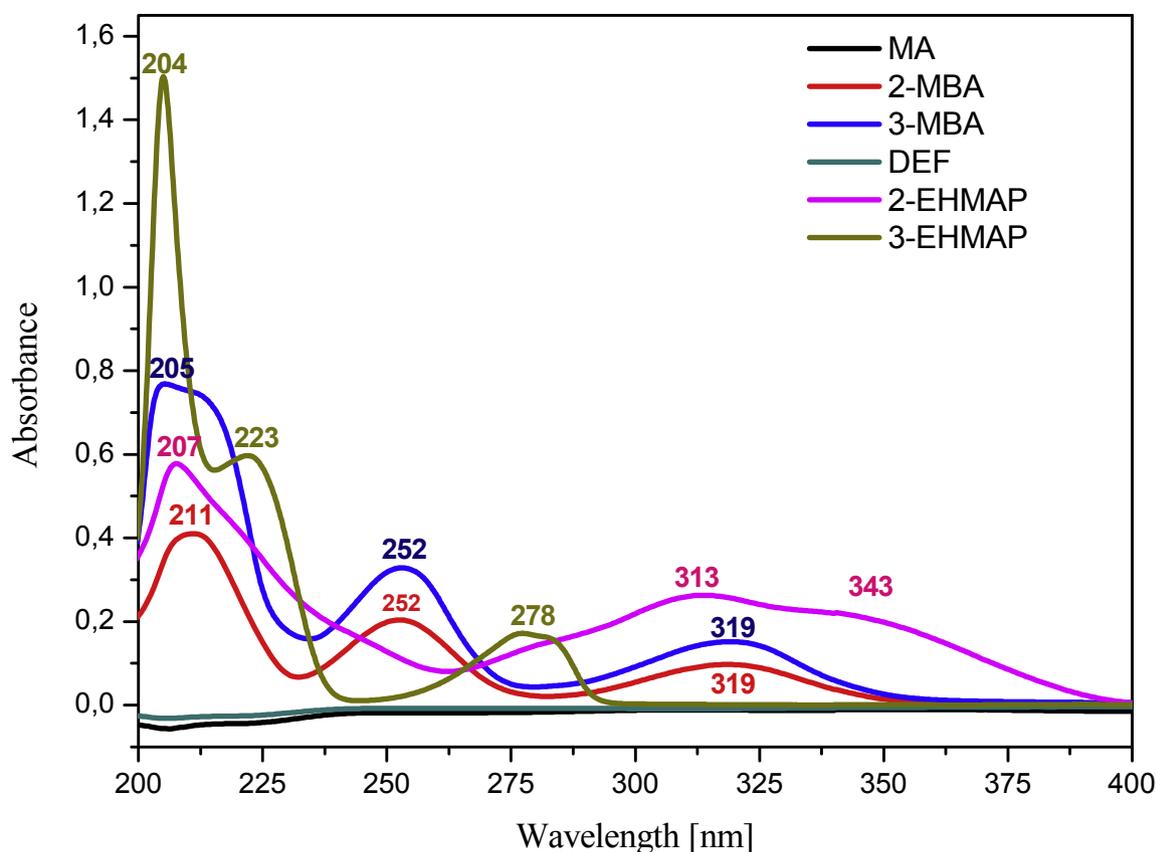


Fig. 2. Comparison between the characteristic UV–Vis spectra of reagents: Methyl amine (MA), 2- and 3-methoxybenzaldehyde (2MBA and 3MBA) and diethylphosphite (DEF) with the synthesized molecules 2-EHMAP and 3-EHMAP.

observe the replace of the primary amine -NH_2 imprint of Methylamine by the characteristic peak of the secondary amine -NH and the disappearance of the group C=O of Benzaldehyde. We observe also the existence of the characteristic peaks of functional groups C-N , C-P , P=O , P-OH , C=C and C-H aromatic and aliphatic (Fig. 3).

The chemical shift δ (ppm) and proton coupling results from the analysis ^1H NMR, ^{13}C NMR, ^{31}P NMR, the molecular weight determined by ESI $^+$ /MS (m/z) and the elemental analysis are all in excellent accord with the structure $\text{C}_{11}\text{H}_{18}\text{NO}_4\text{P}$ presented in (Fig. 1).

3.2. The corrosion efficiency of 2-EHMAP and 3-EHMAP compounds

3.2.1. Weight loss measurements

To investigate the reliance of the inhibitory efficiency on the structure, the concentration and the aggressive medium [35,36], we determined the corrosion rate A_{corr} ($\text{mg}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$), the coverage of surface area (θ) and the inhibition efficiency η_w (%) from the X38 mild steel weight loss measurements after 24 h immersion of the samples in the aggressive solutions without and with various concentrations of inhibitors at 25 °C. The values of A_{corr} , θ and η_w summarized in (Table 1) were determined utilizing the equations (8)–(10):

$$A = \frac{\Delta W}{St} = \frac{W1 - W2}{St} \quad (8)$$

$$\theta = \frac{A_{\text{corr}}^0 - A_{\text{corr}}}{A_{\text{corr}}^0} \quad (9)$$

$$\eta_w\% = \left[\frac{A_{\text{corr}}^0 - A_{\text{corr}}}{A_{\text{corr}}^0} \right] \times 100 \quad (10)$$

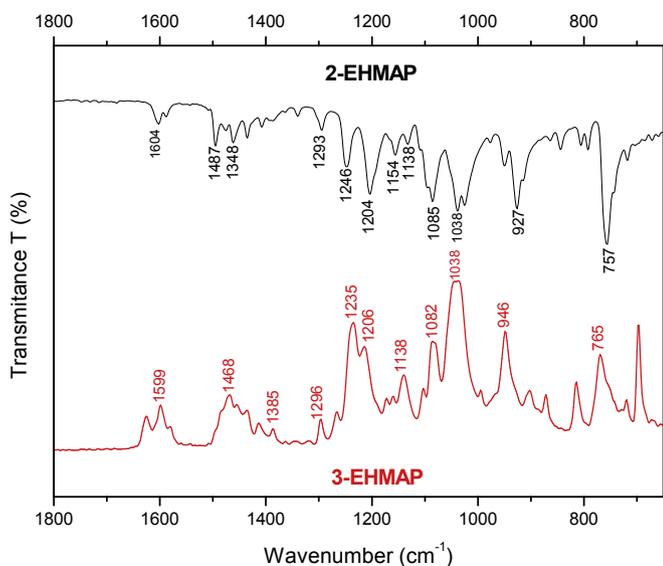


Fig. 3. The characteristic infrared spectra of the synthesized molecules 2-EHMAP and 3-EHMAP.

Table 1

Weight loss parameters of XC38 steel obtained after 24 h immersions in 1 M HCl and 0.5 M H₂SO₄ solutions without and with various concentrations of **2-EHMAP** and **3-EHMAP** inhibitors at 25 °C.

| Inhibitor | C (mol/l) | 1 M HCl | | | | 0.5 M H ₂ SO ₄ | | | |
|----------------|--------------------|---------|-------------------------|--------|--------------------|--------------------------------------|-------------------------|--------|--------------------|
| | | ΔW (g) | A (g/cm ² h) | θ | n _w (%) | ΔW (g) | A (g/cm ² h) | θ | n _w (%) |
| 2-EHMAP | Blank | 0.7975 | 0.0011675 | – | – | 0.8835 | 0.0012934 | – | – |
| | 10 ⁻⁵ | 0.304 | 0.0004450 | 0.6188 | 61.88 | 0.5569 | 0.0008153 | 0.3696 | 36.96 |
| | 5.10 ⁻⁵ | 0.3005 | 0.0004399 | 0.6231 | 62.31 | 0.3384 | 0.0004954 | 0.6179 | 61.79 |
| | 10 ⁻⁴ | 0.1986 | 0.0002904 | 0.7349 | 73.49 | 0.1807 | 0.0002645 | 0.7954 | 79.54 |
| | 5.10 ⁻⁴ | 0.1544 | 0.0002260 | 0.7857 | 78.57 | 0.1650 | 0.0002415 | 0.8132 | 81.32 |
| | 10 ⁻³ | 0.0741 | 0.0001085 | 0.9073 | 90.73 | 0.0960 | 0.0001405 | 0.8913 | 89.13 |
| 3-EHMAP | Blank | 0.5995 | 0.0009555 | – | – | 0.9098 | 0.0014500 | – | – |
| | 10 ⁻⁵ | 0.3338 | 0.0004517 | 0.5272 | 52.72 | 0.4930 | 0.0008223 | 0.4331 | 43.31 |
| | 5.10 ⁻⁵ | 0.2004 | 0.0003342 | 0.6502 | 65.02 | 0.4330 | 0.0006608 | 0.448 | 44.80 |
| | 10 ⁻⁴ | 0.1592 | 0.0002429 | 0.7457 | 74.57 | 0.3705 | 0.0005654 | 0.6103 | 61.03 |
| | 5.10 ⁻⁴ | 0.1253 | 0.0002090 | 0.7812 | 78.12 | 0.2489 | 0.0004354 | 0.6997 | 69.97 |
| | 10 ⁻³ | 0.1038 | 0.0001815 | 0.8100 | 81.00 | 0.2081 | 0.0003175 | 0.7810 | 78.10 |

where ΔW is the average weight loss (mg), W₁ and W₂ are the sample mass prior and after immersion in the acidic solution, respectively, S is the surface area of the specimen (cm²), t is the immersion time (h), A_{corr}⁰ and A_{corr} are a corrosion rates in absence and in existence of the inhibitor [37].

The examination of the Table 1 shows that the inhibition efficiency (η_w) and the surface coverage (θ) are proportional to the concentration of **2-EHMAP** and **3-EHMAP** while the corrosion rate diminishes with the augmentation of the concentration. Both inhibitors exhibits maximum inhibition efficiency at 10⁻³ M and room temperature, the inhibition efficiency of **2-EHMAP** is 90.73% and 89.13% in 1 M HCl and 0.5 M H₂SO₄ solutions respectively, than that of **3-EHMAP** is 81.00% in 1 M HCl and 78.10% in 0.5 M H₂SO₄, this indicates that both molecules represents a good inhibited ability and that **2-EHMAP** is more effective than **3-EHMAP**. This indicates that the inhibitor affect by adsorption on the iron surface [37]. We note that no significant change in the performance of the inhibitors observed at concentrations higher than 10⁻³ M.

3.2.2. Potentiodynamic tests

To better understand the kinetics of anodic and cathodic reactions, the polarization of XC38 mild steel was measured in 1 M HCl and 0.5 M H₂SO₄ solutions without and with various concentrations of **2-EHMAP** and **3-EHMAP** inhibitors. The polarization curves obtained are presented in Figs. 4 and 5. The corrosion potential E_{corr} (mV/SCE), the cathodic and anodic Tafel slopes b_c and b_a (mV/dec), the corrosion current density I_{corr} (mA.cm⁻²) and the inhibition efficiency η_p(%) are presented in Table 2. The percentages of inhibition efficiency η_p and surface coverage (θ) have been calculated according to equations (11) and (12) respectively:

$$\eta_p = \left(\frac{I_{corr} - I_{corr(inh)}}{I_{corr}} \right) \times 100 \quad (11)$$

$$\theta = \frac{(I_{corr} - I_{corr(inh)})}{I_{corr}} \quad (12)$$

I_{corr} and I_{corr(inh)} are the corrosion current densities without and with inhibitor, respectively [38].

It is clear from Figs. 4 and 5 that the presence of **2-EHMAP** and **3-EHMAP** decreases cathodic and anodic slopes and we can remark from Table 2 that the inhibition efficiency's increases, while the current densities decreases with the increasing inhibitor concentration in both acid solutions.

The displacement of E_{corr} (ΔE_{corr}) in the nonexistence and existence of the inhibitors, in both solutions, were less than 85 mV. Therefore, these inhibitors are defined as a mixed type inhibitor

[39]. It is also can be observed from Table 2 that the corrosion potential of inhibitors is in a negative direction in investigating mediums. These results indicate that **2-EHMAP** and **3-EHMAP** are a mixed type inhibitor with predominance of the cathodic effectiveness in HCl and H₂SO₄ mediums. The parallel cathodic Tafel curves in Figs. 4 and 5 show that the addition of **2-EHMAP** or **3-EHMAP** does not modify the hydrogen evolution mechanism and the hydrogen ions reduction on the mild steel surface takes place through a charge transfer mechanism [40].

3.2.3. Electrochemical impedance spectroscopy (EIS)

The electrochemical impedance spectroscopy (EIS) method was also applied to study the inhibitory efficiency of **2-EHMAP** and **3-EHMAP** on mild steel under the same conditions applied in the study of weight loss and the polarization curves without and with different inhibitor concentrations. The polarization resistance R_p (Ω cm²), double layer capacitance C_{dl} (μF.cm⁻²) and the inhibition effectiveness values η_z(%) are regrouped in Table 3.

The values of double layer capacitance were determined at maximum frequency which the imaginary component of the Nyquist plots is maximum and calculated using Eq. (13):

$$C_{dl} = \frac{1}{2\pi f_{max}} \times \frac{1}{R_p} \quad (13)$$

The inhibition efficiency η_z(%) was determined utilizing the polarization resistance Eq. (14):

$$\eta_z\% = \frac{R_p - R_p^0}{R_p} \times 100 \quad (14)$$

R_p⁰ and R_p are polarization resistances of solution without and with various concentrations.

The obtained results are presented in Figs. 6 and 7, we find that the diagrams of the studies inhibitors are semicircles, which correspond to a single charge transfer process during the dissolution affected by the presence of inhibitors **2-EHMAP** and **3-EHMAP** (Fig. 8). The circular shape deviations are often refer to various factors [41,42], the value of semicircle diameter is proportional to the amount of inhibitor in the aggressive medium. It is evident from these results that **2-EHMAP** and **3-EHMAP** inhibits the corrosion of XC38 steel in 1 M HCl and 0.5 M H₂SO₄ solutions at all the concentrations used, and the inhibition effectiveness augments as the concentration of the inhibitor increases. In both cases, the EIS results given in Table 3 show that the R_p value increases while those of C_{dl} decreases with increasing of inhibitor concentration.

The increase in R_p values can be associated to the protective film formed on metal/solution interface; while the decrease in C_{dl} values

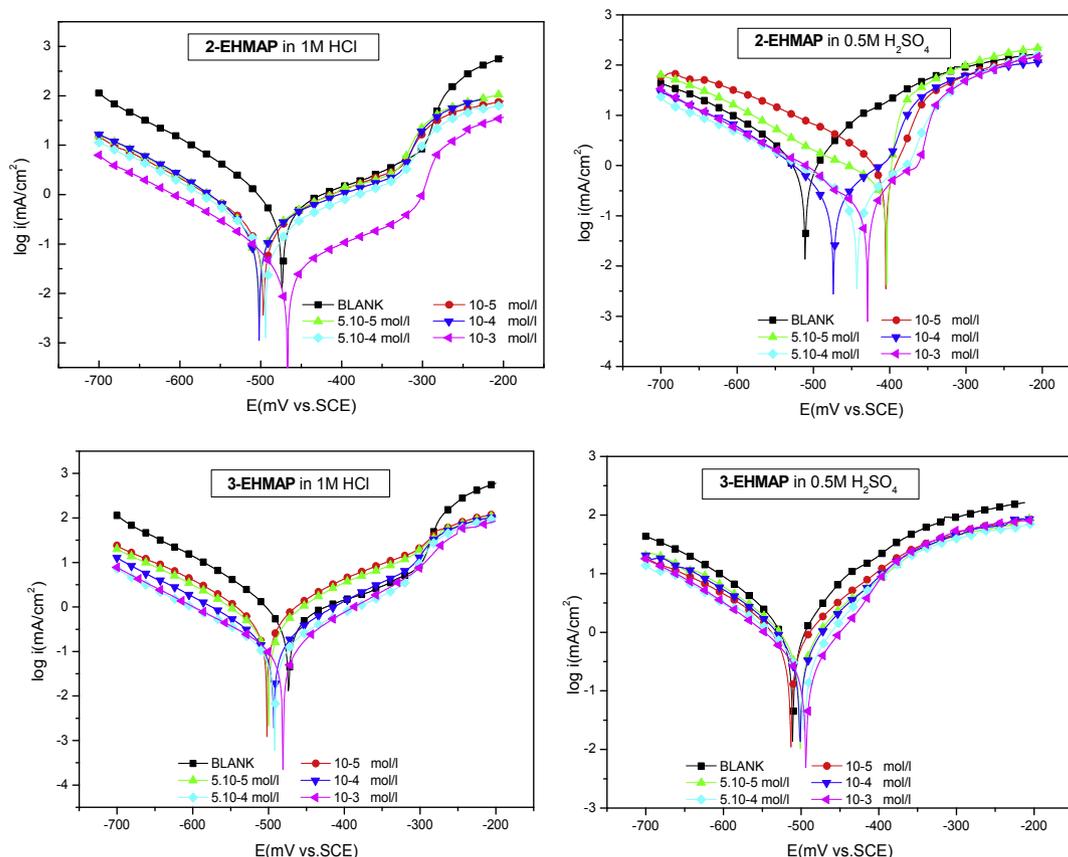


Fig. 4. Potentiodynamic polarization curves of XC38 mild steel in 1 M HCl and 0.5 M H₂SO₄ solutions without and with various concentrations of **2-EHMAP** and **3-EHMAP** inhibitors at 25 °C.

may be the result of decreases in local dielectric constant and/or an increase of electrical double layer thickness. In fact, the decrease of C_{dl} values can be caused by the gradual replacement of the water molecules by **2-EHMAP** or **3-EHMAP** molecules adsorbed on the surface of the mild steel [43]. This manner of change of R_p and C_{dl} also indicates that the **2-EHMAP** and **3-EHMAP** acts as primary interface inhibitors and the corrosion of XC38 mild steel under the open circuit conditions is governed by the charge transfer.

We conclude that the experimental results of the three methods used in this study are in very good agreement and the **2-EHMAP** is a very effective inhibitor in both mediums.

3.2.4. Adsorption isotherm

The type of adsorption (physical adsorption and chemisorptions) can provide important information about the interactions among the inhibitor and metal; the Langmuir adsorption isotherm is given by Eq. (15):

$$\frac{C_{inh}}{\theta} = \frac{1}{K_{ads}} + C_{inh} \quad (15)$$

Where C_{inh} is the inhibitor concentration in mol.l⁻¹, K_{ads} is the equilibrium constant of adsorption process and θ is the degree of coverage of a metal surface by inhibitor [44]. The plot of θ/C versus C is a straight line as shown in Fig. 9. The linear regression coefficients (R^2) are quite equal to 1, confirming that the adsorption of **2-EHMAP** and **3-EHMAP** inhibitors in both acids obeys Langmuir's adsorption isotherm. This model supposes that the surface implicates a fixed adsorption centers number and each center adsorbs one species. Adsorption equilibrium constant (K_{ads}) and free

adsorption energy ΔG_{ads} were calculated using Eq. (16):

$$\Delta G_{ads}^{\circ} = -2.303RT \log(55.5K_{ads}) \quad (16)$$

Where R (J.mol⁻¹.K⁻¹) is universal gas constant, T (K) is the temperature and 55.5 is the water molar concentration in (mol.l⁻¹).

The high value K_{ads} is representative of a strong adsorption of the inhibitors on mild steel surface in both acids mediums, the strong interaction of inhibitors with mild steel can be related to the existence of heteroatoms, such as N, O and P, and π -electrons in the inhibitor molecules [45].

The K_{ads} values calculated for the **2-EHMAP** inhibitor are 0.50943 10⁵ M⁻¹ in HCl and 0.51913 10⁵ M⁻¹ in H₂SO₄, while for the inhibitor **3-EHMAP** are 0.49106 10⁵ M⁻¹ in HCl and 0.24433 10⁵ M⁻¹ in H₂SO₄ (Table 4). This indicates that the adsorption of the **2-EHMAP** inhibitor on the surface of the mild steel is stronger than that of the **3-EHMAP** inhibitor in both acidic media.

The ΔG_{ads} values calculated for the **2-EHMAP** inhibitor are -36.810 kJ mol⁻¹ in HCl and -36.850 kJ mol⁻¹ in H₂SO₄, while for the inhibitor **3-EHMAP** are -36.712 kJ mol⁻¹ in HCl and -34.983 kJ mol⁻¹ in H₂SO₄ (Table 4). These values signify that the adsorption procedure of the studied inhibitors on mild steel surface may implicate both physical and chemical adsorption [46–48].

The physical adsorption occurs between the positive active centers on the metal surface and aromatic ring π -bonds, while the chemical adsorption is due to coordination bonds among the inhibitor molecules and d-orbitals of iron atoms on the steel surface through the electronic lone pair of N, O and P atoms [49].

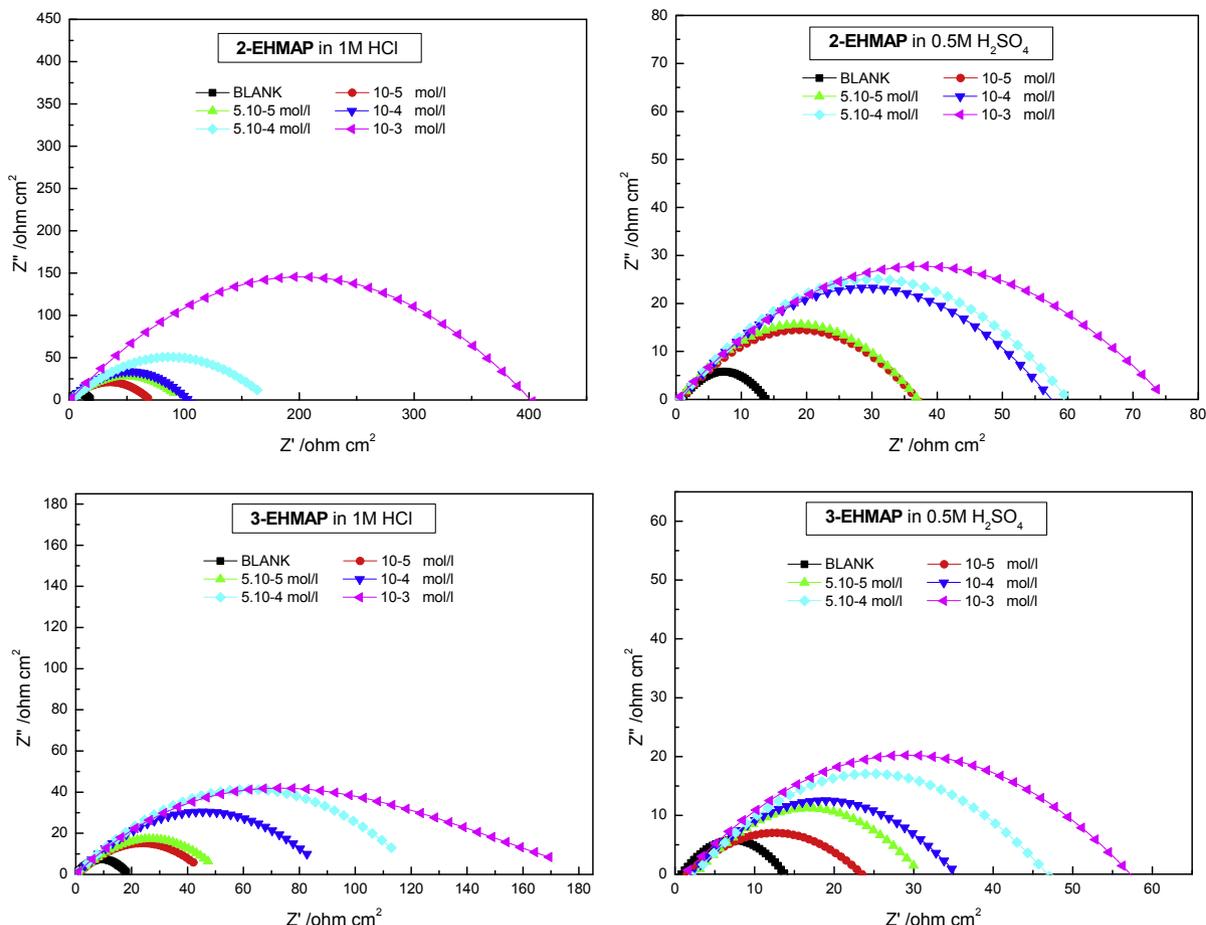


Fig. 5. Nyquist plots for XC 38 steel in 1 M HCl and 0.5 M H₂SO₄ solutions without and with various concentrations of **2-EHMAP** and **3-EHMAP** inhibitors at 25 °C.

Table 2

Potentiodynamic polarization parameters of XC38 steel in 1 M HCl and 0.5 M H₂SO₄ solutions in absence and presence of various concentrations of **2-EHMAP** and **3-EHMAP** inhibitors at 25 °C.

| Inhibitor | Medium | C (mol/l) | E _{corr} (mV/SCE) | b _a (mv/dec) | b _c (mv/dec) | I _{corr} (mA/cm ²) | θ | η _p (%) |
|----------------|--------------------------------------|--------------------|----------------------------|-------------------------|-------------------------|---|--------|--------------------|
| 2-EHMAP | 1 M HCl | Blank | -473.5 | 222.2 | -95.7 | 0.6949 | — | — |
| | | 10 ⁻⁵ | -496.6 | 116.7 | -98.9 | 0.2020 | 0.7093 | 70.93 |
| | | 5.10 ⁻⁵ | -503.7 | 127.4 | -83.6 | 0.2148 | 0.6908 | 69.08 |
| | | 10 ⁻⁴ | -441.6 | 104.5 | -93.3 | 0.1995 | 0.7129 | 71.29 |
| | | 5.10 ⁻⁴ | -424.5 | 82.4 | -163.0 | 0.066 | 0.9050 | 90.50 |
| | 0.5 M H ₂ SO ₄ | 10 ⁻³ | -467.1 | 189.1 | -101.8 | 0.047 | 0.9322 | 93.22 |
| | | Blank | -511.4 | 87.4 | -113.9 | 1.4 | — | — |
| | | 10 ⁻⁵ | -436.2 | 39.4 | -107.3 | 0.7120 | 0.4914 | 49.14 |
| | | 5.10 ⁻⁵ | -406.8 | 15.6 | -156.1 | 0.5001 | 0.6427 | 64.27 |
| | | 10 ⁻⁴ | -473.8 | -96.1 | 120.8 | 0.3042 | 0.7827 | 78.27 |
| 3-EHMAP | 1 M HCl | 5.10 ⁻⁴ | -442.7 | 96.5 | -114.5 | 0.2252 | 0.8391 | 83.91 |
| | | 10 ⁻³ | -429 | 44.5 | -128.8 | 0.1517 | 0.8916 | 89.16 |
| | | Blank | -473.5 | 222.2 | -95.7 | 0.6949 | — | — |
| | | 10 ⁻⁵ | -502.7 | 87.5 | -91.3 | 0.37 | 0.4675 | 46.75 |
| | | 5.10 ⁻⁵ | -500.6 | 81 | -92.1 | 0.28 | 0.5970 | 59.70 |
| | 0.5 M H ₂ SO ₄ | 10 ⁻⁴ | -493.9 | 96.7 | -100 | 0.15 | 0.7841 | 78.41 |
| | | 5.10 ⁻⁴ | -492.8 | 105 | -112.1 | 0.11 | 0.8417 | 84.17 |
| | | 10 ⁻³ | -482 | 79.6 | -103.6 | 0.08 | 0.8848 | 88.48 |
| | | Blank | -511.4 | 87.4 | -113.9 | 1.4 | — | — |
| | | 10 ⁻⁵ | -513.3 | 112.3 | 135.4 | 1.03 | 0.2642 | 26.42 |
| | 5.10 ⁻⁵ | -501.3 | 88.4 | -100.7 | 0.67 | 0.5214 | 52.14 | |
| | 10 ⁻⁴ | -501.5 | 87 | -97.7 | 0.58 | 0.5857 | 58.57 | |
| | 5.10 ⁻⁴ | -496 | 73.7 | -103.7 | 0.39 | 0.7214 | 72.14 | |
| | 10 ⁻³ | -493.7 | 66.8 | -100.6 | 0.29 | 0.7928 | 79.28 | |

3.2.5. Surface analysis

The influence of **2-EHMAP** inhibitor on the surface morphology

of XC38 steel sample was studied by Scanning Electron Microscope (SEM) while that of the inhibitor **3-EHMAP** has been studied by

Table 3
Electrochemical parameters of impedance for XC38 steel in 1 M HCl and 0.5 M H₂SO₄ solutions without and with various concentrations of **2-EHMAP** and **3-EHMAP** inhibitors at 25 °C.

| Inhibitor | Medium | C (mol/l) | R _s (Ω.cm ²) | C _{dl} (μF.cm ²) | R _p (Ω.cm ²) | θ | η _z (%) |
|----------------|--------------------------------------|--------------------|-------------------------------------|---------------------------------------|-------------------------------------|--------|--------------------|
| 2-EHMAP | 1 M HCl | Blank | 0.270 | 3826 | 22.99 | – | – |
| | | 10 ^{−5} | 1.266 | 645.7 | 61.61 | 0.6268 | 62.68 |
| | | 5.10 ^{−5} | 1.010 | 1765 | 80.78 | 0.7153 | 71.53 |
| | | 10 ^{−4} | 1.128 | 562.5 | 100.7 | 0.7687 | 76.87 |
| | | 5.10 ^{−4} | 3.499 | 1399 | 127.3 | 0.8194 | 81.94 |
| | | 10 ^{−3} | 3.282 | 368.1 | 387.3 | 0.9406 | 94.06 |
| | | Blank | 0.963 | 626.5 | 12.70 | – | – |
| | 0.5 M H ₂ SO ₄ | 10 ^{−5} | 1.123 | 2859 | 35.17 | 0.6388 | 63.88 |
| | | 5.10 ^{−5} | 0.7367 | 1899 | 37.53 | 0.6616 | 66.16 |
| | | 10 ^{−4} | 1.031 | 1415 | 50.37 | 0.7478 | 74.78 |
| | | 5.10 ^{−4} | 1.439 | 380 | 58.62 | 0.7761 | 77.61 |
| | | 10 ^{−3} | 0.798 | 1234 | 70.21 | 0.8191 | 81.91 |
| | | Blank | 0.270 | 3826 | 22.99 | – | – |
| | | 10 ^{−5} | 0.62 | 314.5 | 40.48 | 0.4320 | 43.20 |
| 3-EHMAP | 1 M HCl | 5.10 ^{−5} | 1.1 | 215.7 | 46.62 | 0.5068 | 50.68 |
| | | 10 ^{−4} | 1.01 | 246.2 | 81.42 | 0.7176 | 71.76 |
| | | 5.10 ^{−4} | 1.17 | 220.4 | 114.0 | 0.7983 | 79.83 |
| | | 10 ^{−3} | −0.62 | 583.9 | 172.2 | 0.8664 | 86.64 |
| | | Blank | 0.963 | 626.5 | 12.70 | – | – |
| | | 10 ^{−5} | 1.776 | 302.2 | 21.05 | 0.3966 | 39.66 |
| | | 5.10 ^{−5} | 2.84 | 361.1 | 27.85 | 0.5439 | 54.39 |
| | 0.5 M H ₂ SO ₄ | 10 ^{−4} | 2.39 | 157.1 | 32.00 | 0.6031 | 60.31 |
| | | 5.10 ^{−4} | 2.76 | 283.3 | 44.94 | 0.7174 | 71.74 |
| | | 10 ^{−3} | 1.89 | 96.66 | 52.02 | 0.7558 | 75.58 |

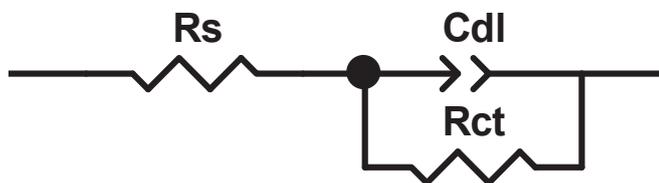


Fig. 6. Equivalent circuit of **2-EHMAP** and **3-EHMAP** inhibitors.

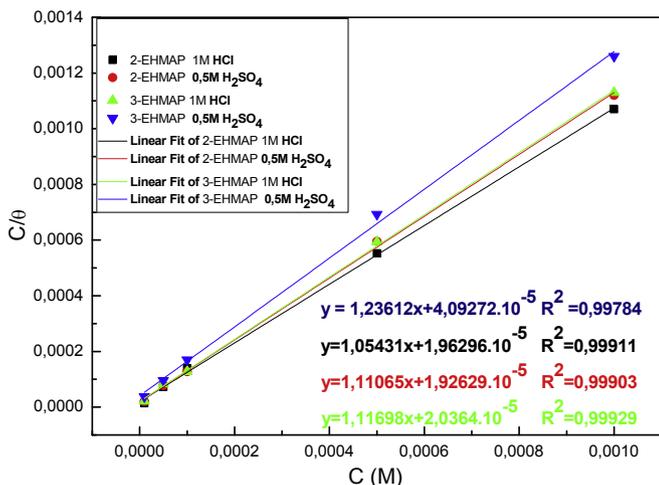


Fig. 7. Langmuir adsorption isotherm plot of **2-EHMAP** and **3-EHMAP** inhibitors on mild steel X38 in 1 M HCl and 0.5 M H₂SO₄ solutions.

Atomic Force Microscopy (AFM).

3.2.5.1. Scanning Electron Microscope (SEM). The SEM images obtained after immersion of XC38 steel sample for five days in acid solutions in the nonexistence and the existence of the **2-EHMAP** inhibitor (**Fig. 10**) were carried out by the JSM-7001F instrument.

The images of **Fig. 10 a** and **c**, show that the surface of the XC38

sample immersed in 1 M HCl and 0.5 M H₂SO₄ solutions in the absence of the **2-EHMAP** inhibitor appears to be strongly attacked by the acids, punctures and cracks observed in the images show that the metal was corroded and contained iron oxides. While the images of **Fig. 10 b** and **d**, obtained for the same solutions in the presence of 10^{−3} M of inhibitor **2-EHMAP** show a net decrease in roughness of the surface of XC38 mild steel. From these images, it appears that the surface of the steel does not seem to be affected by corrosion. This is explained by the adsorption of **2-EHMAP** forming a thin protective film on the metal surface which is responsible for the effective inhibition found for the **2-EHMAP** inhibitor and that this inhibitor according to the images of **Fig. 8 c** and **d**, is better efficiency in 1 M HCl.

To valorize the synthesized inhibitors, we compared their corrosion inhibitory efficiencies with those of some similar phosphonate molecules studied previously (**Table 5**). The information given in **Table 5**, show that the **2-EHMAP** and **3-EHMAP** inhibitors developed in the current work, are more effective than those of the literature, this can be explained by their structures rich in heteroatoms and aromatic nuclei but also carriers both acid and ester groups [50–52].

3.2.5.2. Atomic Force Microscopy (AFM). The Atomic Force Microscopy (AFM) was carried out using an Asylum Research MFP-3D Classic AFM system. The AFM images of XC38 mild steel were affected after immersion duration of 24 h in 1 M HCl and 0.5 M H₂SO₄ solutions in the nonexistence and the presence of 10^{−3} M of **3-EHMAP** inhibitor at 25 °C.

The results are presented in **Fig. 9**. The average roughness of XC38 steel sample in 1 M HCl solution without inhibitor (**Fig. 9 a**), were found as 147.551 nm. In presence of optimum concentration (10^{−3} M) of **3-EHMAP** (**Fig. 9 b**), the average roughness were reduced to 46.152 nm. The results obtained in the H₂SO₄ 0.5 M solution without the **3-EHMAP** inhibitor shows that the average roughness (**Fig. 9 c**), is 203.542 nm, while in the existence of optimum concentration (10^{−3} M) of **3-EHMAP** (**Fig. 9 d**), the average roughness were reduced to 111.976 nm.

The decrease in roughness in the existence of inhibitor is

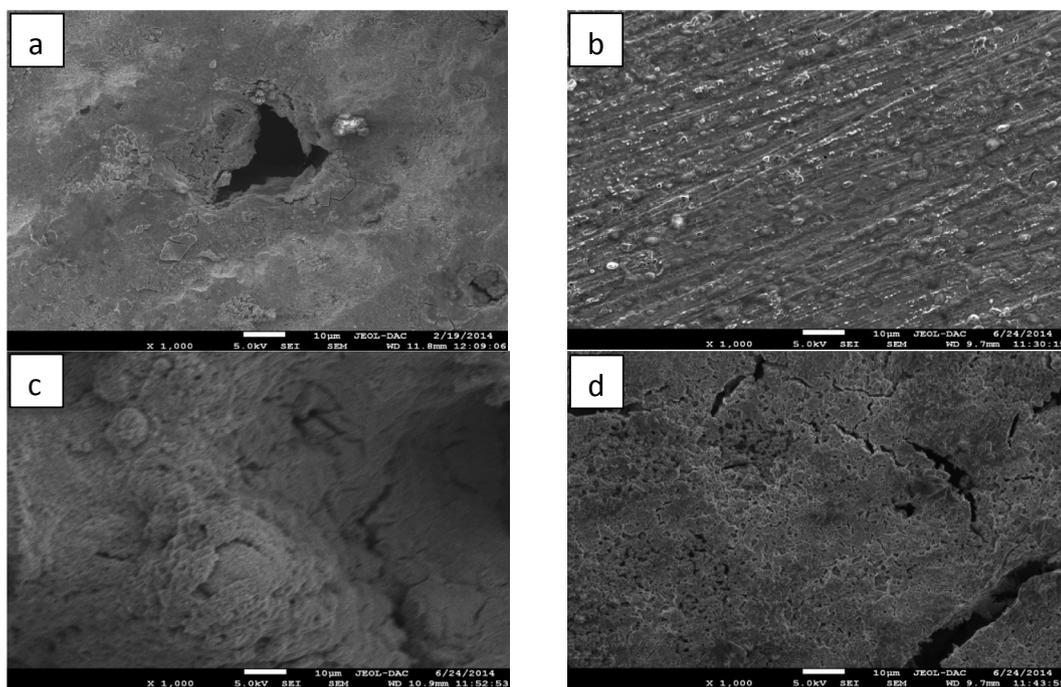


Fig. 8. SEM images of mild steel after five days of immersion in 1 M HCl (a, b) and 1M H_2SO_4 (c, d) solutions without and with **2-EHMAP** respectively, $C = 10^{-3}$ M.

associated to the adsorption of inhibitors at the surface of XC38 steel. In addition, the lower value of roughness in 1 M HCl solution than 0.5 M H_2SO_4 reveals that **3-EHMAP** protects the XC38 steel surface more efficiently in 1 M HCl solution.

3.3. Theoretical study of **2-EHMAP** and **3-EHMAP**

3.3.1. Quantum chemical study

In order to study the influence of molecular structure on the inhibition efficiency, quantum chemical calculations were realized by using DFT and all the calculations were carried out with the help of complete geometry optimization. Optimized structure of **2-EHMAP** and **3-EHMAP** are shown in Fig. 10.

To study the influence of molecular structure on the inhibition efficiency, we performed some quantum chemical calculations. The calculated parameters E_{HOMO} , E_{LUMO} , the energy gap ($\Delta E_{gap} = E_{LUMO} - E_{HOMO}$) and the dipole moment (μ) ... etc. of **2-EHMAP** and **3-EHMAP** in gas and aqueous phases are listed in Table 5.

The affinity towards the contribution of electron by a molecule is measured by the E_{HOMO} , the higher values of this parameter indicate better ability to give electrons, and an augmentation in the fixation of the inhibitor molecules on the metal which increases its inhibitory efficiency, while E_{LUMO} reflects the electrons receiving capability of the molecule.

The binding tendency between inhibitor and metal surface augments with the augment in energy of the HOMO and the diminution of the LUMO energy values. Frontier molecular orbital diagrams of **2-EHMAP** and **3-EHMAP** are represented in Fig. 11.

The results obtained by DFT on the B3LYP/6-31G (d, p) basis set method are shown in (Table 6). The Table 6 shows that the E_{HOMO} for studying compounds follows the order; **2-EHMAP** > **3-EHMAP** which implies that **2-EHMAP** has the highest tendency to donate electrons. The elevated value of E_{HOMO} (-3.42156 eV) of **2-EHMAP** is likely to indicate the tendency of this molecule to donate electrons to the appropriate acceptor molecules with a low energy and empty molecular orbitals. This trend can be used as a preliminary prediction that **2-EHMAP** will have the highest corrosion inhibitor

efficiency than the **3-EHMAP**.

Likewise, the LUMO energy on the other hand provides information on the region in the molecule that has the highest affinity to accept electrons (usually the unoccupied orbital of a metal in the case) from species that are electron rich. The LUMO energies are calculated to be -0.08653 eV for **2-EHMAP** and 0.11211 eV for **3-EHMAP**. The lower value of E_{LUMO} is the easier acceptances of electrons from metal surface [53]. Whereas, the low value of E_{LUMO} indicate the ability of **2-EHMAP** molecule to accept electrons. The ΔE_{gap} of the inhibitor molecules is an additional significant parameter, the lower values of ΔE_{gap} will mean good inhibition efficiency [54]. The ΔE_{gap} values of the two inhibitors (Table 5) increase in the order **2-EHMAP** < **3-EHMAP**, suggesting that **2-EHMAP** molecule has the strongest ability to form coordinate bonds to the unoccupied d-orbitals of metal by contribution and taking electrons.

The chemical reactivity of atoms and molecules can be determined by calculating of an important parameter which is the ionization energy (I). High ionization energy designates high stability and chemical inertness and small ionization energy specifies high reactivity of the atoms and molecules [55]. The low ionization energy ($I = 3.42156$ eV) of **2-EHMAP** indicates the high inhibition efficiency. This is in good agreement with the experimental observations.

Also, we calculated the number of probable transferred electrons (ΔN). The values of ΔN indicated inhibition activity produced from electrons contribution. According to Lukovit's study [54], the value of ΔN must be less than 3.6; this means the inhibition effectiveness of the inhibitor will increase with an augmentation in the electron donation ability of this inhibitor to the metallic surface. In this study, the two synthesized compounds will be expected to inhibit the XC38 mild steel corrosion through donations of electrons to the iron surface that will be the electron acceptor as indicated in Table 6. The molecule **2-EHMAP** has the highest ΔN values, and it has the greatest ability of offering electrons, while **3-EHMAP** probable to have the lowest inhibition efficiency.

The ability of a molecule to attract electrons towards itself in a

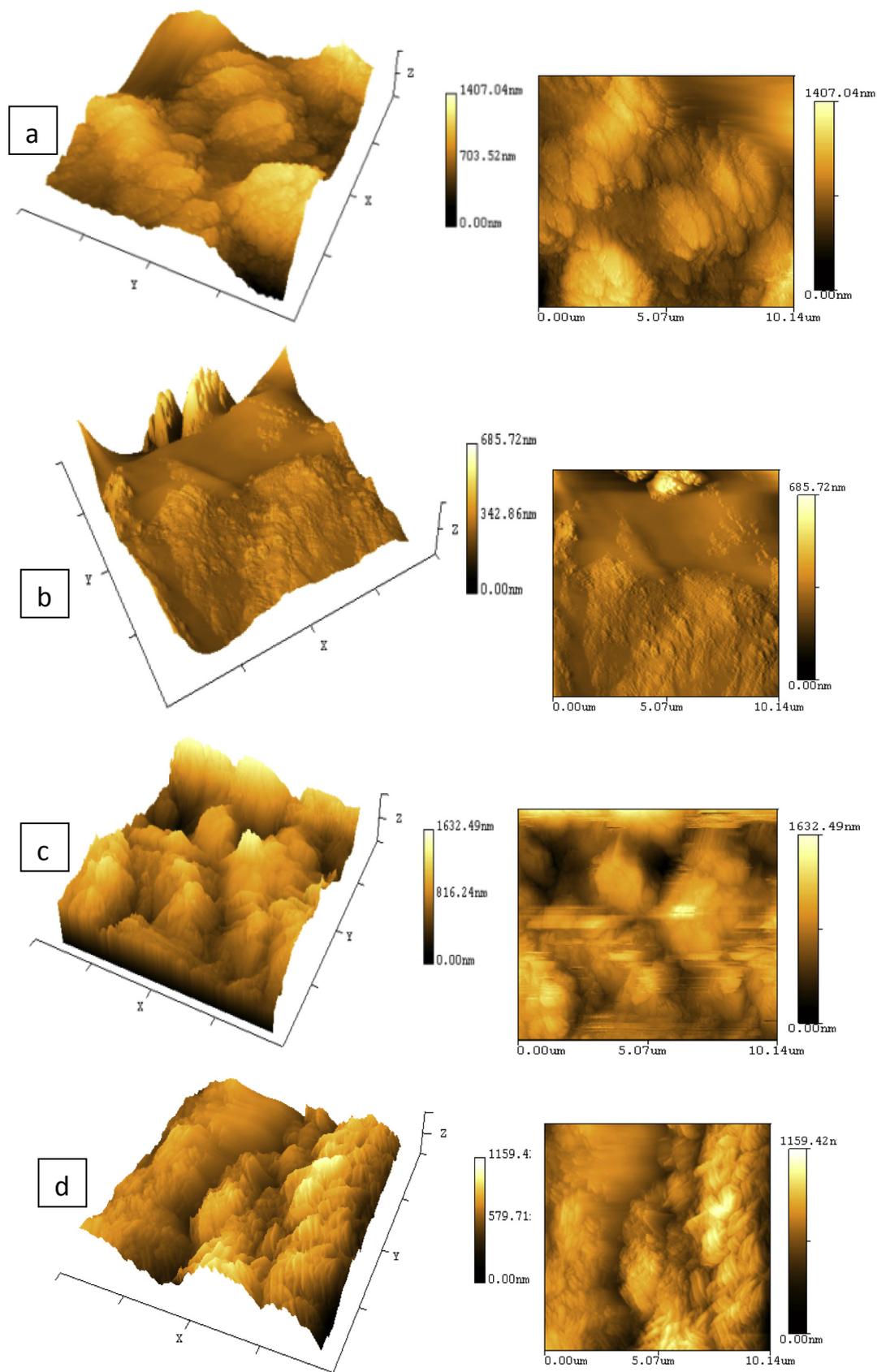
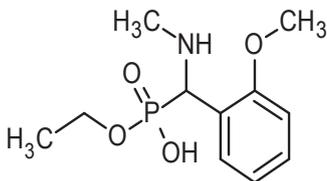
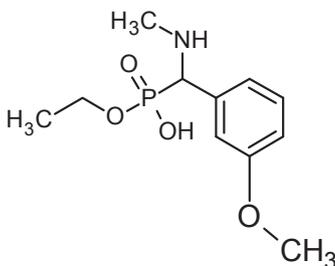
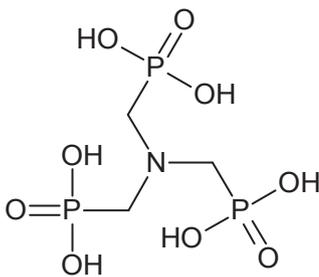
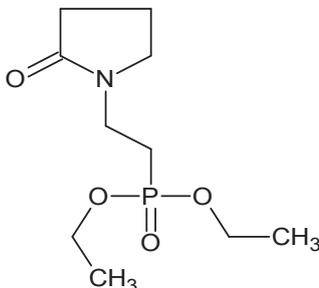
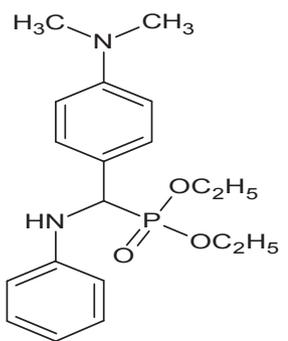


Fig. 9. AFM images of the mild steel surface after 24 h of immersion in 1 M HCl (a, b) and 1M H₂SO₄(c, d) solutions without and with 3-EHMAP respectively, C = 10⁻³ M.

Table 5
Comparison of the inhibitory efficiency of corrosion of a series of phosphonate derivatives studied at the same conditions.

| Efficiency at optimal concentration in acidic medium | | | |
|--|---|--|--|
| | Structure | 1 M HCl | 0.5M H ₂ SO ₄ |
| 2-EHMAP |  | E_P (%) = 93.22 E_R (%) = 94.06 | E_P (%) = 89.16 E_R (%) = 81.91 |
| 3-EHMAP |  | E_P (%) = 88.48 E_R (%) = 86.64 | E_P (%) = 79.28 E_R (%) = 75.58 |
| N. Labjar et al [50] |  | E_P (%) = 69.22 E_R (%) = 71.16 | |
| M. Bouklah et al [51] |  | | E_P (%) = 79.00 E_R (%) = 69.00 |
| K. Benbouguerra et al [52] |  | | E_P (%) = 86.26 E_R (%) = 83.65 |

highest (1.8853 Debye). Thus, there is a direct relationship between the inhibition efficiency and the dipole moment. The quantum parameters: η , σ , μ and ΔN resembled in the Table 6, show that the **2-EHMAP** molecule has the best corrosion inhibitory efficiency; this is in perfect agreement with the experimental results found.

The results of calculating Mullikan charges for **2-EHMAP** and **3-**

EHMAP are reported in Table 7. We can observe from Table 7 that the nitrogen, oxygen and carbon atoms of the inhibitor have negative charges (−0.49, −0.59, −0.58, −0.60, −0.57, −0.08, −0.09, −0.10 and −0.11, −0.22, −0.08 and −0.19) for N18, O11, O25, O26, O28, C1, C2, C3, C6, C12, C14 and C20 respectively. Thus, the adsorption of **2-**

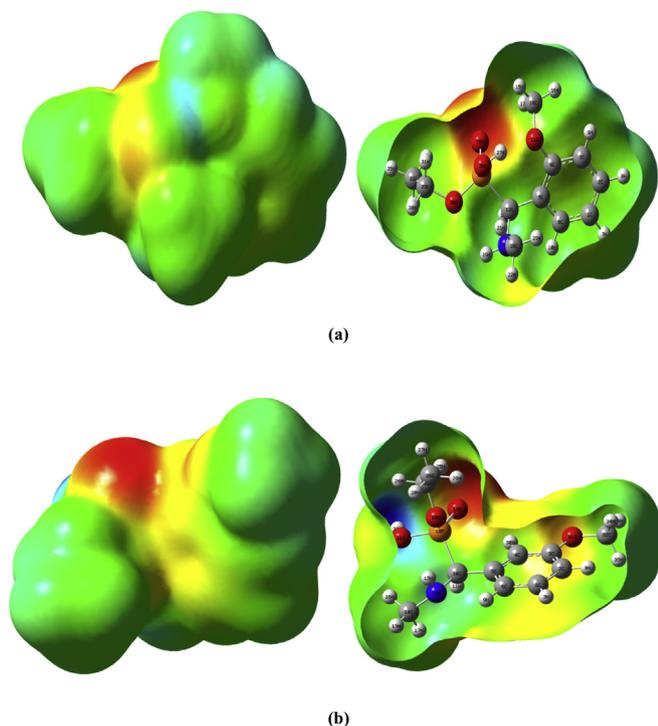


Fig. 11. Molecular electrostatic potential (MEP) of: (a) 2-EHMAP, (b) 3-EHMAP.

EHMAP molecules on XC38 can occur directly by the replacements of water molecules from metal surface.

The condensed Fukui model indices are employed to investigate the local reactive sites of the inhibitors molecules. Applying the finite difference approximations, we can deduce the condensed Fukui functions at each atomic site using the two following situations [59]:

For the nucleophilic attack

$$f^+ = q(N + 1) - q(N) \quad (17)$$

For the electrophilic attack:

$$f^- = q(N) - q(N - 1) \quad (18)$$

where $q(N + 1)$, $q(N)$, and $q(N - 1)$ are the Mullikan atomic charges for cation, neutral and anion, respectively. The values of dual descriptor Δf are calculated using the following equation [59]:

$$\Delta f = f^+ - f^- \quad (19)$$

For the studied inhibitors, these indices offer important information about atom which has a higher affinity to either accept or donate the electrons. The highest value of f^+ indicates the preferred site for the nucleophilic attack whereas the highest value of f^- indicates the favored site for the electrophilic attack. In addition, from the Δf value we can detect the both types of reactive sites simultaneously. Therefore, the nucleophilic attack is favorable when the site has the value of $\Delta f > 0$, while the electrophilic attack is favorable when the site has the value of $\Delta f < 0$. The obtained Fukui indices for the studied inhibitors are listed in Table 8, which are calculated from the Mullikan population analysis. We can be seen from the data presented in Table 8 that the nucleophilic attack sites in the studied molecules are the O11, O25 and C6 atoms, while the examination of the f^- values indicates that the preferred sites for the electrophilic attack in **2-EHMAP** and **3-EHMAP** are about C2, C3, C5, C6, C1, C4 and P18 atoms, respectively.

3.3.2. Molecular electrostatic potential

The parameter molecular electrostatic potential (MEP) was used for distinguishing active sites valid for electrophilic attacks, nucleophilic reactions and hydrogen-linked interactions [60,61]. To investigate reactive sites of electrophilic and nucleophilic attack of **2-EHMAP** and **3-EHMAP** molecule, MEP maps were calculated by the DFT/B3LYP method with 6–31G (d, p) basis set using the optimized geometry. The electrophilic reactivity presented by the negative (red and yellow) regions and the nucleophilic reactivity presented by the positive (green and blue) zones of MEP are illustrated in Fig. 11.

For both molecules, the negative regions localized on the nitrogen, oxygen and phosphorus atoms. However, maximum positive regions are localized on carbon and hydrogen atoms. This result indicates the region where the **2-EHMAP** and **3-EHMAP** inhibitors can interact with a covalently inter-molecular bond. It could be observed that nitrogen, oxygen and phosphorus atoms had a higher charge density. The zones of uppermost electron density are generally centers to which electrophiles attacked. This leads to conclude that the N, O and P atoms were the active centers, which had the strongest ability of bonding with metal surface.

4. Conclusion

In the present work, we have synthesized and studied the spectral properties of new derivatives of α -aminophosphonic acids: the Ethyl hydrogen [(2-methoxyphenyl)(methylamino) methyl] phosphonate (**2-EHMAP**) and the Ethyl hydrogen [(3-methoxyphenyl)(methylamino) methyl] phosphonate (**3-EHMAP**), then we studied their corrosion inhibition efficiency of XC38 mild steel.

Table 6

Calculated quantum chemical properties for **2-EHMAP** and **3-EHMAP** inhibitors in gas and aqueous phases.

| Quantum parameter | 2-EHMAP | | 3-EHMAP | |
|--------------------------------|-----------|---------------|-----------|---------------|
| | Gas phase | Aqueous phase | Gas phase | Aqueous phase |
| E_{LUMO} (eV) | -0.08653 | -0.27620 | 0.11211 | -0.23402 |
| E_{HOMO} (eV) | -3.42156 | -6.00039 | -5.67303 | -5.99494 |
| Energy gap: ΔE (eV) | 3.33503 | 5.91386 | 5.78514 | 5.76092 |
| Ionization Potential: I (eV) | 3.42156 | 6.00039 | 5.67303 | 5.99494 |
| Electron affinity: A (eV) | 0.08653 | 0.27620 | -0.11211 | 0.23402 |
| Global Hardness: η (eV) | 1.66752 | 2.86209 | 2.89257 | 2.88046 |
| Global Softness: σ (eV) | 0.59969 | 0.34939 | 0.34571 | 0.34716 |
| Dipole moment: μ (Debye) | 1.88530 | 2.9461 | 1.75250 | 2.4875 |
| Electronegativity: χ (eV) | 1.75405 | 3.13829 | 2.78045 | 3.11448 |
| ΔN | 1.57298 | 0.674629 | 0.72938 | 0.674461 |

Table 7
Mullikan atomics charges of the **2-EHMAP** and **3-EHMAP** molecules.

| 2-EHMAP | | 3-EHMAP | |
|---------|-----------------|---------|-----------------|
| atome | Mulliken Charge | atome | Mulliken Charge |
| C1 | -0.0810180 | C1 | -0.1044480 |
| C2 | -0.0939380 | C2 | -0.1310040 |
| C3 | -0.1018550 | C3 | 0.3394410 |
| C4 | 0.2994530 | C4 | -0.1490170 |
| C5 | 0.0912020 | C5 | 0.0687030 |
| C6 | -0.1094820 | C6 | -0.0975070 |
| H7 | 0.0893950 | H7 | 0.0804070 |
| H8 | 0.0912190 | H8 | 0.0793690 |
| H9 | 0.0933210 | H9 | 0.0885820 |
| H10 | 0.1047830 | C10 | -0.1660320 |
| O11 | -0.5922880 | H11 | 0.1423810 |
| C12 | -0.2228210 | N12 | -0.5166890 |
| H13 | 0.1483650 | H13 | 0.2581070 |
| C14 | -0.0818200 | C14 | -0.1758630 |
| H15 | 0.1223430 | H15 | 0.1078040 |
| H16 | 0.1041280 | H16 | 0.1136560 |
| H17 | 0.1580100 | H17 | 0.1121500 |
| N18 | -0.4962190 | P18 | 1.1148570 |
| H19 | 0.2566820 | O19 | -0.5690520 |
| C20 | -0.1900620 | O20 | -0.5526440 |
| H21 | 0.1144920 | O21 | -0.5834320 |
| H22 | 0.1065100 | H22 | 0.3407530 |
| H23 | 0.1175090 | C23 | 0.0530130 |
| P24 | 1.1654510 | H24 | 0.1139480 |
| O25 | -0.5838220 | H25 | 0.1351400 |
| O26 | -0.6033580 | C26 | -0.3356510 |
| H27 | 0.3493440 | H27 | 0.1102180 |
| O28 | -0.5746160 | H28 | 0.1195580 |
| C29 | 0.0473490 | H29 | 0.1314290 |
| H30 | 0.1108190 | H30 | 0.1239570 |
| H31 | 0.1253980 | O31 | -0.5162470 |
| C32 | -0.3310460 | C32 | -0.0756130 |
| H33 | 0.1526640 | H33 | 0.1224970 |
| H34 | 0.1125880 | H34 | 0.1089070 |
| H35 | 0.1013230 | H35 | 0.1083210 |

Table 8
The calculated Fukui indices of **2-EHMAP** and **3-EHMAP** inhibitors.

| 2-EHMAP | | | | 3-EHMAP | | | |
|---------|--------|--------|------------|---------|--------|--------|------------|
| Atom | f^- | f^+ | Δf | Atom | f | f^+ | Δf |
| C1 | 0.0043 | 0.0019 | -0.0024 | C1 | 0.0083 | 0.1176 | 0.1093 |
| C2 | 0.0162 | 0.2006 | 0.1844 | C2 | 0.0165 | 0.1551 | 0.1386 |
| C3 | 0.0284 | 0.1978 | 0.1694 | C3 | 0.025 | 0.0036 | -0.0214 |
| C4 | 0.0231 | 0.0042 | -0.0189 | C4 | 0.0192 | 0.1279 | 0.1087 |
| C5 | 0.0163 | 0.1916 | 0.1753 | C5 | 0.0042 | 0.1539 | 0.1497 |
| C6 | 0.0003 | 0.2189 | 0.2186 | C6 | 0.0377 | 0.0059 | -0.0318 |
| H8 | 0.0029 | 0.0001 | -0.0028 | H7 | 0.0001 | 0.0003 | 0.0002 |
| O11 | 0.385 | 0.0009 | -0.3841 | C10 | 0.0003 | 0.0293 | 0.029 |
| C12 | 0.0039 | 0.0041 | 0.0002 | H11 | 0.0006 | 0.0157 | 0.0151 |
| H14 | 0.0072 | 0.0024 | -0.0048 | N12 | 0.0058 | 0.004 | -0.0018 |
| H15 | 0.0053 | 0.0001 | -0.0052 | H13 | 0.0002 | 0.0009 | 0.0007 |
| C16 | 0.0087 | 0.0185 | 0.0098 | C14 | 0.0007 | 0.0063 | 0.0056 |
| H17 | 0.0007 | 0.0511 | 0.0504 | P18 | 0.0022 | 0.1307 | 0.1285 |
| N18 | 0.001 | 0.0234 | 0.0224 | O19 | 0.0012 | 0.0021 | 0.0009 |
| C20 | 0.003 | 0.0022 | -0.0008 | O20 | 0.0003 | 0.0216 | 0.0213 |
| H22 | 0.0007 | 0.0005 | -0.0002 | O21 | 0.0006 | 0.0455 | 0.0449 |
| P24 | 0.0797 | 0.0204 | -0.0593 | H22 | 0.0001 | 0.0178 | 0.0177 |
| O25 | 0.3391 | 0.0041 | -0.335 | O31 | 0.0504 | 0.0016 | -0.0488 |
| O26 | 0.0024 | 0.0035 | 0.0011 | C32 | 0.0012 | 0.0053 | 0.0041 |
| O27 | 0.064 | 0.0123 | -0.0517 | H33 | 0.0007 | 0.0023 | 0.0016 |
| H28 | 0.0016 | 0.0044 | 0.0028 | H34 | 0.0048 | 0.0028 | -0.002 |
| C29 | 0.0013 | 0.006 | 0.0047 | | | | |
| H31 | 0.0004 | 0.0001 | -0.0003 | | | | |
| C32 | 0.0007 | 0.0003 | -0.0004 | | | | |

The experimental results show that the synthesized molecules are able to effectively protect the XC38 mild steel from the corrosive

effect in aggressive media 1 M HCl and 0.5 M H₂SO₄ and that the inhibitory efficiency of the two molecules in HCl is better than that

found in H₂SO₄. This can be explicated by the difference between the nature of against anions Cl⁻ and S₂O₄²⁻.

In both media, the **2-EHMAP** inhibitor is more effective than **3-EHMAP**, due to the structural effect of the synthesized molecules, indeed the molecule **2-EHMAP** has the possibility to form hydrogen bonds, which increases apparently its ability to form bonds with iron and therefore a better protective layer than that formed by **3-EHMAP** inhibitor.

The influence of the molecular structure on the inhibition efficiency was confirmed by quantum chemical calculations employing DFT methods. The energies of highest occupied and lowest unoccupied molecular orbitals E_{HOMO} , E_{LUMO} , the energy gap ΔE_{gap} , the dipole moment (μ), the number of probable transferred electrons (ΔN) and the absolute electronegativity (χ) of **2-EHMAP** and **3-EHMAP** are all show that the inhibition efficiency of the two molecule follows the order; **2-EHMAP** > **3-EHMAP**. This result is in very good agreement with the experimental results exposed in this work.

References

- [1] J. Sun, P.C. Howlett, D.R. MacFarlane, J. Lin, M. Forsyth, Synthesis and physical property characterisation of phosphonium ionic liquids based on P(O)2(OR)2- and P(O)2(R)2- anions with potential application for corrosion mitigation of magnesium alloys, *Electrochim. Acta* 54 (2008) 254–260, <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2008.08.020>.
- [2] S. Borghei, C. Dehghanian, R. Yaghoubi, S. Yari, Synthesis, characterization and electrochemical performance of a new imidazoline derivative as an environmentally friendly corrosion and scale inhibitor, *Res. Chem. Intermed.* 42 (2016) 4551–4568, <https://doi.org/10.1007/s11164-015-2296-7>.
- [3] Z. Wang, Y. Gong, C. Jing, H. Huang, H. Li, S. Zhang, F. Gao, Synthesis of dibenzotriazole derivatives bearing alkylene linkers as corrosion inhibitors for copper in sodium chloride solution: a new thought for the design of organic inhibitors, *Corrosion Sci.* 113 (2016) 64–77, <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2016.10.005>.
- [4] E.E. Elemike, D.C. Onwudiwe, H.U. Nwankwo, E.C. Hosten, Synthesis, crystal structure, electrochemical and anti-corrosion studies of Schiff base derived from o-toluidine and o-chlorobenzaldehyde, *J. Mol. Struct.* 1136 (2017) 253–262, <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2017.01.085>.
- [5] H. Amar, J. Benzakour, A. Derja, D. Villemin, B. Moreau, T. Braisac, 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, <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2005.07.073>.
- [6] 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, [https://doi.org/10.1016/S0010-938X\(97\)00086-3](https://doi.org/10.1016/S0010-938X(97)00086-3).
- [7] S. Rajendran, B. Apparao, N. Palaniswamy, V. Periasamy, G. Karthikeyan, Corrosion inhibition by strainless complexes, *Corrosion Sci.* 43 (2001) 1345–1354, [https://doi.org/10.1016/S0010-938X\(00\)00143-8](https://doi.org/10.1016/S0010-938X(00)00143-8).
- [8] S. Ramesh, S. Rajeswari, Evaluation of inhibitors and biocide on the corrosion control of copper in neutral aqueous environment, *Corrosion Sci.* 47 (2005) 151–169, <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2004.05.013>.
- [9] K.D. Demadis, E. Barouda, R.G. Raptis, H. Zhao, Metal tetraphosphonate “wires” and their corrosion inhibiting passive films, *Inorg. Chem.* 48 (2009) 819–821, <https://doi.org/10.1021/ic802032y>.
- [10] C. Christine, M. Koubemba, S. Shakir, S. Clavier, L. Ehret-Sabatier, F. Saube, G. Orend, L.J. Charbonnière, Synthesis of an activated phosphonated bifunctional chelate with potential for PET imaging and radiotherapy, *Org. Biomol. Chem.* 10 (2012) 9183, <https://doi.org/10.1039/c2ob26452h>.
- [11] L. Diouri, O. Sallangos, W. van der Wal, F. Dutoy, J. Kolpa, O. Henry, The impact of sulphuric acid replacement by a phosphonate-based antiscalant on operational costs of seawater desalination, *Desalination Water Treat.* 51 (2013) 192–199, <https://doi.org/10.1080/19443994.2012.704717>.
- [12] S. Lis, G. Pawlicki, Spectroscopic studies of lanthanide(III) ion complexes with diethyl(phthalimidomethyl) phosphonate, *J. Lumin.* 130 (2010) 832–838, <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2009.12.009>.
- [13] J. Petrova, E.T.K. Haupt, S. Momchilova, Z. Zdravkova, Lanthanide complexes with phosphine oxide and phosphonate ligands, *Synth. React. Inorg. Met. Org. Chem.* 29 (1999) 1641–1654, <https://doi.org/10.1080/00945719909351725>.
- [14] H. Petržilová, J. Binka, L. Kuča, Extraction of americium, lanthanides and some fission product elements by bidentate phosphonates, *J. Radioanal. Chem.* 51 (1979) 107–117, <https://doi.org/10.1007/BF02519928>.
- [15] K.L. Nash, Actinide phosphonate complexes in aqueous solutions, *J. Alloy. Comp.* 213 (214) (1994) 300–304, [https://doi.org/10.1016/0925-8388\(94\)90919-9](https://doi.org/10.1016/0925-8388(94)90919-9).
- [16] D. Kotoldynska, Application of a new generation of complexing agents in removal of heavy metal ions from different wastes, *Environ. Sci. Pollut. Res.* 20 (2013) 5939–5949, <https://doi.org/10.1007/s11356-013-1576-2>.
- [17] J. Diwu, D.J. Grant, S. Wang, L. Gagliardi, T.E. Albrecht-Schmitt, Periodic trends in lanthanide and actinide phosphonates: discontinuity between plutonium and americium, *Inorg. Chem.* 51 (2012) 6906–6915, <https://doi.org/10.1021/ic300742p>.
- [18] S. Jurisson, D. Berning, W. Jia, D. Ma, Coordination compounds in nuclear medicine, *Chem. Rev.* 93 (1993) 1137–1156, <https://doi.org/10.1021/cr00019a013>.
- [19] T. Vitha, V. Kubíček, P. Hermann, L.V. Elst, R.N. Muller, Z.I. Kolar, H.T. Wolterbeek, W.A.P. Breeman, I. Lukeš, J.A. Peters, Lanthanide(III) complexes of bis(phosphonate) monoamide analogues of DOTA: bone-seeking agents for imaging and therapy, *J. Med. Chem.* 51 (2008) 677–683, <https://doi.org/10.1021/jm7012776>.
- [20] Z. Amghouz, J.R. García, S. García-Granda, A. Clearfield, J. Rodríguez Fernández, I. de Pedro, J.A. Blanco, Lanthanide phosphonates: synthesis, thermal stability and magnetic characterization, *J. Alloy. Comp.* 536 (2012) S499–S503, <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2011.12.029>.
- [21] B. Nowack, The behavior of phosphonates in wastewater treatment plants of Switzerland, *Water Res.* 32 (1998) 1271–1279, [https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(97\)00338-2](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(97)00338-2).
- [22] B. Nowack, A.T. Stone, The influence of metal ions on the adsorption of phosphonates onto goethite, *Environ. Sci. Technol.* 33 (1999) 3627–3633, <https://doi.org/10.1021/es990086o>.
- [23] J. Lewkowski, R. Karpowicz, M. Morawska, P. Rychter, D. Rogacz, K. Lewicka, P. Dobrzyński, Synthesis and ecotoxicological impact of ferrocene-derived amino-phosphonates using a battery of bioassays, *RSC Adv.* 7 (2017) 38399–38409, <https://doi.org/10.1039/C7RA06079C>.
- [24] F. De Marinis, W. Eberhardt, P.G. Harper, B.M. Sureda, K. Nackaerts, J.B. Soerensen, K. Syrgjos, J. Trédaniel, Bisphosphonate use in patients with lung cancer and bone metastases: recommendations of a European expert panel, *J. Thorac. Oncol.* 4 (2009) 1280–1288, <https://doi.org/10.1097/JTO.0b013e3181b68e5a>.
- [25] M.A. Lopez-Olivo, N.A. Shah, G. Pratt, J.M. Risser, E. Symanski, M.E. Suarez-Almazor, Bisphosphonates in the treatment of patients with lung cancer and metastatic bone disease: a systematic review and meta-analysis, *Support. Care Canc.* 20 (2012) 2985–2998, <https://doi.org/10.1007/s00520-012-1563-z>.
- [26] R. Bell, Efficacy of ibandronate in metastatic bone disease: review of clinical data, *Oncologist* 10 (2005) 8–13, <https://doi.org/10.1634/theoncologist.10-90001-8>.
- [27] J.M. Costa, J.M. Lluch, The use of quantum mechanics calculations for the study of corrosion inhibitors, *Corrosion Sci.* 24 (1984) 929–933, [https://doi.org/10.1016/0010-938X\(84\)90113-6](https://doi.org/10.1016/0010-938X(84)90113-6).
- [28] N. Khalil, Quantum chemical approach of corrosion inhibition, *Electrochim. Acta* 48 (2003) 2635–2640, [https://doi.org/10.1016/S0013-4686\(03\)00307-4](https://doi.org/10.1016/S0013-4686(03)00307-4).
- [29] R. Hasanov, M. Sadıkoğlu, S. Bilgiç, Electrochemical and quantum chemical studies of some Schiff bases on the corrosion of steel in H₂SO₄ solution, *Appl. Surf. Sci.* 253 (2007) 3913–3921, <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2006.08.025>.
- [30] G. Gece, The use of quantum chemical methods in corrosion inhibitor studies, *Corrosion Sci.* 50 (2008) 2981–2992, <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2008.08.043>.
- [31] G09 | Gaussian.com, (n.d.). <http://gaussian.com/glossary/g09/> (accessed March 28, 2018).
- [32] R.G. Pearson, Absolute electronegativity and hardness: application to inorganic chemistry, *Inorg. Chem.* 27 (1988) 734–740, <https://doi.org/10.1021/ic00277a030>.
- [33] R.G. Parr, R.G. Pearson, Absolute hardness: companion parameter to absolute electronegativity, *J. Am. Chem. Soc.* 105 (1983) 7512–7516, <https://doi.org/10.1021/ja00364a005>.
- [34] R.G. Parr, L. v. Szentpály, S. Liu, Electrophilicity index, *J. Am. Chem. Soc.* 121 (1999) 1922–1924, <https://doi.org/10.1021/ja983494x>.
- [35] A.A. Al-Amiry, F.A. Binti Kassim, A.A.H. Kadhum, A.B. Mohamad, Synthesis and characterization of a novel eco-friendly corrosion inhibition for mild steel in 1 M hydrochloric acid, *Sci. Rep.* 6 (2016), <https://doi.org/10.1038/srep19890>.
- [36] K.F. Al-Azawi, S.B. Al-Baghdadi, A.Z. Mohamed, A.A. Al-Amiry, T.K. Abed, S.A. Mohammed, A.A.H. Kadhum, A.B. Mohamad, Synthesis, inhibition effects and quantum chemical studies of a novel coumarin derivative on the corrosion of mild steel in a hydrochloric acid solution, *Chem. Cent. J.* 10 (2016), <https://doi.org/10.1186/s13065-016-0170-3>.
- [37] D.K. Yadav, M.A. Quraishi, B. Maiti, Inhibition effect of some benzylidenes on mild steel in 1M HCl: an experimental and theoretical correlation, *Corrosion Sci.* 55 (2012) 254–266, <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2011.10.030>.
- [38] M. Behpour, S.M. Ghoreishi, M. Salavati-Niasari, B. Ebrahimi, Evaluating two new synthesized S–N Schiff bases on the corrosion of copper in 15% hydrochloric acid, *Mater. Chem. Phys.* 107 (2008) 153–157, <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2007.06.068>.
- [39] G. Quartarone, L. Bonaldo, C. Tortato, Inhibitive action of indole-5-carboxylic acid towards corrosion of mild steel in deaerated 0.5M sulfuric acid solutions, *Appl. Surf. Sci.* 252 (2006) 8251–8257, <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2005.10.051>.
- [40] M. Behpour, S.M. Ghoreishi, N. Soltani, M. Salavati-Niasari, The inhibitive effect of some bis-N,S-bidentate Schiff bases on corrosion behaviour of 304 stainless steel in hydrochloric acid solution, *Corrosion Sci.* 51 (2009) 1073–1082, <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2009.02.011>.

- [41] J. Aljourani, K. Raeissi, M.A. Golzar, Benzimidazole and its derivatives as corrosion inhibitors for mild steel in 1M HCl solution, *Corrosion Sci.* 51 (2009) 1836–1843, <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2009.05.011>.
- [42] O. Benali, L. Larabi, M. Traisnel, L. Gengembre, Y. Harek, Electrochemical, theoretical and XPS studies of 2-mercapto-1-methylimidazole adsorption on carbon steel in 1M HClO₄, *Appl. Surf. Sci.* 253 (2007) 6130–6139, <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2007.01.075>.
- [43] C.M. Goulart, A. Esteves-Souza, C.A. Martinez-Huitle, C.J.F. Rodrigues, M.A.M. Maciel, A. Echevarria, Experimental and theoretical evaluation of semicarbazones and thiosemicarbazones as organic corrosion inhibitors, *Corrosion Sci.* 67 (2013) 281–291, <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2012.10.029>.
- [44] N.A. Negm, F.M. Ghuiba, S.M. Tawfik, Novel isoxazolium cationic Schiff base compounds as corrosion inhibitors for carbon steel in hydrochloric acid, *Corrosion Sci.* 53 (2011) 3566–3575, <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2011.06.029>.
- [45] I. Ahmad, R. Prasad, M.A. Quraishi, Experimental and quantum chemical characterization of the adsorption of some Schiff base compounds of phthaloyl thiocarbonylhydrazide on the mild steel in acid solutions, *Mater. Chem. Phys.* 124 (2010) 1155–1165, <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2010.08.051>.
- [46] X. Wang, H. Yang, F. Wang, An investigation of benzimidazole derivative as corrosion inhibitor for mild steel in different concentration HCl solutions, *Corrosion Sci.* 53 (2011) 113–121, <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2010.09.029>.
- [47] G. Avci, Inhibitor effect of N,N'-methylenediacylamide on corrosion behavior of mild steel in 0.5M HCl, *Mater. Chem. Phys.* 112 (2008) 234–238, <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2008.05.036>.
- [48] O. Abiola, N. Oforka, Adsorption of (4-amino-2-methyl-5-pyrimidinyl methylthio) acetic acid on mild steel from hydrochloric acid solution (HCl)—Part 1, *Mater. Chem. Phys.* 83 (2004) 315–322, <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2003.10.001>.
- [49] M.A. Hegazy, M.F. Zaky, Inhibition effect of novel nonionic surfactants on the corrosion of carbon steel in acidic medium, *Corrosion Sci.* 52 (2010) 1333–1341, <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2009.11.043>.
- [50] N. Labjar, M. Lebrini, F. Bentiss, N.-E. Chihib, S.E. Hajjaji, C. Jama, Corrosion inhibition of carbon steel and antibacterial properties of aminotris-(methylene phosphonic) acid, *Mater. Chem. Phys.* 119 (2010) 330–336, <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2009.09.006>.
- [51] M. Bouklah, O. Krim, M. Messali, B. Hammouti, A. Elidrisi, I. Warad, A pyrrolidine phosphonate derivative as corrosion inhibitor for steel in H₂SO₄ solution, *Der Pharma Chem.* 3 (5) (2011) 283–293.
- [52] K. Benbouguerra, S. Chafaa, N. Chafai, M. Mehri, O. Moumeni, A. Hellal, Synthesis, spectroscopic characterization and a comparative study of the corrosion inhibitive efficiency of an α -aminophosphonate and Schiff base derivatives: experimental and theoretical investigations, *J. Mol. Struct.* 1157 (2018) 165–176, <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2017.12.049>.
- [53] I.B. Obot, N.O. Obi-Egbedi, A.O. Eseola, Anticorrosion potential of 2-Mesityl-1H-imidazo[4,5-f][1,10]phenanthroline on mild steel in sulfuric acid solution: experimental and theoretical study, *Ind. Eng. Chem. Res.* 50 (2011) 2098–2110, <https://doi.org/10.1021/ie102034c>.
- [54] I. Lukovits, E. Kálmán, F. Zucchi, Corrosion inhibitors—correlation between electronic structure and efficiency, *Corrosion* 57 (2001) 3–8, <https://doi.org/10.5006/1.3290328>.
- [55] Y. Karzazi, M.E. Belghiti, F. El-Hajjaji, B. Hammouti, Density Functional Theory Modeling and Monte Carlo Simulation Assessment of N-substituted Quinoxaline Derivatives as Mild Steel Corrosion Inhibitors in Acidic Medium, 2016, p. 14.
- [56] 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, <https://doi.org/10.3390/ijms11062473>.
- [57] M. Müller, Quantum chemical modelling of soil sorption coefficients: multiple linear regression models, *Chemosphere* 35 (1997) 365–377, [https://doi.org/10.1016/S0045-6535\(97\)00162-8](https://doi.org/10.1016/S0045-6535(97)00162-8).
- [58] X. Li, S. Deng, H. Fu, T. Li, Adsorption and inhibition effect of 6-benzylaminopurine on cold rolled steel in 1.0M HCl, *Electrochim. Acta* 54 (2009) 4089–4098, <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2009.02.084>.
- [59] L. Guo, W. Dong, S. Zhang, Theoretical challenges in understanding the inhibition mechanism of copper corrosion in acid media in the presence of three triazole derivatives, *RSC Adv.* 4 (2014) 41956–41967, <https://doi.org/10.1039/C4RA04931D>.
- [60] E. Scrocco, J. Tomasi, Electronic molecular structure, reactivity and intermolecular forces: an heuristic interpretation by means of electrostatic molecular potentials, in: *Adv. Quantum Chem*, Elsevier, 1978, pp. 115–193, [https://doi.org/10.1016/S0065-3276\(08\)60236-1](https://doi.org/10.1016/S0065-3276(08)60236-1).
- [61] F.J. Luque, J.M. López, M. Orozco, Perspective on “Electrostatic interactions of a solute with a continuum. A direct utilization of ab initio molecular potentials for the prevision of solvent effects,” in: C.J. Cramer, D.G. Truhlar (Eds.), *Theor. Chem. Acc*, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 2000, pp. 343–345, https://doi.org/10.1007/978-3-662-10421-7_56.

:

صنعنا مخبرياً، ين جديدين ينتميان إلى فئة مركبات - أمينوفوسفونود - طيف
 خصائصهما باستعما يافية: UV-Vis FT-IR ^1H , ^{13}C , ^{31}P MS RMN التحليل
 منحنيات HCl H₂SO₄ XC38 الحديد تنبيط المركبين
 (SEM) مجهر عينة XC38 مورفولوجيا الكهروكيميائية. قعطيات
 زيادة تركيزها، يتم كفاءتها هي والقوة الذرية المجهرية (AFM).
 3-EHMAP. 2-EHMAP. يزوتارم لونغمير. عينة XC38
 أيضا تأثير التركيب الجزيئي على كفاءة التثبيط؛، أيضاً باستخدام نظرية الكثافة الوظيفية DFT
 الديناميكية الجزيئية التفاعلات بين هذه المثبطات وسطح الحديد (110) Fe
 فوكوي المختصرة لدراسة المواقع التفاعلية المحلية لجزيئات المانع.
 الكلمات المفتاحية: - أمينوفوسفونات الحديد تنبيط DFT SDM.

Abstract:

Tow new -aminophosphonic acids were synthesized and characterized by: UV-Vis, FT-IR, ^1H , ^{13}C , ^{31}P NMR and MS spectra and confirmed by centesimal analysis. Their inhibition efficiency on the corrosion of mild steel in HCl and H₂SO₄ solutions was studied by weight loss, polarization curves and electrochemical impedance spectroscopy (EIS). The surface morphology of XC38 simple was studied by scanning electron microscopy (SEM) and Atomic Force Microscopy (AFM). The experimental results show that the both molecules are mixed inhibitors and that their adsorptions on the surface of the mild steel obey the Langmuir isotherm and that the 2-EHMAP exhibit better inhibition efficiency. Quantum chemical calculations were performed by using DFT to study the influence of molecular structure on the inhibition efficiency; theoretical findings are in good accord with the experimental observations. The interaction between inhibitor and Fe (110) surface are performed by molecular dynamic simulations. The condensed Fukui model indices are used to study the local reactive sites of the inhibitor molecules.

Keywords: *Synthesis, -aminophosphonates, Mild steel, Corrosion, Inhibition efficiency, DFT, MDS.*

Résumé:

Deux nouveaux acides -aminophosphoniques mixtes ont été synthétisés et caractérisés par: UV-Vis, FT-IR, RMN ^1H , ^{13}C , ^{31}P , MS et analyse centésimale. Leurs efficacités inhibitrices de corrosion de l'acier au carbone XC38 en solutions agressifs d'acides HCl et H₂SO₄ ont été étudiées par perte de poids, courbes de polarisation et spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS). La morphologie de surface de l'acier XC38 a été étudiée par microscopie électronique à balayage (MEB) et microscopie à force atomique (AFM). Les résultats expérimentaux montrent que les deux molécules sont des inhibiteurs mixtes et que leurs adsorptions à la surface de l'acier au carbone obéissent à l'isotherme de Langmuir et que l'inhibiteur 2-EHMAP est plus efficace que le 3-EHMAP. Les calculs de la chimie quantique ont été effectués en utilisant la DFT pour étudier l'influence de la structure moléculaire sur l'efficacité de l'inhibition; les résultats théoriques sont en bon accord avec les observations expérimentales. Les interactions entre l'inhibiteur et la surface de Fe (110) sont réalisées par des simulations de dynamique moléculaire. Les indices du modèle de Fukui condensés sont utilisés pour étudier les sites réactifs locaux des molécules d'inhibiteurs.

Mots-clés: *Synthèse; -aminophosphonates, Acier XC38, Corrosion, Efficacité inhibitrice, DFT, SDM.*