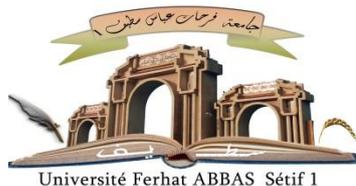


الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

République Algérienne Démocratique et Populaire

Ministère de L'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique



UNIVERSITÉ FERHAT ABBAS - SETIF1

FACULTÉ DE TECHNOLOGIE

THESE

Présentée au Département de Génie des procédés

Pour l'obtention du diplôme de

DOCTORAT EN SCIENCES

Option: GENIE CHIMIQUE

Par

M^{elle} MOUMENI Ouahiba

THÈME

**SYNTHESE D'UNE SERIE D'INHIBITEURS DERIVES DE DIETHYLE
(PHENYLAMINO) METHYLE) PHOSPHONATES: ÉTUDE EXPERIMENTALE
ET THEORIQUE DE L'EFFICACITE INHIBITRICE DE CORROSION
EN MILIEU ACIDE.**

Soutenue le : 24/12/2020 devant le Jury:

Tahar DOUADI	Professeur	U. F.A. Sétif-1	Président
Nadjib CHAFAI	MCA	U. F.A. Sétif-1	Directeur de thèse
Yacine BENGUERBA	Professeur	U. F.A. Sétif-1	Examinateur
Fadila LOUAFI	Professeur	U.M.B. Constantine-1	Examinatrice
Hassina HARKET	Professeur	U.H.L. Batna-2	Examinatrice
Nabil MESSIKH	MCA	U. 20 Aout 1955 Skikda	Examinateur
Salah CHAFAA	Professeur	U. F.A. Sétif-1	Invité

Dédicace

Je dédie ce travail aux deux êtres les plus chers au monde

Maman,

Toutes les pages du monde ne suffiraient pas pour te témoigner ma gratitude, je ne te remercierais jamais assez. Ce travail est également le tien, le fruit de tes sacrifices. Un énorme merci pour ton soutien, ton écoute, tes encouragements et ton amour...

Papa,

À la mémoire de Mon héros je te l'ai toujours dit ! Tu trouveras ici le témoignage de toute ma gratitude à ton égard, pour ton amour et ton soutien. Ce travail t'est dédié car c'est également le tien, je ne te remercierais jamais assez...

A mes frères et mes sœurs ainsi que toutes ma Famille.....

Wahiba.

Remerciements

Ce travail a été réalisé au Laboratoire d'Electrochimie des Matériaux Moléculaire et Complexes (LEMMC) sous la responsabilité du Dr. CHAFAI Nadjib.

Je tiens à exprimer toute ma reconnaissance à mon directeur de thèse, Pr. Salah CHAFAA. Je le remercie de m'avoir encadré, orienté, aidé, conseillé et tout en me laissant une grande liberté et en me faisant l'honneur de me déléguer plusieurs responsabilités dont j'espère avoir été à la hauteur.

Je suis très honoré à remercier de la présence à mon jury de thèse et je tiens à remercier :

Monsieur Pr. Tahar Douadi, professeur à l'université Ferhat ABBAS Sétif-1, pour avoir accepté d'évaluer mon travail et de présider le jury de ma thèse.

Monsieur Pr. Yacine BENGUERRBA Professeur à l'université de Sétif-1, pour l'honneur qu'il m'a fait en acceptant d'être membre de mon jury de thèse. Je tiens à l'assurer de ma profonde reconnaissance pour l'intérêt qu'il porte à ce travail.

Mme Pr. Hassina HARKAT, professeur à l'université Hadj LAKHDER Batna-2 et Mme Pr. Fadila LOUAFI, professeur à l'université Constantine-1 qui ont acceptées d'être aussi les rapporteurs de cette thèse, et je les en remercie, de même que pour leur participation au Jury. Ils ont également contribué par leurs nombreuses remarques et suggestions à améliorer la qualité de cette thèse, et je leur ensuite très reconnaissant.

J'exprime toute ma gratitude à Mr. Dr. Nabil MESSIKH, maître de conférences classe A à l'université 20 Aout 1955 Skikda, qui a accepté de participer à l'examination et l'enrichissement des travaux de cette thèse.

Mes vifs remerciements à Mr. Dr. Chafai Nadjib, pour ses précieux conseils.

Je tiens à témoigner toute ma reconnaissance aux personnes suivantes, pour leurs aides dans la réalisation de cette thèse : Surtout, M^{me} Rechidi Souad, M^{me} Boudejmaa Fouzia, Dr Kerkour Rachida, Dr. Mahri Mouna, Dr. Benbougerra Khalissa, Dr. Chafai Nadjib, Dr. Oukssel Louiza et tous les membres du laboratoire LEMMC.

J'adresse mes remerciements particuliers du fond du cœur à Mr *Yacine*, pour son encouragement pour finaliser ce travail.

Enfin, ces remerciements ne seraient pas complets sans mentionner ma famille: Ma mère, mon père, mes sœurs, mes frères, mes amies.

Ouahiba.

Table des matières

Sommaire	I
Liste des figures	IV
Liste des tableaux	VIII
Liste des abréviations	X
Introduction générale	01
I. Chapitre I	
I.1. Généralités sur le phosphore.	06
I.1.1. Energies de liaison.	06
I.1.2. Etats d'oxydation.	06
I.2. Définition des composés organophosphorés	07
I.3. Classes des composés organophosphorés	07
I.4. Formation de la liaison P-C	08
I.4.1. Différentes de la liaison P-C	08
I.5. Propriétés physico-chimiques	09
I.6. Type des organophosphorés.	09
I.6.1. Les phosphonates.	09
I.6.2. Synthèse des phosphonates.	10
I.6.3. Les α -aminophosphonates.	17
I.6.3.1. Définition.	17
I.6.3.2. Réaction de Kabachnik-Fields.	17
I.6.3.3. Conditions et catalyse.	20
I.7. Application des organophosphorés.	22
I.7.1. Dans la corrosion.	22
I.7.2. Dans l'agriculture.	24
I.7.3. Dans la pharmacologie.	25
I.8. Calcul quantique	25
I.8.1. Paramètres quantiques chimiques	26
I.8.1.1. Charges atomiques.	26
I.8.1.2. Énergies orbitales moléculaires.	26
I.8.1.3. La dureté globale (η) et la mollesse (σ)	27
I.8.1.4. Moment dipolaire (μ)	27
I.8.1.5. Energie.	27
I.8.2. La théorie de la fonctionnelle de densité (DFT)	28
I.9. Simulations de la dynamique moléculaire.	31
I.9.1. Application de la simulation dynamique dans la corrosion.	32
I.10. Conclusion.	39
II. Chapitre II	
II.1. Méthodologie de synthèse.	47
II.1.1. Produits chimiques et instrumentation.	47
II.1.1.1. Réactifs et solvants.	47
II.1.1.2. Solvants.	47
II.1.1.3. Produits et réactifs.	47
II.1.2. Instrumentation.	48
II.1.3. Méthode de synthèse des esters.	48
II.2. Méthodes de caractérisation.	49
II.2.1. Chromatographie sur couche mince.	49

II.2.2.	Rendements	50
II.2.3.	Aspect et couleur.	51
II.2.4.	Point de fusion.	52
II.3.	Identifications spectroscopiques.	52
II.3.1.	Analyse par Spectrophotométrie UV-Vis.	52
II.3.2.	Caractérisation par Spectroscopie infrarouge (FT-IR)	55
II.3.3.	Résonance magnétique nucléaire (RMN)	62
II.3.4.	Analyse élémentaire.	70
II.3.5.	Mécanisme réactionnel.	71
II.4.	Conclusion.	72

III. Chapitre III

III.1.	Introduction	74
III.2.	Matériaux et méthodes.	74
III.3.	Essais par immersion	74
III.3.1.	Principe et mode opératoire des tests gravimétriques	74
III.3.2.	Tests de l'effet de la concentration.	75
III.4.	Essais électrochimiques.	78
III.4.1.	Conditions opératoires et équations de calcul.	78
III.4.2.	Mesure de polarisation	79
III.4.3.	La spectroscopie d'impédance électrochimique	82
III.4.4.	L'isotherme d'adsorption	87
III.5.	Caractérisation de l'état de la surface.	90
III.5.1.	Analyse par microscopie électronique à balayage	90
III.5.2.	Analyse par Microscope à Force Atomique (AFM)	92
III.5.3.	Infrarouge du film formé.	94
III.7.	Conclusion.	96

IV. Chapitre IV

IV.1.	Introduction	99
IV.2.	Résultats des calculs théoriques	99
IV.2.1.	Calculs quantiques	99
IV.2.1.1.	Les structures géométriques optimisées	100
IV.2.1.2.	Les charges atomiques.	102
IV.2.1.3.	Les orbitales moléculaires frontières (HOMO et LUMO) et leurs énergies.	108
IV.2.1.4.	Le moment dipolaire (μ)	111
IV.2.1.5.	La dureté globale (η) et la mollesse (σ)	114
IV.2.1.6.	Autres paramètres quantiques: L'indice global d'électrophilicité (ω), l'électronégativité absolue (χ) et la fraction d'électrons transférés (ΔN)	115
IV.2.1.7.	Le potentiel électrostatique moléculaire (MEP)	118
IV.2.1.8.	La densité électronique totale	119
IV.2.2.	La simulations de la dynamique moléculaire	120
IV.2.2.1.	Conditions opératoires	120
IV.2.2.2.	Détermination des énergies pour les différentes surfaces avec les trois inhibiteurs	120
IV.2.2.3.	Mode d'adsorption des trois inhibiteurs pour le modèle: Inhibiteurs/Fe(110)	122
IV.2.2.4.	Les distances des liaisons	124
IV.2.2.5.	Distribution d'énergie totale	125
IV.2.2.6.	La densité d'adsorption.	126
IV.3.	Conclusion.	127

Conclusion générale. 132

LISTE DES FIGURES

Chapitre I

Figure I.1:	Nomenclature des composés organophosphorés tri substitués.....	07
Figure I.2:	Nomenclature des composés organophosphorés tétra substitués.....	08
Figure I.3:	Structure générale d'un (a) d'acide phosphonique et (b) phosphonate.....	09
Figure I.4:	Schéma réactionnel des réactions à multicomposés.....	10
Figure I.5:	Schéma réactionnel de Marcin Kalek.....	12
Figure I.6:	Synthèse de Gaston lavén.....	13
Figure I.7:	La synthèse des alcynylphosphonates selon Moglie.....	13
Figure I.8:	La synthèse de Dhokalt.....	14
Figure I.9:	Réaction de la synthèse des molécules de Chenggui Wu.....	15
Figure I.10:	Procédure de la synthèse de Kevin M. Maloney.....	16
Figure I.11:	Procédure de la synthèse des phosphonates catalysé par Pd(OAc) ₂	16
Figure I.12:	Les composants de la Réaction de Kabachnik-Fields (One pot three compounds).....	17
Figure I.13:	Mécanisme de la réaction de Kabachnik-Fields.....	18
Figure I.14:	Mécanisme de la réaction de Pudovik.....	19
Figure I.15:	Mécanisme de la réaction d'Abramov.....	19
Figure I.16:	Synthèse de la réaction de Kaboudin.....	20
Figure I.17:	Structure de l'acide hexaméthylène diamine tétra méthylène phosphonique (HMDTMP).....	23
Figure I.18:	Structure moléculaire de l'acide aminotris (méthylène phosphonique) (ATMP).....	23
Figure I.19:	Structure de l'inhibiteur P1.....	23
Figure I.20:	Structure de N, N-bis (phosphonométhyl) glycine (BPMG).....	24
Figure I.21:	Exemple de quelques insecticides et herbicides à base de la famille organophosphorés.....	24
Figure I.22:	Structure des Cidofovir, Tenofovir et Adefovir.....	25
Figure I.23:	Les deux formes tautomères de 2-mercaptobenzothiazole (MBT).....	29
Figure I.24:	Structures moléculaires d'alcools aminés.....	30
Figure I.25:	Formule chimique du 4-PTH.....	30
Figure I.26:	Structures chimiques des composés hétérocycliques testé par Sahin	30
Figure I.27:	Structure chimique des inhibiteurs investigués n-MOX.....	31
Figure I.28:	Structures chimiques des composés selon Khaled	32
Figure I.29:	Molécule étudiées par Yujie.....	33
Figure I.30:	Structures des inhibiteurs selon l'étude de Lei Guo [118].....	33
Figure I.31:	Configurations d'adsorption à l'équilibre des inhibiteurs sur la surface de Fe (110) (Dans les deux phases).....	34
Figure I.32:	Configuration des molécules CEPIP et EUI adsorbée sur la surface de Fe (001) selon Xia (a) initiale, (b) à l'équilibre.....	35
Figure I.33:	Structure chimique des l'inhibiteurs de dérivés de phtalazine selon Musa[114].....	36
Figure I.34:	Structures moléculaires chimiques du dérivé de pyrazine étudié.....	36
Figure I.35:	Corrélation de l'énergie de liaison avec le pourcentage moyen d'efficacité d'inhibition des molécules MP, AP et ABP.....	37
Figure I.36:	Structure moléculaire des composés étudiées selon Cao.....	37
Figure I.37:	Structure des molécules selon Boucherit [117].....	38
Figure I.38:	Profil énergétique typique pour l'adsorption d'inhibiteurs sur la surface de Fe (100) obtenu à l'aide de simulations de Monte Carlo.....	38

Chapitre II

Figure II.1:	Schéma de la procédure des synthèses des esters α aminophosphonates.	49
Figure II.2:	Photo de l'aspect des produits finales.....	51
Figure II.3:	Spectres UV-Vis des composés synthétisés et leurs produits de départ enregistrés en milieu MeOH 10^{-5} M.....	54
Figure II.4:	Spectres IR caractéristiques du composé synthétisé DEPAMP et ces réactifs..	56
Figure II.5:	Spectres IR caractéristique du composé synthétisé o-DEPAMP et ces réactifs.	57
Figure II.6:	Spectres IR caractéristique du composé synthétisé P-DEPAMP et ces réactifs.	58
Figure II.7:	Spectres IR caractéristiques des produits de départ et du composé synthétisé α-EFPAMP	59
Figure II.8 :	Spectres IR caractéristiques du composé synthétisé α-EPATMP et ces réactifs.....	60
Figure II.9:	Spectres IR caractéristique des composés synthétisés.....	61
Figure II.10:	Spectres expérimentales RMN H^1 , RMN C^{13} et RMN P^{31} de DEPAMP .	63
Figure II.11:	Spectres expérimentales RMN H^1 , RMN C^{13} et RMN P^{31} de o-DEPAMP ..	64
Figure II.12:	Spectres expérimentales RMN H^1 , RMN C^{13} et RMN P^{31} de p-DEPAMP ..	65
Figure II.13:	Spectres expérimentales RMN H^1 , RMN C^{13} et RMN P^{31} de α-EPATMP ...	66
Figure II.14:	Spectres expérimentales RMN H^1 , RMN C^{13} et RMN P^{31} de α-EFPAMP ..	67
Figure II.15:	Mécanisme réactionnel proposé pour la synthèse des composés synthétisés..	72

Chapitre III

Figure III.1:	Relation entre la vitesse de corrosion, l'efficacité d'inhibition et la concentration des trois inhibiteurs à température ambiante.	77
Figure III.2:	Courbes de polarisation potentiométrique des inhibiteurs à 298 K en absence et en présence de différentes concentrations des inhibiteurs.	79
Figure III.3:	Variation de la vitesse de corrosion et la résistance R_p de l'acier XC48 en fonction de la concentration des α -aminophosphonates.....	82
Figure III.4:	Des courbes de Nyquist d'acier au carbone dans 1M HCl en l'absence et présence des inhibiteurs DEPAMP , o-DEPAMP et p-DEPAMP	83
Figure III.5:	Variation de la résistance de transfert et la capacité de la double couche de l'acier XC48 en fonction de la concentration des α -aminophosphonates en milieu agressif.	85
Figure III.6:	Histogramme de la variation du taux d'inhibition (EI %) à la concentration optimale des inhibiteurs obtenus par perte de poids, spectroscopie d'impédance et les courbes de polarisation.....	86
Figure III.7:	Isotherme d'adsorption de Langmuir de l'acier au carbone XC48 dans 1M HCl en présence des inhibiteurs étudiés à 298K.....	88
Figure III.8:	Isotherme d'adsorption de Temkin de l'acier au carbone XC48 dans 1M HCl en présence des inhibiteurs étudiés à 298K.....	88
Figure III.9:	Isotherme d'adsorption de Frumkin de l'acier au carbone XC48 dans 1M HCl en présence des inhibiteurs étudiés à 298K.....	89
Figure III.10:	Images MEB de l'acier au carbone XC48 (a) avant immersion (poli) (b) Après immersion sans inhibiteur en présence des l'inhibiteurs (c) DEPAMP (d) o-DEPAMP (e) p-DEPAMP	91
Figure III.11:	Images AFM illustrées en 2D (gauche) et 3D (droite) de la surface de l'acier au carbone XC48 : (a) Acier au carbone poli, (b) Acier au carbone dans HCl 1M et (c) Acier au carbone dans HCl 1M en présence de 10^{-3} M des l'inhibiteurs (d) DEPAMP , (e) o-DEPAMP , (f) p-DEPAMP	93

Figure III.12:	Spectres FT-IR de (a) Les trois inhibiteurs pur et (b) XC48 immergé dans 1M HCl avec 10^{-3} M de DEPAMP , o-DEPAMP et p-DEPAMP	95
Chapitre IV		
Figure IV.1:	Structures moléculaires optimisées des inhibiteurs étudiée en phase gazeuse.....	101
Figure IV.2:	Charges atomiques de Mulliken des trois inhibiteurs étudiés en phase gazeuse.	106
Figure IV.3:	Charges atomiques de Mulliken des trois inhibiteurs étudiés à l'état protoné.	107
Figure IV.4:	Formation du cation des inhibiteurs dans le milieu 1 M HCl.....	108
Figure IV.5:	Distribution des densités des orbitales moléculaires frontières pour les inhibiteurs étudiés :(a) inhibiteurs neutres et (b) inhibiteurs protonés.....	109
Figure IV.6:	Histogrammes comparatifs des paramètres quantiques des trois composés.	113
Figure IV.7:	Histogrammes des résultats du calcul quantique à l'état neutre et protoné.	117
Figure IV.8:	Cartographe du potentiel électrostatique moléculaire des inhibiteurs étudiés.....	118
Figure IV.9:	Distribution de la densité électronique totale des molécules étudiées...	119
Figure IV.10:	La relation entre les paramètres d'efficacité gaussienne et d'inhibitions des inhibiteurs des α -aminophosphonates étudiés.....	119
Figure V.11:	Les configurations d'équilibre d'adsorption de la molécule inhibitrice sur la surface Fe (110) : (a) Phase gazeuse et (b) Phase gazeuse. À gauche: vue de dessus et (c) Vue latérale: Phase aqueuse.....	123
Figure V.12:	Les distances des liaisons chimiques formées entre les atomes des inhibiteurs étudiés et les atomes de Fer sur la surface Fe (110).	124
Figure V.13:	Distribution d'énergie totale pour le système (a) DEPAMP / Fer, (b) o-DEPAMP / Fer, (c) p-DEPAMP / Fer dans la phase gazeuse.	125
Figure V.14:	Distribution d'énergie totale pour le système (a) DEPAMP / Fer, (b) o-DEPAMP / Fer, (c) p-DEPAMP / Fer dans la phase aqueuse sur la surface de Fe(110) ..	126
Figure V.15:	Champ de densité d'adsorption de l'inhibiteur étudié sur la surface de Fe(110). (a): En absence de d'eau. (b): En présence d'eau.	127

LISTE DES TABLEAUX

Chapitre I

Tableau I.1:	Energies de liaison.....	06
Tableau I.2:	Etats d'oxydation.....	06
Tableau I.3:	Les différentes réactions à trois composés.....	11
Tableau I.4:	Différentes molécules synthétisé par Marcin Kalek.....	12
Tableau I.5:	Les différentes molécules de la synthèse de Dhokalt.....	14
Tableau I.6:	Les différentes molécules de la synthèse de Chenggui Wu.....	15
Tableau I.7:	Procédure de la synthèse de β -cétophosphonates.....	16

Chapitre II

Tableau II.1:	Tableau des solvants utilisés.....	47
Tableau II.2:	Rapports frontaux de la plaque de CCM des produits de départ et les composés synthétisés.....	50
Tableau II.3:	Valeurs des rendements des composés synthétisés.....	51
Tableau II.4:	Points de fusion des produits de départ et les composés synthétisés.....	52
Tableau II.5:	Les λ_{max} des aldéhydes utilisés pour cette synthèse.	53
Tableau II.6:	Résultats des spectres d'absorption électroniques des produits de départ et des esters α -aminophosphontes à $10^{-5}M$	55
Tableau II.7:	Principales fréquences vibrationnelles des groupements fonctionnels caractéristiques des composés synthétisés et leurs produits de départ correspondants.....	62
Tableau II.8:	Résultats de l'analyse élémentaire.	70
Tableau II.9:	Les résultats des caractérisations spectrales des esters α -aminophosphonates.....	71

Chapitre III

Tableau III.1:	Les paramètres de gravimétrie de l'acier XC48 dans HCl 1M sans et avec l'inhibiteurs étudiés à différentes concentrations à température 298K.....	76
Tableau III.2:	Valeurs des paramètres de polarisation de la corrosion de l'acier au carbone XC48 dans une solution d'acide chlorhydrique 1 M en l'absence et en présence de diverses concentrations des inhibiteurs étudiés à température ambiante.....	80
Tableau III.3:	Paramètres d'impédance obtenus à partir des courbes EIS à différentes concentrations d'inhibiteurs à 298 K.	84
Tableau III.4:	Paramètres thermodynamiques pour l'isotherme d'adsorption des trois molécules sur la surface de l'acier XC48 en solution agressive à 298K.....	89
Tableau III.5:	Les valeurs obtenues de rugosité par AFM des surfaces d'acier au carbone dans une solution d'acide chlorhydrique en absence et en présence des inhibiteurs étudiés.	94

Chapitre IV

Tableau IV.1:	Charges atomiques de Mulliken des trois inhibiteurs étudiés en phase gazeuse.....	103
Tableau IV.2:	Charges atomiques de Mulliken des trois inhibiteurs étudiés en phase aqueuse.....	104
Tableau IV.3:	Charges atomiques de Mulliken des trois inhibiteurs protonés étudiés.	105
Tableau IV.4:	Valeurs des énergies E_{HOMO} , E_{LUMO} , ΔE_{gap} et E_{Tot} calculées pour les inhibiteurs neutres et protonés en phase gazeuse et en phase aqueuse.....	111
Tableau IV.5:	Valeurs du moment dipolaire (μ) calculées pour l'inhibiteur neutre et protoné en phase gazeuse et en phase aqueuse.....	112

Tableau IV.6:	Valeurs de la dureté (η) et de la mollesse (σ) calculées pour l'inhibiteur neutre et protoné en phase gazeuse et en phase aqueuse.....	114
Tableau IV.7:	Valeurs de l'électrophilicité (ω), de l'électronégativité (χ) et la fraction d'électrons transférés (ΔN) calculées pour les inhibiteurs neutres en phase gazeuse et en phase aqueuse et les inhibiteurs protonés en phase aqueuse. ..	115
Tableau IV.8:	Résumé des résultats trouvés dans les calculs quantiques.....	116
Tableau IV.9:	Les résultats de MDS du système : Inhibiteur/Fe (110).....	121
Tableau IV.10:	résultats de MDS du système : Inhibiteur/Fe (100).....	121
Tableau IV.11:	Les résultats de MDS du système : Inhibiteur/Fe (111).....	121
Tableau IV.12:	Distances des liaisons calculées par MDS.....	124

Liste des abréviations

ARN	<u>A</u>	NBS	<u>N</u>
ATP			
ATMP: Aminotri-(méthylène)phosphonique).			
AFM : Microscopie à force atomique.			
	<u>B</u>		<u>O</u>
BPMG: N, N-bis (phosphonométhyl) glycine.		OP: Organophosphorés.	
	<u>C</u>		<u>P</u>
CMI:		R_p: Résistance de polarisation linéaire.	
CCM: Chromatographie sur couche mince.		P1: 2-(2-oxopyrrolidin-1-yl) éthylphosphonate de diéthyle.	
		ppm: Partie par million.	
	<u>D</u>		<u>Q</u>
DCM: Dichlorométhane.			
DMF: Diméthylformamide.			
DMSO: Diméthylsulfoxyde.			
DEPAMP: Diéthyl(phenyl(phenylamino) methyl) phosphonate.			
o-DEPAMP: Diéthyl(((2-méthoxyphenyl) amino) (phenyl) methyl)phosphonate.			
p-DEPAMP: Diéthyl(((4-méthoxyphenyl)amino) (phenyl)methyl) phosphonate.			
α-EPATMP: Diéthyl((phenylamino)(thiophen-2-yl)methyl) phosphonate.			
α-EFPAMP: Diéthyl(furan-2-yl(phenylamino) methyl) phosphonate			
	<u>E</u>		<u>R</u>
EIS: Spectroscopie d'impédance.		RMN: Résonance magnétique nucléaire.	
E_{HOMO}: Energie de la plus haute orbitale moléculaire occupée.		R_f: rapport frontal.	
E_{LUMO}: Energie de la plus basse orbitale moléculaire inoccupée.			
ECS : Electrode au calomel saturé.			
	<u>F</u>		<u>S</u>
FA; Furane aldéhyde		SEM: La microscopie électronique à balayage.	
	<u>G</u>		<u>T</u>
ΔE_{gap} : Gap énergétique.		t : Temps d'immersion.	
		t : Triplet.	
		T_f : Point de fusion.	
	<u>H</u>		<u>U</u>
HMDTMP: Hexa méthylène diamine tétra méthylphosphonique.		UV-Vis: Ultraviolet visible.	
HEDP: 1-hydroxyéthylidène-1,1-diphosphonique.			
	<u>I</u>		<u>V</u>
IR: Infrarouge.			

Liste des abréviations

J
J: Constante de couplage

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

L
M
MEB: Microscopie électronique à balayage.
MDS: Modélisation de la dynamique moléculaire
 λ_{\max} : Longueurs d'onde
 δ : Déplacement chimique
 η : Dureté globale.
 ω : Indice global d'électrophilicité.
 μ : Moment dipolaire.

W
W₁: La masse de l'échantillon avant l'immersion dans le milieu corrosif.
W₂: La masse de l'échantillon après 24h d'immersion dans le milieu corrosif.

X
XPS: Spectroscopie photoélectronique par Rayon X.

Y
Z

θ : Le taux de recouvrement.
 σ : mollesse globale.
 χ : Electronégativité absolue.
 ΔN : Fraction d'électrons transférés.
 ν : Nombre d'onde

INTRODUCTION GENERALE

INTRODUCTION

La synthèse organique est une branche de la synthèse chimique qui est concernée par la création des composés organiques à l'aide des réactions organiques. De nos jours, la synthèse organique occupe une place importante en chimie organique[1].

À une époque où la synthèse chimique est de plus en plus exigeante en termes de coût, d'environnement, de simplicité de mettre en œuvre mais aussi de complexité et de diversité structurales, on voit immédiatement l'intérêt de ce type de réaction. Ces synthèses sont, en effet, des outils de choix pour la chimie combinatoire. Après une évolution inégale depuis leur découverte il y a plus d'un siècle, elles connaissent aujourd'hui un fort développement[2].

Dans ce contexte, et afin de répondre aux exigences de la synthèse organique et des concepts du développement durable (recherche d'une économie d'étapes, de temps, rendement,...), les industries pharmaceutiques ont développé la chimie combinatoire, cette synthèse rapide et efficace de bibliothèques de molécules ayant un impact majeur sur la découverte, dite aussi chimie des réactions multicomposantes (RMCs). Des réactions simples à mettre en œuvre, convergentes, propres et sélectives qui permettent d'obtenir une grande diversité et complexité moléculaire par la création de plusieurs liaisons chimiques en une seule étape. Ainsi, la variation des substrats de départ associée à quelques fonctionnalisations de la structure conduit à la constitution d'importantes bibliothèques de molécules diversement fonctionnalisées[3].

Les RMCs sont des méthodologies de synthèses récentes, car elles permettent d'accéder à des composés hautement fonctionnalisés en une seule étape. Les RMCs constituent un des outils qui permettent d'optimiser les synthèses en accord avec les concepts d'économie d'étapes et d'atomes. Elles s'inscrivent parfaitement dans une perspective de développement d'une chimie plus respectueuse de l'environnement[4].

Les composés phosphorés ont attiré l'attention des chercheurs en raison du fait que beaucoup d'entre eux possèdent une stabilité chimique et thermique élevées, ils sont utilisés avec succès dans différents domaines surtout dans la corrosion, comme anticorrosion.

C'est dans cette idée, nous nous sommes intéressés ici à ces composés phosphorés avec les réactions dit "one pot three compounds" ces réactions couplées par une réaction à trois composants de *Kabachnik-Field* [5].

Introduction générale

Cette réaction, découverte en 1952, a été utilisée de manière extensive ces dernières années. La réaction de **Kabachnik-Fields**, la plupart des stratégies de cette synthèse qui l'exploitent partent d'une formation d'imine, suivi d'une étape de phosphonalisation[6]. Par conséquent, des variétés d'approches synthétiques ont été développées pour la synthèse des α -aminophosphonates au cours de ces dernières décennies.

L'hydrophosphonylation des imines est une méthode largement utilisée pour la synthèse des α -aminophosphonates [7-15]. Ceci est réalisé par l'une des deux voies: (i) d'une manière à deux composants connue sous le nom de réaction de **Pudovik** [16, 17] ou (ii) par la réaction de **Kabachnik-Fields** [10, 11, 18, 19] qui se combine en formation situ d'imine par condensation d'amines avec un aldéhyde ou une cétone et une étape d'hydrophosphonylation [20].

Un certain nombre de méthodes de synthèse pour les α -aminophosphonates ont été développées. Parmi celles-ci, l'addition nucléophile de phosphites à des imines, catalysée par une base ou un acide, est la plus commode[21]. Dans ce domaine, les α -aminophosphonates sont comme analogues des acides aminés occupent une place importante et révèlent des propriétés biologiques et biochimiques intéressantes: pesticides[22], bactéricides[23-25], antibiotiques[23], inhibiteurs de protéase du VIH [26], herbicides[27], inhibiteurs d'enzymes [28], antibactériens [29,30], antiviraux [31], et des agents antitumoraux [32], et peuvent même être des imitateurs de peptides[33].

Notre contribution à travers ce projet de thèse consiste en la recherche et le développement de nouvelles méthodologies de synthèses plus respectueuses de l'environnement dans le cadre des RMCs, notre choix s'est focalisé sur le modèle de "One pot three compounds" de la réaction de Kabachnik-Fields, pour ce faire nous avons synthétisé une série des molécules organophosphorées, ces dernières ont été évaluées en tant qu'inhibiteurs de corrosion de l'acier au carbone XC48. Par conséquent, nos travaux de thèse seront:

Nous introduirons d'abord certaines notions telles que la famille des organophosphorées, les phosphonates ainsi que les α -aminophosphonates en s'appuyant sur la structure de nombreux composés. En effet, afin de concevoir de nouveaux outils de synthèse il est primordial de bien comprendre les différentes méthodes de synthèse et les difficultés obtenues. Cette introduction présentera ensuite les différentes applications utiles des α -aminophosphonates qui sont aujourd'hui utilisés dans le traitement contre la corrosion, la biologie et la médecine.

Introduction générale

Enfin, nous aborderons l'intérêt et le principe de l'approche des α -aminophosphonates qui est de plus en plus utilisée dans la conception de nouveaux médicaments et inhibiteurs de corrosion.

Les résultats obtenus sont présentés par quatre chapitres.

- ✓ Le *premier chapitre* fait l'objet d'une synthèse bibliographique sur les organophosphorées d'une façon générale et sur les α -aminophosphonates en particulier, tous en balayant sur les méthodes de synthèse et leurs applications dans différents domaines exclusivement, dans la corrosion et la biologie.
- ✓ Le *deuxième chapitre* est consacré aux résultats obtenus de la synthèse et les méthodes spectroscopiques de caractérisation.
- ✓ Dans le *troisième chapitre*, nous avons présenté les résultats de l'étude des différentes molécules synthétisées comme des inhibiteurs de corrosion sur l'acier XC48.
- ✓ Le *dernier chapitre* est consacré aux résultats obtenus des études théoriques par le calcul du logiciel Gaussien et la simulation MDS.

Le manuscrit de cette thèse est clôturé par une conclusion générale et quelques perspectives.

Références

- [1] Von K. C. Nicolaou, E. J. Sorensen, Classics in Total Synthesis. Targets, Strategies, Methods.. New York, VCH, Weinheim, (1996).
- [2] M. Gizolme, Réactions multicomposants et isonitriles. Chimie. Ecole Polytechnique X, (2007), France.
- [3] L. elkaim, Synthèse organique et chimie supramoléculaire, Technique de l'ingénieur (2009), 54-55.
- [4] B. V. Subba Reddy, A. Siva Krishna, A. V. Ganesh, G. G. K. S. Narayana Kumar, Nano Fe₃O₄ as magnetically recyclable catalyst for the synthesis of α -aminophosphonates in solvent-free conditions, Tetrahedron Letters 52, (2011), 1359-1362.
- [5] I. P. Beletskaya, M. M. Kabachnik, Catalytic synthesis and transformations of organophosphorus compounds, Mendeleev Commun, 18, (2008), 113-120.
- [6] A. Mehraban, J., Jalali, M. S., Heydari, A., Formic acid catalyzed one-pot synthesis of α -aminophosphonates: an efficient, inexpensive and environmental friendly organocatalyst, Chemical papers, (2018), 2215-2223.
- [7] V. Rai, I. N. N. Namboothiri, Enantioselective conjugate addition of dialkyl phosphites to nitroalkenes, Tetrahedron Asymmetry, 19, (2008), 2335-2338,.
- [8] E. Kuliszewska, M. Hanbauer, F. Hammerschmidt, Preparation of α -aminobenzylphosphonic acids with a stereogenic quaternary carbon atom via microscopically configurationally stable α -aminobenzylolithiums, Chemistry A, 14, 8603-8614, (2008).
- [9] V. Coeffard, I. Beaudet, M. Evain, E. Le Grogneq, J. P. Quintard, Preparation and transmetallation of enantioenriched α -aminoorganostannanes derived from *N*-boc phenylglycinol: application to the synthesis of alafosfalin, European Journal of Organic Chemistry, 2008, (2008), 3344-3351.
- [10] R. A. Cherkasov, V. I. Galkin, The Kabachnik-Fields reaction: synthetic potential and the problem of the mechanism, Russian Chemical Reviews, vol. 67, (1998), 857-882,.
- [11] N. S. Zefirov, E. D. Matveeva, Catalytic Kabachnik-Fields reaction: new horizons for old reaction, ARKIVOC, 1, (2008), 1-17.
- [12] R. Jacquier, M. L. Hassani, C. Petrus, F. Petrus, Asymmetric synthesis of 1-aminoalkylphosphonic acids," Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements, 81, (1993), 83-87.
- [13] G. Jommi, G. Miglierini, R. Pagliarin, G. Sello, M. Sisti, Studies toward a model for predicting the diastereoselectivity in the electrophilic amination of chiral 1,3,2-oxazaphospholanes, Tetrahedron, 48, (1992), 7275-7288.
- [14] S. Hannesian, Y. Bennani, Electrophilic amination and azidation of chiral α -alkyl phosphonamides: asymmetric syntheses of α -amino α -alkyl phosphonic acids, Synthesis, 1994, (1994)1272-1276,.
- [15] S. E. Denmark, N. Chatani, and S. V. Pansare, Asymmetric electrophilic amination of chiral phosphorus-stabilized anions, Tetrahedron, 48, (1992), 2191-2208,.
- [16] A. N. Pudovik, New method of synthesis of esters of phosphonocarboxylic acids and their derivatives, Doklady Akademii Nauk, 85, (1952), 349-351,.

- [17] A. N. Pudovik, I. V. Konovalova, Addition reactions of esters of phosphorus(III) acids with unsaturated systems, *Synthesis*, 1979, (1979), 81-96,.
- [18] M. I. Kabachnik, T. Y. Medved, New synthesis of aminophosphonic acids, *Doklady Akademii Nauk*, 83, (1952), 689-692,.
- [19] E. K. Fields, The synthesis of esters of substituted amino phosphonic acids, *Journal of the American Chemical Society*, 74, (1952), 1528-1531.
- [20] D. F. Wiemer, Synthesis of nonracemic phosphonates, *Tetrahedron*, 53, (1997), 16609-16644.
- [21] S. M. Vahdat, R. Baharfâr , M. Tajbakhsh, A. Heydari , S. M. Baghbanian , S. Khaksar , Organocatalytic synthesis of α -hydroxy and α -aminophosphonates, *Tetrahedron Letters* 49, (2008), 6501-6504.
- [22] C. Fest and K. J. Schmidt, *The Chemistry of Organophosphorus Pesticides*, 12, Springer (1982).
- [23] M. S. Bhatia, P. Pawanjit, Phosphorus containing heterocycles as fungicides: synthesis of 2,2' diphenylene chlorophosphonate and 2,2' diphenylene chlorothio phosphonate, *Experientia*, 32, (1976). 1111-1111,.
- [24] P. N. Manne, S. D. Deshmukh, N. G. V. Rao, H. G. Dodale, and S. N. Tikar, "Efficacy of some insecticide against *Helicoverpa armigera*, *Pestology*, 34, (2000), 65.
- [25] D. Hendlin, E. O. Stapley, M. Jackson et al., Phosphonomycin, a new antibiotic produced by strains of streptomyces, *Science*, 166, (1969), 122-123.
- [26] A. M. Polozov, S. E. Cremer, Synthesis of 2H-1,2-oxaphosphorin 2-oxides, *Journal of Organometallic Chemistry*, 646, (2002), 153-160.
- [27] L. X. Xiao, K. Li, D. Q. Shi, A Convenient Synthesis and Herbicidal Activity of *N*-phosphonoalkylpyrazolo[4,3-*e*][1,2,4]-triazolo[1,5-*d*]pyrimidines, *Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements*, 183, (2008), 3156-3165.
- [28] M. C. Allen, W. Fuhrer, B. Tuck, R. Wade, and J. M. Wood, Renin inhibitors. Synthesis of transition-state analogue inhibitors containing phosphorus acid derivatives at the scissile bond, *Journal of Medicinal Chemistry*, 32, (1989)1652-1661.
- [29] F. R. Atherton, C. H. Hassall, and R. W. Lambert, Synthesis and structure-activity relationships of antibacterial phosphonopeptides incorporating (1-aminoethyl)phosphonic acid and (aminomethyl)phosphonic acid," *Journal of Medicinal Chemistry*, 29, (1986) 29-40.
- [30] R. F. Pratt, Inhibition of a class C β -lactamase by a specific phosphonate monoester , *Science*, 246, (1989), 917-919.
- [31] J. Huang and R. Chen, An overview of recent advances on the synthesis and biological activity of α -aminophosphonic acid derivatives, *Heteroat. Chem.*, 11, (2000), 480-492.
- [32] G. Lavielle, P. Hautefâye, C. Schaeffer, J. A. Boutin, C. A. Cudennec, and A. Pierré, New α -amino phosphonic acid derivatives of vinblastine: chemistry and antitumor activity, *Journal of Medicinal Chemistry*, vol. 34, (1991), 1998-2003.
- [33] P. Kafarski, B. Lejczak, Biological activity of aminophosphonic acids, *Phosphorus Sulfur Silicon Relat Elem* 63, (1991), 193-215.

CHAPITRE I

Rappels Bibliographiques.

Ce chapitre est consacré à une étude bibliographique sur les composés organophosphorés, vu leurs intérêts dans le domaine de l'industrie, chimie agricole et médicinal ont raison de leurs propriétés biologiques et physiques. Une famille plus large de ces composés est les aminophosphonates qu'on va citer leurs synthèses et les différentes méthodes.

I.1. Généralités sur le phosphore

est un élément du groupe (V_A) et de la troisième période, de numéro atomique 15, de structure électronique P: [Ne]3s² 3p³ et de masse atomique 30,974 g/mol son électronégativité est intermédiaire. Ses oxydes sont à fort caractère acide.

I.1.1. Energies de liaison

Pour le phosphore, on note un fort caractère oxophile (C'est-à-dire une forte affinité avec l'oxygène), ce qui dans la pratique se traduit par la création de liaison forte avec l'oxygène, et bien souvent à la formation d'un oxyde de phosphine, qui précipite dans le milieu. La formation de cet oxyde de phosphine est la force motrice des diverses réactions [1].

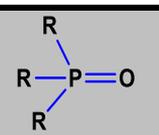
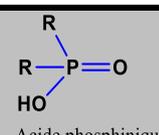
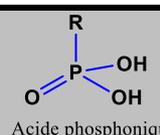
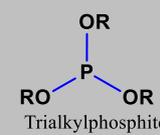
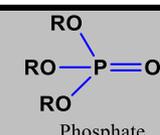
Tableau I.1: Energies de liaison.

Liaison	Energie (kcal/mol)	Liaison	Energie (kcal/mol)
P-O	142	C-O	85-91
P=O	197	C=O	173-181

I.1.2. Etats d'oxydation

Le phosphore peut présenter 6 différents états d'oxydation qui sont figurer au **Tableau I.2** ci-dessous:

Tableau I.2: Etats d'oxydation.

-III	-I	0	+I	+III	+VI
PH_3 R_3P Phosphine $\text{R}_4\text{P}^{\oplus}$	 Oxyde de phosphine	P Phosphore	 Acide phosphinique	 Acide phosphonique  Trialkylphosphite	 Phosphate

Une catégorie de dérivés du phosphore sont les composés organophosphorés, ils sont actuellement utilisés dans différents domaines.

I.2. Définition des composés organophosphorés

Un composé organophosphoré c'est un composé du préfixe organo (Qui est de nature organique) et- phosphoré (Qui contient du phosphore). C'est un type de composé organique comportant au moins un atome de phosphore lié directement à un carbone.

I.3. Classes des composés organophosphorés

Les composés organophosphorés (OP) 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.

La nomenclature des composés contenant du phosphore est compliquée dans une certaine mesure par le chevauchement de la nomenclature inorganique et organique. En ce qui concerne les composés contenant la fonction P-OH. De ce point de vue, la nomenclature de base utilisée pour le phosphore tri substitué représenté par la **Figure I.1** et le phosphore tétra substitué représenté par la **Figure I.2** [2].

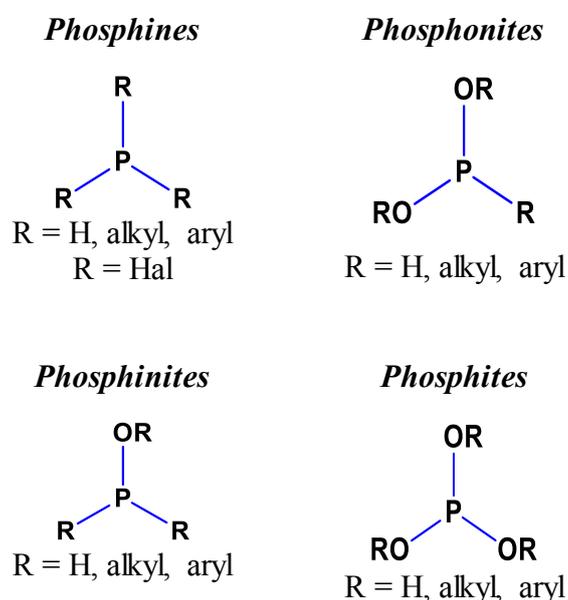
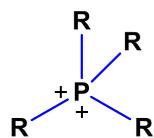


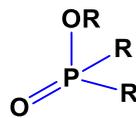
Figure I.1: *Nomenclature des composés organophosphorés tri substitués.*

Sels de phosphonium



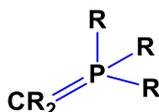
R = alkyl, aryl

Phosphinates



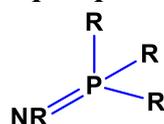
R = alkyl, aryl

Phosphorane Alkyène



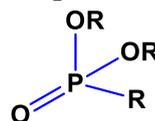
R = alkyl, aryl

Azaphosphenes



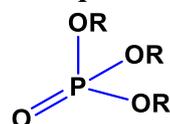
R = alkyl, aryl

Phosphonates



R = alkyl, aryl

Phosphates



R = alkyl, aryl

Oxides de Phosphine ; R = alkyl, aryl

Les halogénures de Phosphoryle ; R = Hal

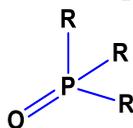


Figure I.2: Nomenclature des composés organophosphorés tétra substitués.

I.4. Formation de la liaison P-C

Les recherches révèlent que les composés portant une liaison $-(P-C)-$ ont une grande activité biologique antifongique et insecticide [3, 4].

I.4.1. Différentes de la liaison P-C

Historiquement, la première méthode de génération de la liaison carbone phosphore est décrite 103 ans auparavant (1897) par *Michaelis* et *Becker* [5]. Elle se fait par une phosphorylation nucléophile du carbone saturé par le sel dialkylphosphites. Un an plus tard, *Michaelis* et *Kaehne* découvrent la phosphorylation nucléophile du carbone saturé par la réaction d'un ester de phosphore trivalent avec un halogénure d'alkyle [6]. Cette dernière réaction est explorée profondément par *Arbuzov* [7, 8] et maintenant est largement employée pour la synthèse des phosphonates. Depuis 1949, la littérature étendue sur la réaction de *Michaelis-Arbuzov* a été résumée sur plusieurs revues [9-11]. En plus de ces deux réactions

de phosphorylation nucléophile, l'addition du phosphore trivalent au groupement carbonyle, sous des conditions thermiques ou bien basiques, les réactions d'*Abramov* [12-14] et *Pudovik* (C=N)[15] constituent deux autres importantes procédures de synthèse de la formation de la liaison C-P.

I.5. Propriétés physico-chimiques

- ◆ Les OP se présentent sous forme de liquide, huileux ou non, rarement à l'état solide.
- ◆ Certains ont une tension de vapeur élevée, ce qui leur donne une propriété de toxiques inhalants.
- ◆ Ils sont très liposolubles.
- ◆ Ils sont solubles dans les solvants organiques.
- ◆ Lorsqu'ils ne présentent pas de groupements hydrophiles, leur solubilité dans l'eau est faible mais suffisante pour rendre la solution toxique.

Une des familles les plus importantes de ces composés organophosphorés c'est les phosphonates qui ont fait plusieurs axes de recherche.

I.6. Type des organophosphorés

I.6.1. Les phosphonates

Les phosphonates et les acides phosphoniques sont des composés organophosphorés contenant des groupes C-PO(OH)₂ ou C-PO(OR)₂ (où R=alkyle, aryle). Les acides phosphoniques, généralement traités comme des sels, sont généralement des solides non volatils qui sont peu solubles dans les solvants organiques, mais solubles dans l'eau et les alcools courants [16]. Les phosphonates ont été décrits pour la première fois par *Von baeyer* et *Hofmann* en 1897 [17].

La **Figure I.3** représente la structure d'un acide phosphonique avec la mesure des angles entre les atomes et d'un phosphonate:

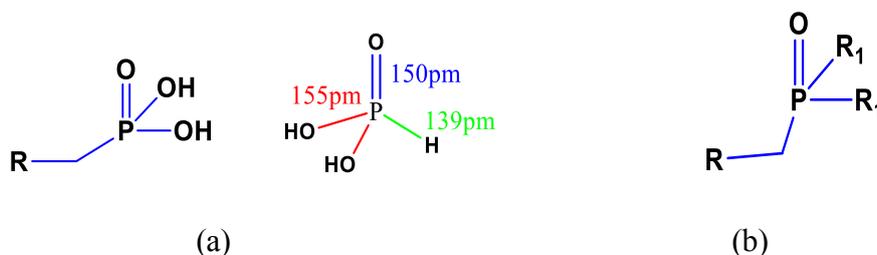


Figure I.3: Structures générales d'un (a) d'acide phosphonique et (b) phosphonate.

Le caractère fortement polaire du groupe phosphoryle des H-phosphonates est le plus grand responsable de la réactivité de cette classe de composés. La polyvalence de ces composés est déterminée par la présence de deux types de centres de réaction dans leur molécule: l'atome de phosphore et l'atome de α -carbone des groupes alcoyle, et de trois groupes fonctionnels - alcoxy, P-H et P=O. Ce fait définit uniquement le produit chimique réactivité des phosphonates de di-alkyle et leurs utilités dans diverses applications synthétiques [18].

Les phosphonates sont des agents complexants. Ils sont utilisés dans de nombreuses applications techniques et industrielles comme agents chélatants et inhibiteurs de tartre. Les phosphonates ont des propriétés qui les différencient des autres agents chélateurs et qui affectent grandement leur comportement environnemental. Les phosphonates ont une très forte interaction avec les surfaces, ce qui se traduit par une élimination importante dans les systèmes techniques et naturels [19].

I.6.2. Synthèse des phosphonates

Parmi les réactions à plusieurs composants, les réactions à trois composants sont apparues comme des méthodes utiles parce que la combinaison de trois composants pour générer de nouveaux produits en une seule étape est extrêmement économique [20-24].

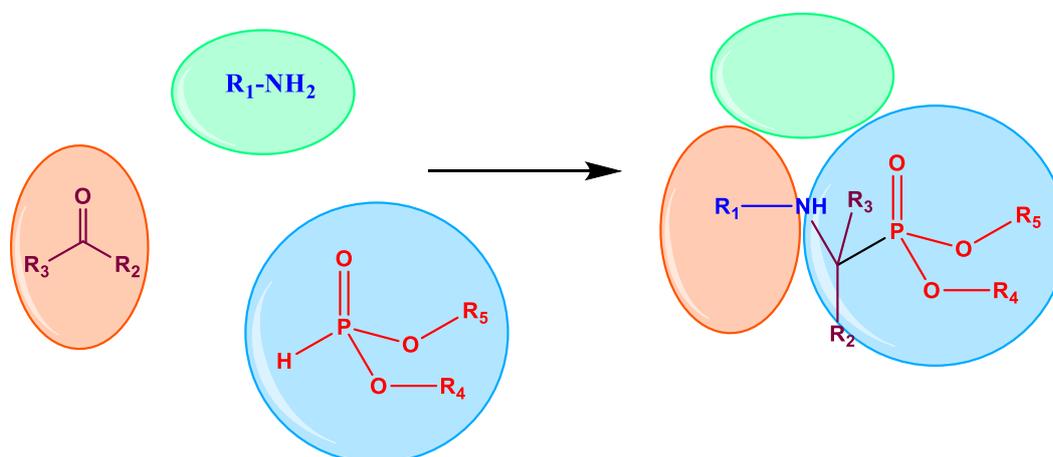
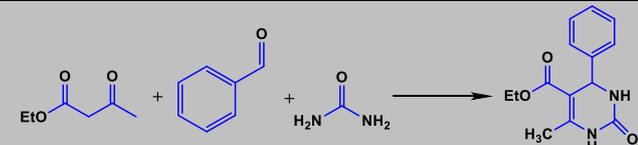
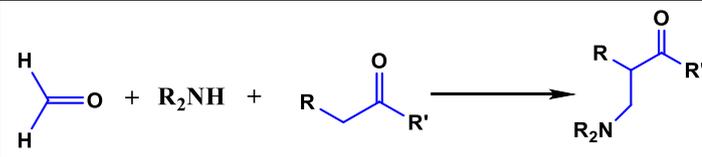
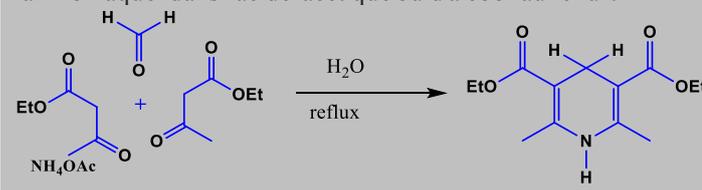
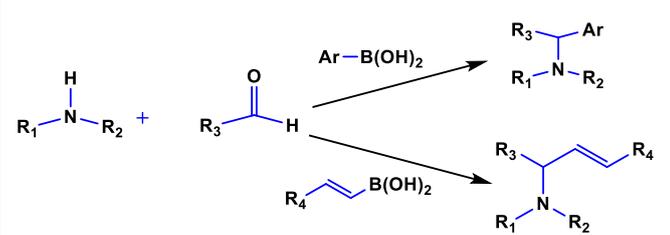
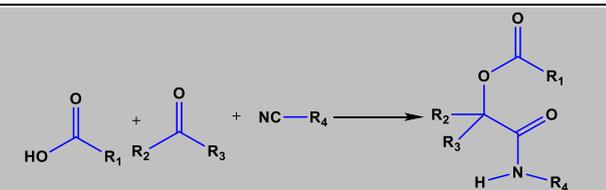
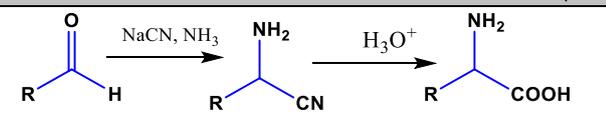
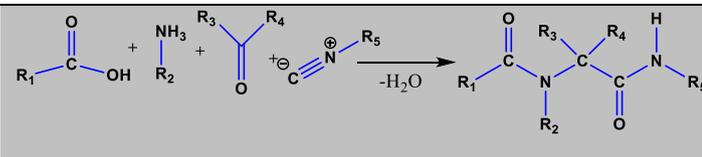
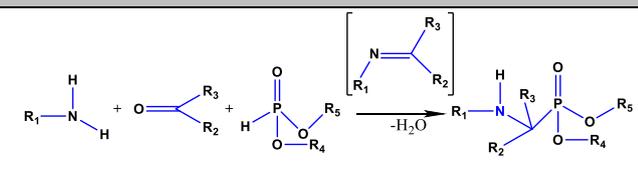


Figure I.4: Schéma réactionnel des réactions à multicomposés.

On peut citer par le **Tableau I.3** les différentes réactions de la synthèse des réactions à multi composants à trois composés:

Tableau I.3: Les différentes réactions à trois composants.

Réaction à trois composants	Exemples
Condensation de <i>Biginelli</i> (1891) [25]	
Réaction de <i>Mannich</i> (1912)[26]	
Réaction de <i>Hantzsch</i> (1881) [27]	Condensation des aldéhydes, des esters β-céto et de l'ammoniaque dans l'acide acétique ou d'alcool au reflux. 
Réaction de <i>Petasis</i> (1993) [28].	
Réaction de <i>Passerini</i> (1921) [29].	
Réaction de <i>Strecker</i> (1850) [30].	
Réaction d' <i>Ugi</i> (1959) [31].	
Réaction de <i>Kabachnik-Fields</i> (1952) [32, 33].	

Plusieurs méthodes sont adoptées pour la synthèse des phosphonates, pour ces procédures la réaction de *Kabachnik-Fiels* est utilisée. La variation des catalyseurs se défait selon le type et le temps des réactions, on a choisi de citer ci-dessus les plus fréquemment:

Marcin Kalek et *al* [34] en 2008, utilisant comme catalyseur, Pd(PPh₃)₄, un couplage quantitatif de divers diesters H-phosphonate avec des halogénures d'aryle et de vinyle a été réalisé en moins de 10 min sous irradiation par micro-ondes, cette synthèse est représenté par la **Figure I.5**:

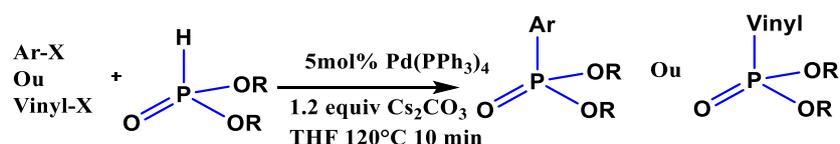
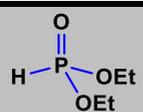
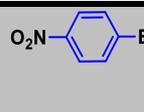
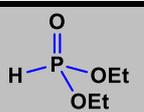
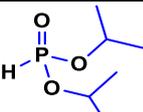
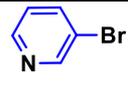
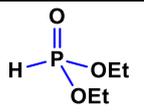
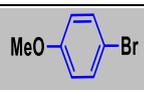
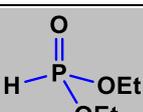
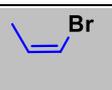
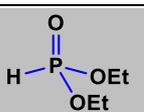


Figure I.5: Schéma réactionnel de Marcin Kalek [34].

Le **Tableau I.4** résume les différentes composées de cette synthèse.

Tableau I.4: Différentes molécules synthétisées par Marcin Kalek [34].

Alkyle	H-phosphonate	Rendement (%)	Alkyle	H-phosphonate	Rendement (%)
Ph-OTf		83			96
Ph-Br		87			86
		84			91

Une méthode efficace adoptée par *Gaston lavén* [35] permet la synthèse des diesters benzylphosphonates catalysées par le Palladium (0), cette réaction de couplage entre des halogénures de benzyle et des diesters H-phosphonates, en utilisant du Pd (OAc)₂ comme source de Palladium et du Xantphos comme ligand et N,N-diisopropylethylamine (DIPEA) comme une base. La **Figure I.6**, montre la procédure de cette réaction. Diverses séries des composés ont été évalués par cette méthode.

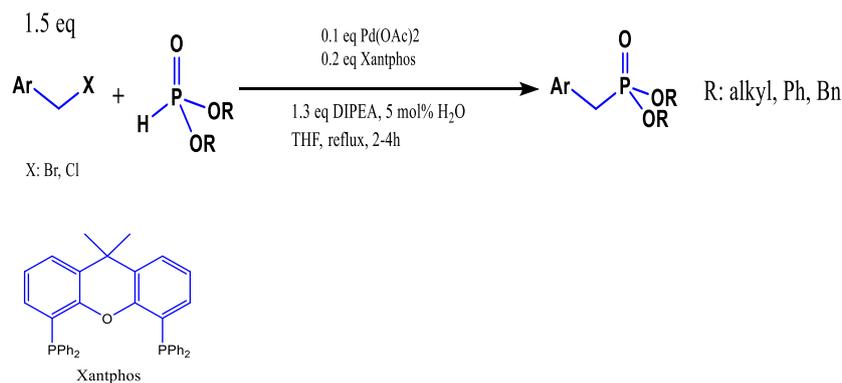


Figure I.6: Synthèse de Gaston lavén [35].

La réaction de *Moglie* [36] sur divers alcynes avec de dialcyle phosphite en présence du Cu_2O fournit des alcynylphosphonates avec de très bons rendements. Les réactions sont effectuées dans l'acétonitrile comme solvant et en l'absence d'additifs de base ou de ligand. Cette méthode simple et légère, comme le montre la **Figure I.7**, elle est compatible avec un large de groupes fonctionnels sur les alcynes de départ.

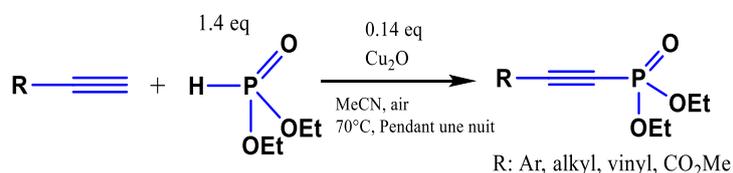


Figure I.7: La synthèse des alcynylphosphonates selon Moglie [36].

Une autre procédure pour la préparation des composés arylphosphorés, réalisé par *Dhokalt Ranjeet et al*[37] en 2013, en utilisant un métal de transition comme catalyseur: Le Cesium fluoride (CsF). La réaction d'*Arbuzov* est adoptée pour cette synthèse. La **Figure I.8** montre les étapes de cette réaction.

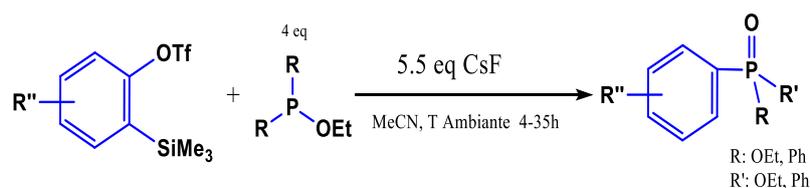


Figure I.8: La synthèse de Dhokalt [37].

Le **Tableau I.5** regroupe les différentes molécules synthétisées par **Dhokalt** avec les rendements et le temps de réaction.

Tableau I.5: Les différentes molécules de la synthèse de Dhokalt.

Composés	Produits	t(h)	Rendement(%)
		24	74
		4	78
		24	76
		30	81

Une autre procédure, qui consiste, un couplage efficace de diazophosphonates catalysé par CuI avec des alcynes fournit à des allenylphosphonates en utilisant du CuI comme catalyseur qui est peu coûteux, cette méthode est adoptée par **Chenggui Wu et al** [38] en 2016, illustré par la **Figure I.9**.

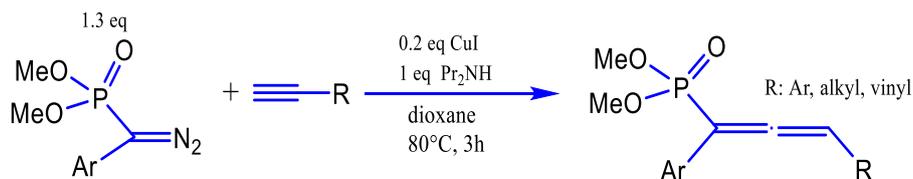


Figure I.9: Réaction de la synthèse des molécules de Chenggui Wu [38].

De plus, les groupes éthyle et isopropyle sont introduits dans le groupe allénique pour augmenter les rendements de cette méthode. Le **Tableau I.6** résume les produits de la synthèse selon *Chenggui*.

Tableau I.6: Les différentes molécules de la synthèse de Chenggui Wu.

Produits	Rendements (%)	Produits	Rendements (%)
	98		62
	70		95
	95		52

Un procédé simple pour la préparation de β -cétophosphonates par condensation d'esters et des phosphonates fournit des composés avec des rendements élevés en quelques minutes à 0°C. Cette procédure est adoptée par *Kevin M. Maloney* [39]. La simplicité de cette méthode est remarquable surtout l'ajout de la solution commerciale LDA (Lithium diisopropylamide) dans le mélange. (**Figure I.10**)

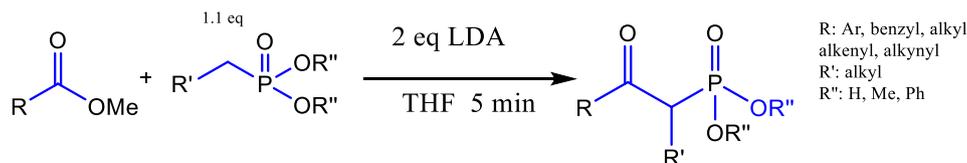


Figure I.10: Procédure de la synthèse de Kevin M. Maloney [39].

Les rendements des réactions de cette synthèse sont présentés selon le Tableau I.7:

Tableau I.7: Procédure de la synthèse de β -cétophosphonates.

Produits	Rendements (%)	Produits	Rendements (%)
	96		90
	94		85
			90

Selon *Sonia Montel* [40], une nouvelle voie de synthèse c'est: Deprotonative cross-coupling process, DCCP, qui permet à l'accès aux diarylméthylphosphonates via l'introduction de groupes aromatiques sur les phosphonates benzyliques. Dans cette réaction le catalyseur Pd(OAc)₂/Cata CXium a permis une réaction entre des dérivés de benzyle diisopropylphosphonate et des bromures d'aryle avec de très bons rendements (62-92%). (Figure I.11). (CPME: Cyclopentyl methyl ether).

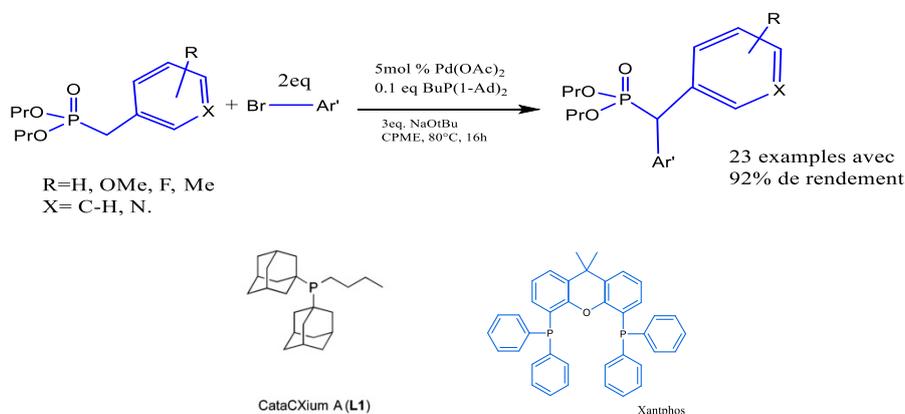


Figure I.11: Procédure de la synthèse des phosphonates catalysé par Pd(OAc)₂.

I.6.3. Les α -aminophosphonates

I.6.3.1. Définition

Les α -aminophosphonates sont des composés organophosphorés répondant à la formule $(RO)_2 P(O)CR'_2 NR''_2$. Ces composés sont des analogues structuraux des acides aminés dans lesquels une fraction carboxylique est remplacée par un acide phosphonique ou des groupes apparentés [41].

Agissant comme d'acides aminés, ils inhibent les enzymes impliquées dans le métabolisme des acides aminés et affectent ainsi l'activité physiologique de la cellule. Ces effets peuvent être exercés comme antibactériens, régulateurs de la croissance des plantes ou neuromodulateurs[42].

I.6.3.2. Réaction de Kabachnik-Fields

Cette réaction implique la synthèse des aminophosphonates dans une seule étape avec trois composés: Composé carbonyle, Amine et di-tri alkylphosphite selon la **Figure I.12**

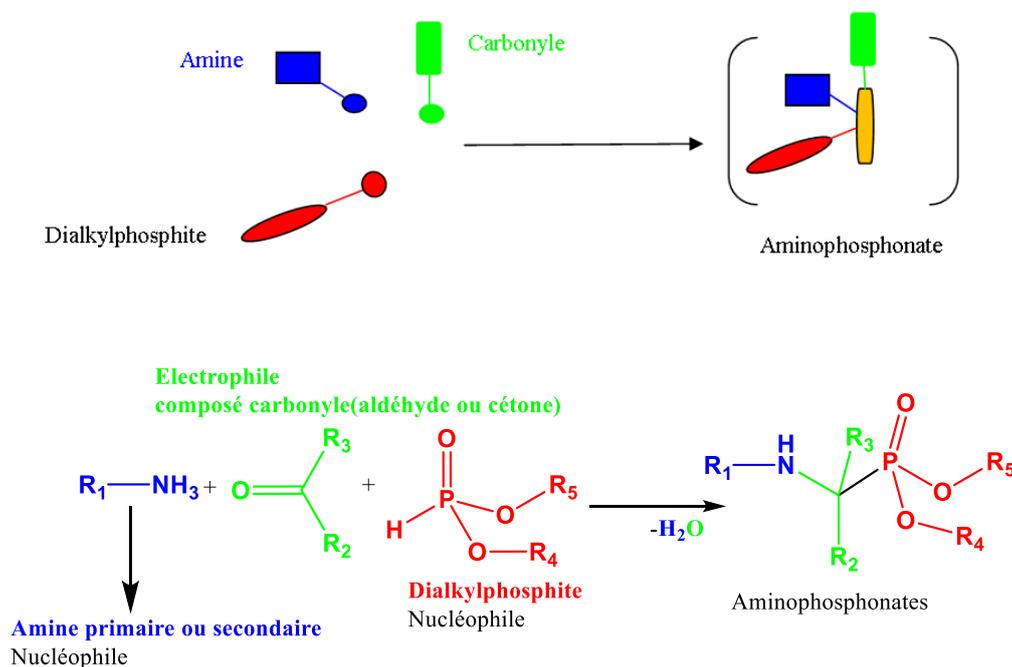


Figure I.12: Les composants de la Réaction de *Kabachnik-Fields* (One pot three compounds).

La procédure standard comprend généralement la réaction des quantités équimolaires de tous les composants dans le solvant approprié (par exemple benzène, toluène, isopropanol),

avec ou sans élimination de l'eau par distillation azéotrope. Le problème fondamental de la synthèse des α -aminophosphonates est la formation du fragment aminoalkyl-phosphonate: P(O)-C-N. Le mécanisme de cette réaction est porté par la **Figure I.13**

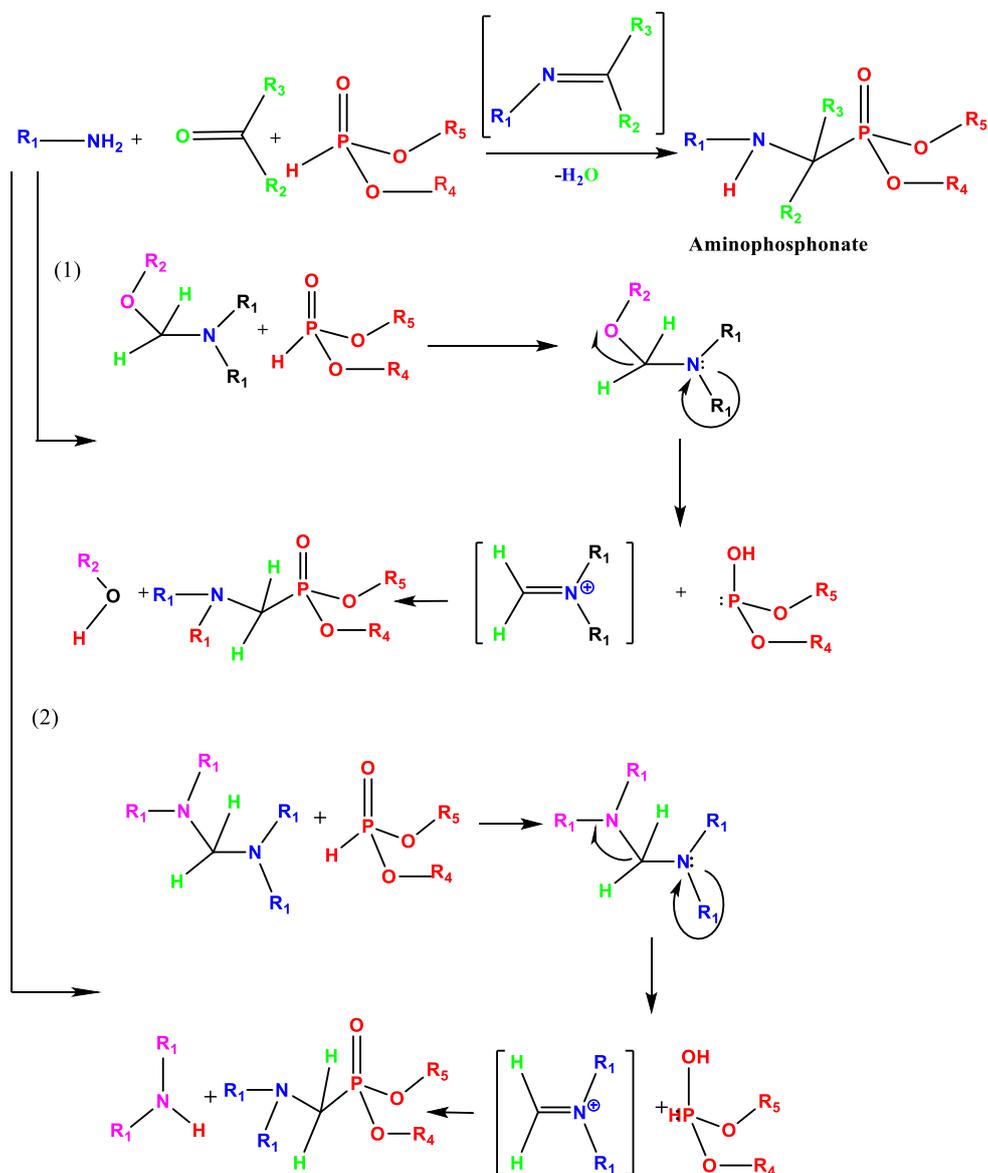


Figure I.13: Mécanisme de la réaction de Kabachnik-Fields.

Diverses méthodes de synthèse pour les α -aminophosphonates ont été rapportés [43-47], et le plus simple est l'addition des composés, contenant la liaison P-H à la liaison C = N- des imines (réaction de **Pudovik**[48], **Figure I.14**). En effet, on suppose que la première étape est la formation d'imine. Parce que sa formation est un processus réversible, l'élimination de l'eau formée, est utile pour l'ensemble du processus. Dans la deuxième étape, les composés ayant une liaison P-H s'ajoutent à la liaison C = N de l'imine transitoire, suivi de l'addition du type Pudovik pour donner des phosphonates comme produit final.

Amine + Carbonyle: Réaction de **Pudovik**: N-H forte base + C=O (Amines de basicité très forte, Alkyle amines)

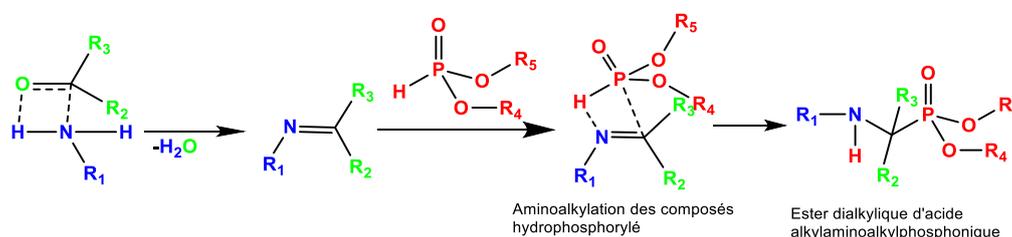


Figure I.14: Mécanisme de la réaction de Pudovik.

En fait, les dialkylphosphites sont capables de subir de nombreuses réactions d'addition, y compris l'addition à la liaison C = O pour donner des α -hydroxyphosphonates (réaction d'**Abramov**[49], **Figure I.15**). Une des complications possibles de la réaction de **Kabachnik-Fields** est que: les dialkylphosphites peuvent subir une addition d'**Abramov** à la liaison C = O, donnant des α -hydroxyphosphonates.

Hydroxyphosphoryle + Carbonyle: Réaction de **Abramov**: P-H faible base + C=O (Amines de basicité faible, Aryle amines)

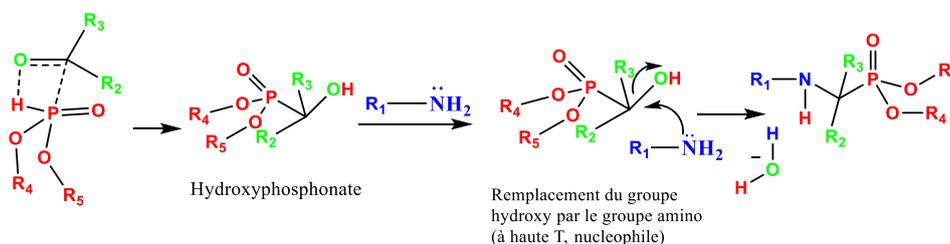


Figure I.15: Mécanisme de la réaction d'Abramov.

I.6.3.3. Conditions et catalyse

Les nouvelles tendances dans la réalisation de cette réaction sont liées à l'application de:

✓ *Synthèse assistée par Micro-ondes seul ou en combinaison avec un catalyseur:*

L'irradiation aux micro-ondes dans des conditions sans solvant a également montré son utilité dans la synthèse organique[50-54], cette technique est très rapide avec de courts temps et un rendement élevé.

On peut citer comme exemple les travaux de **Kaboudin**[55], qui consiste à une méthode simple, efficace et générale pour la synthèse des composés 1-aminoalkylphosphonates à travers une réaction entre aldéhyde et amine en présence Al_2O_3 comme catalyseur sans solvant à l'aide de la micro-onde comme le montre la **Figure I.16**. Il a également été constaté que cette méthode a donné les produits désirés avec excellents rendements.

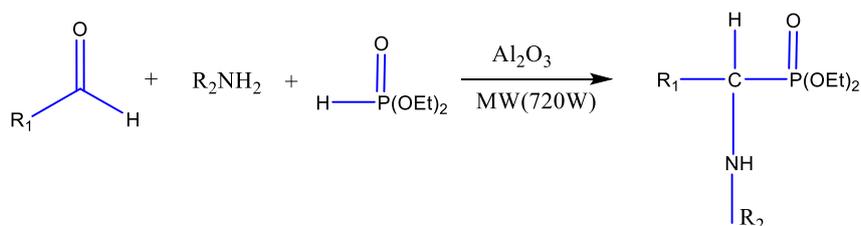


Figure I.16: Synthèse de la réaction de Kaboudin.

✓ *Liquides ioniques comme solvants:*

L'utilisation des liquides ioniques comme milieu de réaction alternative est devenir un thème établi et vigoureux en chimie. Non seulement les liquides ioniques supportent bien la réaction, leur utilisation évite les exigences pour les promoteurs ajoutés (base ou l'acide est souvent nécessaire), rend le système tolérant à l'eau, et permet un couplage en une seule étape plutôt que les deux étapes habituelles méthodes [56-57].

Thomas Welton[58], décrit l'utilisation des liquides ioniques avec quelques propriétés physiques simples des liquides ioniques qui les rendent intéressants comme solvants pour la synthèse comme suivantes:

- Ils sont des bons solvants pour une large gamme de matériaux inorganiques et organiques, et des combinaisons inhabituelles des réactifs peuvent être amenées dans la même phase.

- Ils sont souvent composés d'ions mal coordonnés, ils ont donc le potentiel d'être encore très polaires solvants non coordonnés.
- Ils sont immiscibles avec un certain nombre de solvants organiques et fournir une alternative polaire non aqueuse pour les systèmes biphasés.

Les liquides ioniques hydrophobes peuvent également être utilisés comme non miscibles phases polaires avec de l'eau.

- Les liquides ioniques sont non volatile, donc ils peuvent être utilisés dans un vide poussé systèmes et éliminer de nombreux problèmes de confinement.
- *Utilisation des catalyseurs:*

Plusieurs catalyseurs d'acides de *Lewis*, tels que : InCl_3 , LiClO_4 , $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$, $\text{ZrOCl}_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, BiCl_3 , FeCl_3 , LaCl_3 [59-66], ont également été utilisés pour favoriser cette réaction, seulement l'inconvénient de ces catalyseurs, c'est que pendant la formation d'imine l'eau qui existe peut décomposer ou désactiver ces acides de *Lewis*. Pour cette raison, des agents déshydratants sont nécessaires.

- *Utilisation d'agents déshydratants appropriés:*

L'utilisation des catalyseurs avec un agent déshydratant a résolu le problème de dégradation de ces catalyseurs or l'utilisation des catalyseurs stables dans l'eau tel que: Les acides de *Bronsted* comme l'acide oxalique. Plusieurs agents déshydratants sont utilisés avec les acides de *Lewis* tel que: MgSO_4 ou des tamis moléculaires[67-69].

Plusieurs synthèses ont été réalisées dans notre laboratoire LEMMC UFA Sétif-1, on peut citer les travaux de:

Hellal et al [70] ont décrit une nouvelle procédure pratique et à haut rendement en 2016 pour la préparation de diéthyl α -aminophosphonates dans l'eau par la réaction de Kabachnik et Fields d'aldéhydes aromatiques, d'aminophénols et de phosphites de dialkyle en présence d'une faible quantité des catalyseurs naturel, recyclable et hautement stable (10% en moles) tels que: acides citrique, malique, tartrique et oxalique. Autres travaux [71] ont été faite pour la synthèse d'une série de composés à base d'aminophénole.

La synthèse présentée par *Mehri* et al [72] des acides aminophosphoniques par la méthode de *Moedritzer-Irani*, ces composés présentent une activité antioxydante.

I.7. Application des organophosphorés

Les composés organophosphorés sont largement utilisés dans le monde, principalement dans l'agriculture comme insecticides, herbicides et régulateurs de croissance des plantes[73]. Ils ont également été utilisés comme agents neurotoxiques dans la guerre chimique et comme agents thérapeutiques, tels que l'écothiopate utilisé dans le traitement du glaucome[74]. La recherche sur les composés organophosphorés trouve une application importante dans les synthèses (Wittig, Mitsunobu, Staudinger, organocatalyse, etc.)([75, 77]. L'utilisation de composés organophosphorés comme ligands achiraux ou chiraux pour un métal de transition catalysées transformations se développent également rapidement dans la synthèse de laboratoire et production industrielle[78, 79]. En outre, un composé organophosphoré peut être utilisé comme retardateurs de flamme pour tissus et agents plastifiants et stabilisants de industrie des plastiques, extractants sélectifs pour sels métalliques de minerais, additifs pour produits pétroliers et inhibiteurs de corrosion.

I.7.1. Dans la corrosion

Dans le cadre de l'inhibition du phénomène de corrosion, l'examen de la bibliographie amène à constater que les phosphonates sont en général de bons inhibiteurs. Ils sont généralement des inhibiteurs anodiques, ils inhibent surtout dans les milieux neutres et légèrement alcalins en présence de l'oxygène dissout. Les phosphonates sont de bons agents complexants, ils forment facilement des complexes avec différents ions métalliques, ces complexes ont souvent la propriété d'avoir une faible constante de solubilité et leur formation à l'interface peut inhiber la dissolution métallique.

R. Laamari [80] en 2011 à étudier L'efficacité de l'acide hexa méthylène diamine tétra méthylphosphonique (HMDTMP), en tant qu'inhibiteur de corrosion pour l'acier au carbone dans 0,5 M HCl, cette étude à été déterminée par des mesures gravimétriques et électrochimiques. Les courbes de polarisation indiquent que le composé est un inhibiteur mixte, affectant à la fois les courants de corrosion cathodique et anodique. L'adsorption des dérivés HMDTMP sur la surface de l'acier au carbone est en accord avec le modèle d'isotherme d'adsorption de Langmuir, et la valeur d'énergie libre de Gibbs calculée confirme la nature chimique de l'adsorption.

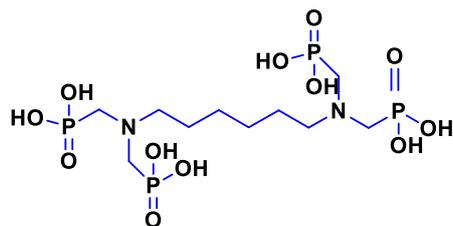


Figure I.17: Structure de l'acide hexaméthylène diamine tétra méthylène phosphonique (HMDTMP).

Une étude de *Najoua Labjar et al* [81] en 2010 ont été étudiés la propriété d'inhibition de la corrosion et l'activité antibactérienne de l'acide aminotri-(méthylène phosphonique) (ATMP). ATMP a été évalué comme un inhibiteur de corrosion pour l'acier au carbone en solution HCl 1M en utilisant la perte de poids, la polarisation potentiodynamique et électrochimique techniques de spectroscopie d'impédance (EIS).

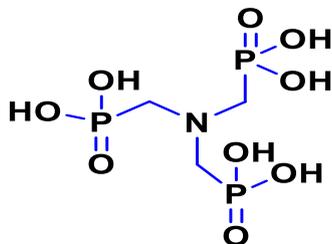


Figure I.18: Structure moléculaire de l'acide aminotris (méthylène phosphonique) (ATMP).

Salasi en 2007[82] étudie le comportement électrochimique du silicate de sodium et de l'acide 1-hydroxyéthylidène-1,1-diphosphonique (HEDP) sur le contrôle de la corrosion de l'acier au carbone dans des solutions neutres et aérées a été étudié par spectroscopie d'impédance électrochimique et technique de polarisation Tafel.

Bouklah [83] en 2011 un nouvel inhibiteur de corrosion, à savoir le 2- (2-oxopyrrolidin-1-yl) éthyl phosphonate de diéthyle (P1) (**Figure I.19**) a été synthétisé et son action sur la corrosion de l'acier dans une solution H₂SO₄ 0,5 M a été étudiée. L'efficacité d'inhibition augmente avec la concentration de P1 elle atteint 86% à 5.10⁻³ M. P1 adsorbe sur l'acier surface selon le modèle d'adsorption de Langmuir. Effet de la température est également étudié dans le 298-353 K.

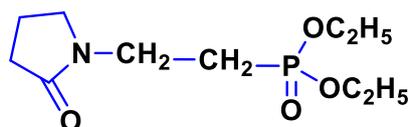


Figure I.19: Structure de l'inhibiteur P1.

En 2011 *Appa rao* [84], un film protecteur a été développé à la surface de l'acier au carbone à faible teneur en chlorure environnement aqueux en utilisant un mélange synergique d'un environnement favorable l'acide phosphonique, la N, N-bis (phosphonométhyl) glycine (BPMG) (**Figure I. 20**) et les ions zinc. La spectroscopie photo électronique à rayons X (XPS) du film a montré la présence les éléments de fer, phosphore, azote, oxygène, carbone et zinc.

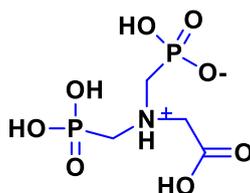


Figure I. 20: Structure de N, N-bis (phosphonométhyl) glycine (BPMG).

I.7.2. Dans l'agriculture

Pendant des années, de nombreux composés organophosphorés ont été fabriqués et utilisés en très grandes quantités dans l'agriculture, non seulement comme les insecticides mais aussi comme herbicides et dans d'autres applications. Les composés phosphorés ont des avantages distincts dans le marché des pesticides; ils sont relativement faciles à faire, facilement biodégradable par hydrolyse, de sorte que les problèmes de l'activité résiduelle, si grave avec les pesticides d'hydrocarbures chlorés, sont à évités.

Le Parathion a été l'un des premiers insecticides produits et commercialisés; Il était très populaire dans les années 1960, mais après cette période, l'intérêt du Parathion a considérablement diminué avec l'introduction d'agents plus sûrs. Certainement, de nombreux composés sont maintenant produits qui sont relativement inoffensifs pour les humains mais avec une excellente toxicité pour les insectes par exemple l'insecticide de jardin bien connu Malathion et Phosmet avec (**Figure I. 21**)[85].

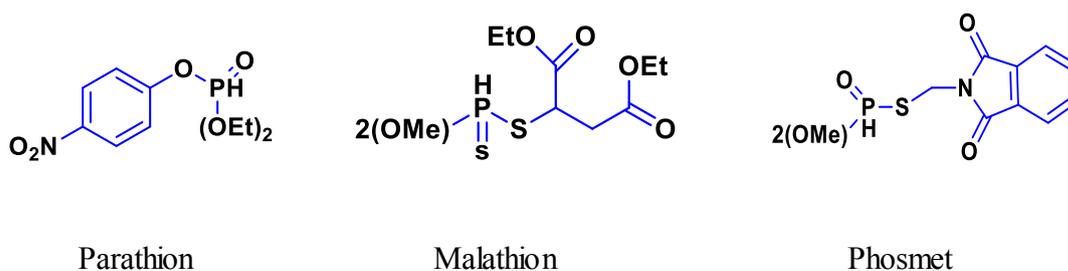


Figure I.21: Exemple de quelques insecticides et herbicides à base de la famille organophosphorés.

I.7.3. Dans la pharmacologie

Les phosphonates et les phosphinates ce sont des composés importants dans l'industrie, l'agriculture et la médecine ainsi que dans la vie quotidienne. Sauf pour être des pesticides, des détergents, ou agents anticorrosifs, ils peuvent être utilisés comme inhibiteurs puissants des enzymes humaines et bactériennes, en combattant les conditions pathologiques ou des infections. Les composés organophosphorés peuvent influencer plusieurs enzymes bactériennes, en particulier la glutamine synthétase, l'uréase ou l'hexokinase.

Les composés organophosphorés disponibles sur le marché sont principalement des acides bisphosphoniques. Ils sont le plus souvent utilisés comme inhibiteurs de la résorption osseuse induite par les ostéoclastes dans le traitement de l'ostéoporose et d'autres maladies osseuses. Les nouvelles générations de médicaments bisphosphoniques sont des composés azotés. La présence d'azote améliore la capacité des phosphonates à se lier au site actif de la farnésyl diphosphate synthase d'une manière similaire aux substrats naturels [86-88].

les nucléosides phosphonates acycliques qui ont annoncé une nouvelle stratégie pour le traitement de diverses infections par le virus de l'ADN (herpès, adéno-, pox, papillomavirus) (Cidofovir), SIDA (Ténofovir) et l'hépatite B (Adéfovir).

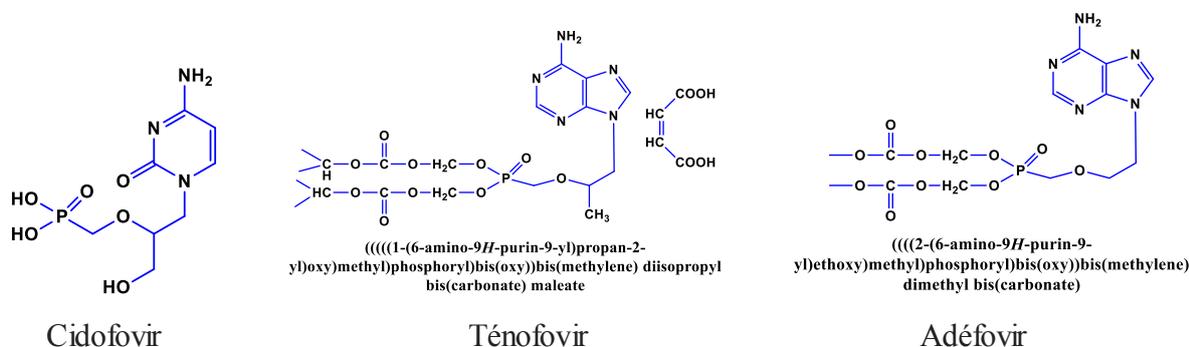


Figure I. 22: Structure des Cidofovir, Tenofovir et Adefovir

I.8. Calcul quantique

Les méthodes de la chimie quantique sont devenues très utiles pour la connaissance de la géométrie moléculaire, ainsi que pour l'élucidation de la structure électronique et la réactivité des molécules [89]. Ainsi, ces méthodes sont devenues courant dans les études d'inhibition de la corrosion. Le concept d'évaluation de l'efficacité d'un inhibiteur de corrosion à l'aide de la chimie numérique consiste à rechercher des composés et l'expérience chimiques sous une forme mathématiquement quantifiée et informatisée.

De nombreux chercheurs signalent que l'effet d'inhibition dépend principalement de certaines propriétés physico-chimiques et électroniques de l'inhibiteur organique qui se

rappellent à ses groupes fonctionnels, des effets stériques, de la densité électronique des atomes donneurs, etc. [90, 91].

I.8.1. Paramètres quantiques chimiques

Les méthodes de la chimie quantique et les techniques de modélisation moléculaire permettant de définir un grand nombre de quantités moléculaires caractérisant la réactivité, la forme et les propriétés de liaison d'une molécule complètent ainsi que de fragments moléculaires et de substituant. L'utilisation de paramètres théoriques présente deux avantages principaux: premièrement, les composés et leurs divers fragments et substituant peut être directement caractérisés sur la base de leur structure moléculaire uniquement; et deuxièmement, le mécanisme proposé de l'action peut être directement expliquée en termes de réactivité des composés étudiés[92].

Les principaux paramètres quantiques chimiques peuvent être subdivisés comme suit:

I.8.1.1. Charges atomiques

Toutes les interactions chimiques sont soit électrostatiques (polaires) soit orbitales (covalentes). Les charges électriques dans la molécule sont évidemment responsables des interactions électrostatiques. Les densités ou les charges d'électrons locaux sont importantes dans de nombreuses réactions chimiques et pour les propriétés physico-chimiques des composés. Ainsi, les charges atomiques ont été largement utilisés comme indices de réactivité chimique ou comme mesures des interactions intermoléculaires faibles.

Malgré son utilité, le concept de charge atomique partielle est quelque peu arbitraire, car il dépend de la méthode utilisée pour délimiter entre un atome et autre. En conséquence, il existe des nombreuses méthodes d'estimation des charges partielles. L'analyse de la population *Mulliken*[93] est principalement utilisée pour le calcul de la distribution des charges dans une molécule. Ces quantités numériques sont faciles à obtenir et permettent au moins une compréhension qualitative de la structure et de la réactivité des molécules[94].

De plus, les charges atomiques sont utilisées pour la description de la polarité moléculaire des molécules.

I.8.1.2. Énergies orbitales moléculaires

L'énergie de la plus haute orbitale moléculaire occupée (E_{HOMO}) et l'énergie de la plus basse orbitale moléculaire inoccupée (E_{LUMO}) sont des paramètres chimiques quantiques très populaires. Ces orbitales, également appelées orbitales frontières, déterminant la manière dont la molécule interagit avec d'autres espèces. Le HOMO est l'orbitale qui pourrait agir comme un donneur d'électrons, car c'est l'orbitale le plus externe (énergie la plus élevée)

contenant des électrons. Le LUMO est l'orbitale qui pourrait agir comme l'électron accepteur, car c'est l'orbitale la plus interne (énergie la plus basse) qui a de la place pour accepter les électrons. Selon la théorie des orbitales moléculaires frontière, la formation d'un état de transition est due à une interaction entre les orbitales frontières (HOMO et LUMO) des réactifs [95]. L'énergie HOMO est directement liée au potentiel d'ionisation et l'énergie LUMO est directement liée à l'affinité électronique. L'écart (HOMO – LUMO), c'est-à-dire la différence d'énergie entre le HOMO et le LUMO, est un indice de stabilité important[96]. Un grand écart (HOMO – LUMO) implique une stabilité élevée de la molécule dans les réactions chimiques[97].

1.8.1.3. La dureté globale (η) et la mollesse (σ)

Le concept de «dureté» a également été défini sur la base de l'écart énergétique (HOMO – LUMO). La définition qualitative de la dureté est étroitement liée à la polarisabilité, car une diminution de l'écart énergétique conduit généralement à une polarisation plus facile de la molécule[98]. La *mollesse*, σ , est simplement l'inverse de la dureté.

1.8.1.4. Moment dipolaire (μ)

La quantité la plus utilisée pour décrire la polarité est le moment dipolaire de la molécule[99]. Le moment dipolaire est la mesure de la polarité d'une liaison covalente polaire. Il est défini comme le produit de la charge sur les atomes et la distance entre les deux atomes liés. Le moment dipolaire total, cependant, ne reflète que la polarité globale d'une molécule.

1.8.1.5. Energie

L'énergie totale calculée par les méthodes de la chimie quantique est également un paramètre important. L'énergie totale d'un système est composée de l'énergie interne, potentielle et cinétique. **Hohenberg** et **Kohn**[100] ont prouvé que l'énergie totale d'un système, y compris celle des effets corporels des électrons (échange et corrélation) en présence du potentiel externe statique (par exemple, les noyaux atomiques) qui est une fonction unique de la densité de charge.

La valeur minimale de l'énergie totale fonctionnelle est l'énergie à l'état fondamental du système. La densité de charge électronique qui donne ce minimum est alors l'énergie exacte de l'état fondamental d'une seule particule.

I.8.2. La théorie de la fonctionnelle de densité (DFT)

La théorie de la fonctionnelle de densité (DFT) est utilisée pour étudier la structure électronique, principalement l'état fondamental des systèmes à plusieurs corps, en particulier les atomes, les molécules et les phases condensées. L'objectif principal du DFT est de remplacer la fonction d'onde électronique à plusieurs corps par la densité électronique comme quantité de base[101]. Toute fonction d'échange peut être combinée avec n'importe quelle fonction de corrélation dans les calculs DFT.

Par exemple, la notation BLYP / 6-31G * indique un calcul fonctionnel de densité effectué avec la fonction d'échange Becke 1988 et la fonction de corrélation Lee-Yang-Parr, avec les orbitales développées dans un ensemble de base 6-31G * [102]. En citent quelques travaux réalisés utilisés cette méthode:

En 2006, *Ma* et al [103] ont tenté de trouver des paramètres théoriques pour caractériser les propriétés d'inhibition de trois composés hétérocycliques azotés, à base de pyridine contre la corrosion de l'acier en utilisant une méthode ab initio avec la base HF/LANL2DZ. Selon leurs résultats, l'efficacité d'inhibition de la corrosion est liée à l'énergie HOMO. Ils ont également étudié l'interaction entre ses molécules et les atomes de Fer, ils ont constaté que le plus stable complexe formé celui qui a la valeur inférieure d'énergie et il a des meilleures propriétés inhibitrices.

Les structures électroniques et moléculaires de plusieurs composés hétérocycliques, comme le 1,3,4-thiadiazole et ses dérivés ont été calculées par *Rodriguez-Valdez* et al[104] au moyen de la méthode B3LYP/ STO-3G *. Des paramètres tels que l'énergie totale, ΔE , les énergies HOMO et LUMO, le moment dipolaire (μ) et la dureté globale (η) ont été calculés pour chacun des dérivés du 1,3,4-thiadiazole, à la fois dans les deux phases gazeuse et liquide. Aucune différence significative n'a été trouvée pour les structures de ces composés en phases gazeuse et liquide. *Rodriguez-Valdez* et al[105] ont effectuait des calculs de 4-amino-1,2,3,5-thiatriazole et de 5-amino-1,2,3,4-thiatriazole en utilisant une fonction de densité modifiée.

En raison du manque d'expérimentations données pour ces composés, ils ont fait une comparaison de leurs résultats avec les résultats de calcul précédents. Ils ont trouvé un bon accord entre les résultats de ces études indiquant que des résultats précis pouvaient être obtenus dans un délai raisonnable en utilisant leur nouvelle méthode DFT.

Une étude théorique similaire sur l'efficacité d'inhibition de la corrosion de dérivés d'imidazoline(l'hydroxyéthyle, l'aminoéthyle et de l'amidoéthyle) a également été réalisée par *Rodriguez-Valdez* et al [106] utilisant la DFT pour obtenir des informations sur leur structure

moléculaire et ces propriétés liée à l'efficacité d'inhibition de ces inhibiteurs.. Les corrélations obtenues et les conclusions théoriques concordent bien avec les résultats expérimentaux.

Feng et al. [107] ont effectué les calculs d'une monocouche autoassemblée de 2-mercaptobenzothiazole (MBT) afin d'étudier les interactions adsorbat-surface. Ils ont calculé des paramètres tels que les charges atomiques pour deux formes tautomères de la molécule MBT (c'est-à-dire le thiol et le thione), les énergies HOMO et LUMO et l'énergie d'interaction entre le MBT et le Fer. Ils ont choisi le benzothiazole pour comparer les résultats obtenus par MBT. Les énergies HOMO de deux formes de Le MBT étaient plus grandes que celui du benzothiazole. Ces résultats ont montré l'importance de l'atome de soufre exocyclique dans la formation des monocouches autoassemblées sur le Fer. L'interaction des calculs d'énergie a également prédit que le MBT s'adsorbe chimiquement à la surface du Fer, très probablement via l'atome de soufre exocyclique.(**Figure I.23**).

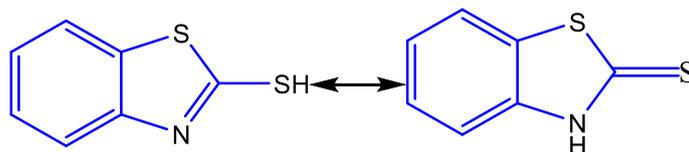


Figure I.23: Les deux formes tautomères de 2-mercaptobenzothiazole (MBT).

Li et al[108] ont calculé les énergies HOMO et LUMO, l'écart énergétique, les densités orbitales moléculaires et le moment dipolaire de trois dérivés de triazole nouvellement synthétisés en tant qu'inhibiteurs de corrosion de l'acier doux en milieu acide par DFT utilisant une base 3-21G *. Ils n'ont pas pu trouver de relation entre l'efficacité d'inhibition et le moment E_{HOMO} , E_{LUMO} et dipolaire des molécules. Par conséquent, ils ont essayé de réduire la complexité du processus d'adsorption en utilisant uniquement les valeurs des ΔG°_{ads} obtenues à partir des calculs thermodynamiques. Selon l'énergie libre d'adsorption et les paramètres quantiques calculés, deux types d'interactions, la chimisorption et la physisorption, étaient responsables du comportement d'inhibition de ces dérivés de triazole.

Gao et **Liang** [109] ont étudié l'efficacité de l'inhibition de deux alcools aminés (EAP) (DEAP) comme anticorrosion du laiton dans l'eau atmosphérique simulée. Ils ont calculé les charges Mulliken, les énergies HOMO et LUMO, l'énergie totale et le moment dipolaire en utilisant la méthodologie B3LYP/6-311G**. Selon leurs résultats de calcul, l' E_{HOMO} de DEAP était plus élevé que dans le cas de EAP. Ils ont trouvé une corrélation entre l'efficacité d'inhibition du DEAP avec des valeurs plus élevées d' E_{HOMO} et des valeurs plus faibles de ΔE

et de moment dipolaire, ce qui était en bon accord avec les résultats expérimentaux (**Figure I.24**).

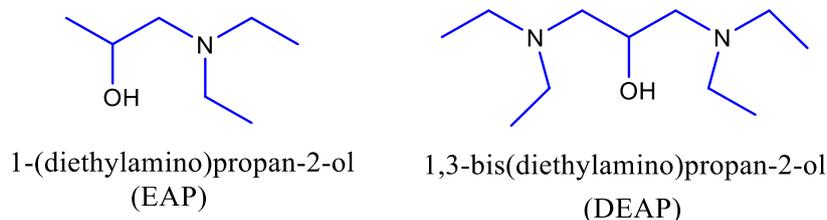
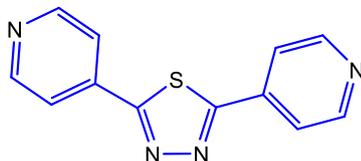


Figure I.24: Structures moléculaires d'alcools aminés.

Lebrini et al [110] ont étudié l'effet du 2,5-bis (4-pyridyl) - 1,3,4-thiadiazole (4-PTH) et de ses dérivés (n-PTH; pour n = 2 et n = 3) comme inhibiteur de corrosion de l'acier doux en différents milieu acide (1M HCl, 0.5 M H₂SO₄, 1M HClO₄) par la méthode HF/3-21G (Hartree–Fock) **Figure I.25**. Les énergies de HOMO et LUMO et les moments dipolaires ont été calculés. Ils ont développé un modèle de résistance linéaire (LR) basé sur le moment dipolaire, E_{HOMO} et E_{LUMO}. Ils ont obtenu un coefficient de corrélation multiple significative (R > 0,93) qui indique la variation de l'inhibition de la corrosion avec la structure des inhibiteurs.



2,5-di(pyridin-4-yl)-1,3,4-thiadiazole (4-PTH)

Figure I.25: Formule chimique du 4-PTH.

Sahin et al [111] ont étudié la dépendance de l'efficacité d'inhibition de trois composés hétérocycliques selon la **Figure I.26**: 3-ATA, 4-HQ et 3-ATA-Q, en utilisant la base B3LYP / 6-31G (d). Des paramètres tels que les énergies HOMO et LUMO, l'écart énergétique, les charges atomiques nettes, les moments dipolaires, les énergies totales et d'interaction ont été calculés. Un bon accord a été trouvé entre les données expérimentales et théoriques.

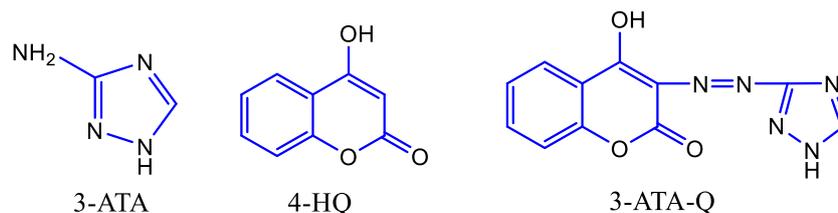


Figure I.26: Structures chimiques des composés hétérocycliques testé par *Sahin*.

Bentiss et al [112] en 2002, ont effectués des calculs théoriques sur les composés només par n-MOX (n=2,3 et 4) comme illustre la **Figure I.27**, en tant qu'inhibiteurs de corrosion pour l'acier doux dans 1 M HCl et 0,5 M H₂SO₄ pour comprendre les différences structurales induites par différentes positions du groupe méthoxy, pour cette raison, Ils ont utilisé la méthode Monte Carlo. Les énergies HOMO et LUMO, écart énergétique, charges sur les atomes d'azote pour ces deux conformères sont calculées en utilisant la méthode RHF/3-21G*. Leurs résultats ont révélé que l'efficacité d'inhibition supérieure trouvée expérimentalement du 2-MOX. Ce résultat peut être expliquée de fait que densités électroniques dans les molécules neutres et par la forme cationique de cette molécule hautement stabilisée par liaison hydrogène.

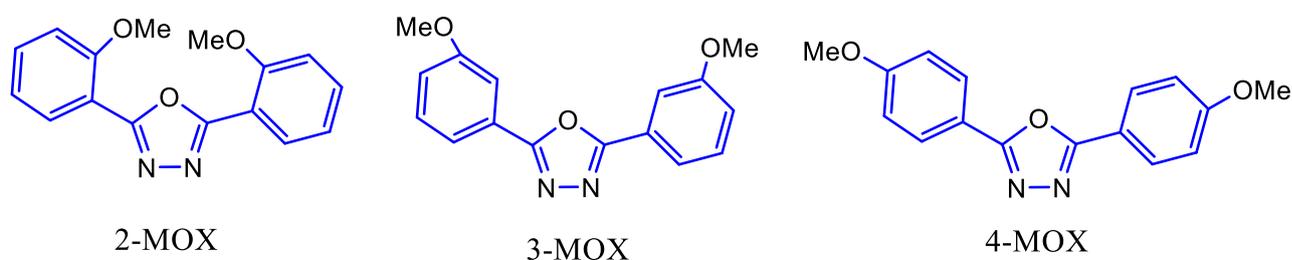


Figure I.27: Structure chimique des inhibiteurs investigués n-MOX.

I.9. Simulations de la dynamique moléculaire

La théorie des sciences comme objectif ultime la compréhension et la prédiction des phénomènes naturels. En physique et en chimie, la théorie et l'expérience ont bien fonctionné pour interpréter les résultats des mesures et fournir des prédictions qui facilitent leur conception. Les théories les plus réussies utilisent une combinaison d'approches analytiques et informatiques. ils ont donné naissance à la "biophysique théorique", un domaine en pleine expansion qui a un impact significatif sur de nombreux domaines de la recherche chimique et biologique. La disponibilité des superordinateurs a contribué au développement de ce domaine, mais la principale raison de cette croissance est l'introduction et l'application de méthodes de simulation de la dynamique moléculaire [113, 114].

Les simulations dynamiques ont maintenant été étendues pour inclure non seulement le mouvement moléculaire, mais aussi le raffinement des structures macromoléculaires basées sur les données de rayons X et de RMN et l'échantillonnage de l'espace de configuration

requis pour l'évolution des changements d'énergies libres induits par les mutations et autres perturbations.

I.9.1. Application de la simulation dynamique dans la corrosion

Dans cette partie on va citer quelques travaux qui ont utilisé la simulation dynamique dans la corrosion soit avec une étude comparative soit seule.

Les travaux de **Sebastijan Peljhan**[115] sur benzotriazole ((BTAH) utilisé comme un inhibiteur de corrosion exceptionnellement pour le cuivre sur les surfaces: Cu (111), Cu (100) et le Cu (110) ont été étudiés et caractérisés à l'aide des calculs DFT et la MDS. Les résultats montrent que le benzotriazole s'adsorbe soit chimisorption dans une géométrie verticale, soit avec physisorption avec le plan moléculaire presque parallèle à la surface du cuivre.

Les travaux de **Khaled** [116] décrivent une corrélation entre l'expérimentale et l'étude théorique par MDS, Dans ses recherches la modélisation moléculaire a été utilisée pour évaluer les paramètres structuraux, électroniques et la réactivité des dérivés de benzimidazole sélectionnés en fonction de leur efficacité en tant qu'inhibiteurs de corrosion.

La surface en Fer (001) a été choisie pour l'étude de cette simulation. La simulation MD de l'interaction entre les dérivés moléculaires du benzimidazole et la surface de Fe (001) a été réalisée dans une boîte de simulation (14,33Å × 14,33Å × 28,66 Å) avec des conditions. Le substrat en fer avec le plan (001) a d'abord été optimisé à une énergie minimale, puis l'addition des molécules de dérivés de benzimidazole près de la surface a été effectuée et le comportement de la molécule de benzimidazole sur la surface Fe (001) a été simulé. La simulation MD a été effectuée à 25°C, NVT, avec un pas de temps de 0,1 fs et un temps de simulation de 50 ps. Les résultats illustrent que ses composés peuvent être absorbés sur la surface Fe à travers le cycle aromatique du benzimidazole et la chaîne latérale (furanyl, pyridyle et thiazolyle). En conséquence, la partie exposée de la surface Fe peut être réduite par la couverture du groupement benzimidazole et les chaînes latérales, empêchant ainsi l'attaque d'acide sur la surface du Fer.

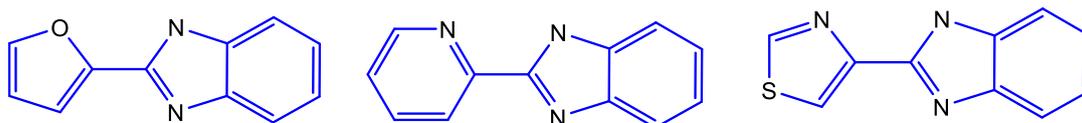


Figure I.28: Structures chimiques des composés selon **Khaled**.

Ajoutant une autre recherche en 2016 de **Yujie Qiang** et **Lei Guo**[117] sur l'utilisation de la simulation Monte Carlo pour clarifier le mécanisme d'inhibition de l'effet synergique. Le comportement d'adsorption des deux composés: 2,6-diaminopyridine(DAP) et tartaric acid (TTA) (comme le montre la **Figure I.29**) sur la surface du Fe(110) a été étudié via le module de localisation d'adsorption d'Accelrys Inc. Les simulations ont été effectuées dans une boîte de simulation (19,8×19,8×40,1 Å) avec des conditions aux limites périodiques.

Les résultats de cette étude, montrent que ces molécules sont adsorbées avec un mode parallèle en toutes circonstances. En particulier, une adsorption synergique de la molécule de DAP et de TTA s'est produite lorsque la combinaison des deux inhibiteurs, indiquant une capacité d'inhibition favorable pour la corrosion de l'acier est raisonnable. Ils ont étudié ces deux molécules dans deux phases (gazeuse et aqueuse).

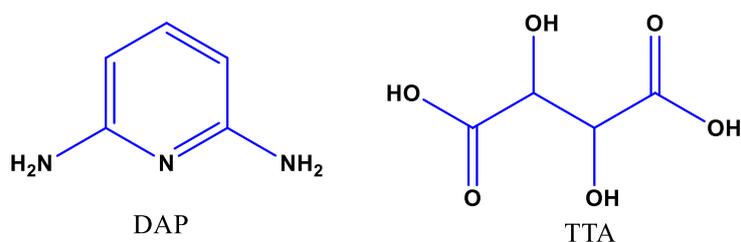


Figure I.29: Molécule étudiées par Yujie.

La publication de **Lei Guo** et al[118] en 2014 sur les dérivés de triazole avec trois types de surface: Fe(110), Fe(100) et Fe(111) et par conséquent la surface Fe(110) est la plus stable, donc la surface Fe(110) est choisie pour simuler le processus d'adsorption. Les structures des inhibiteurs étudiés sont représentées par la **Figure I.30**:

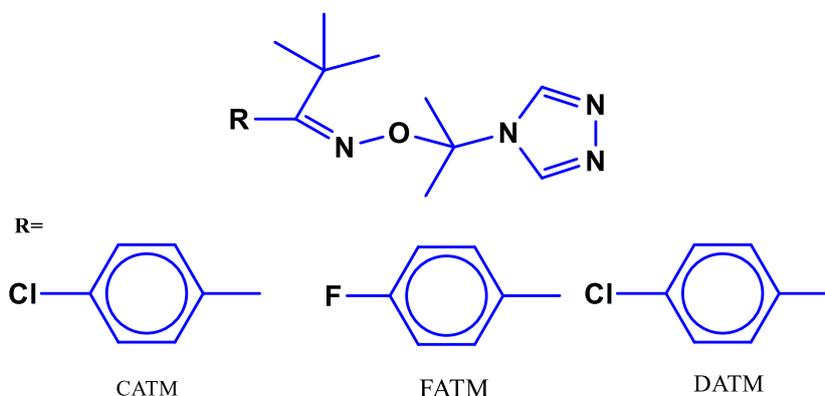


Figure I.30: Structures des inhibiteurs selon l'étude de **Lei Guo**[118].

En outre, cette études de simulation ont été appliquées pour rechercher le meilleur espace configurationnel du système triazole / Fer. Les résultats suggère que le dérivé des molécules du triazole s'adsorbent sur la surface de Fe (110) de manière plane à proximité en phase gazeuse, mais présentent des distorsions ou des angles dièdres avec des énergies d'adsorption plus élevées en phase aqueuse.

Selon *Qiang*, cela est dû à la zone libérée et à l'augmentation de l'énergie d'adsorption d'ensemble provoquée par cette réorientation. L'effet solvant a produit de petits changements dans la molécule et la structure électronique des molécules inhibitrices. Mais ça peut améliorer la stabilité du système anticorrosion.

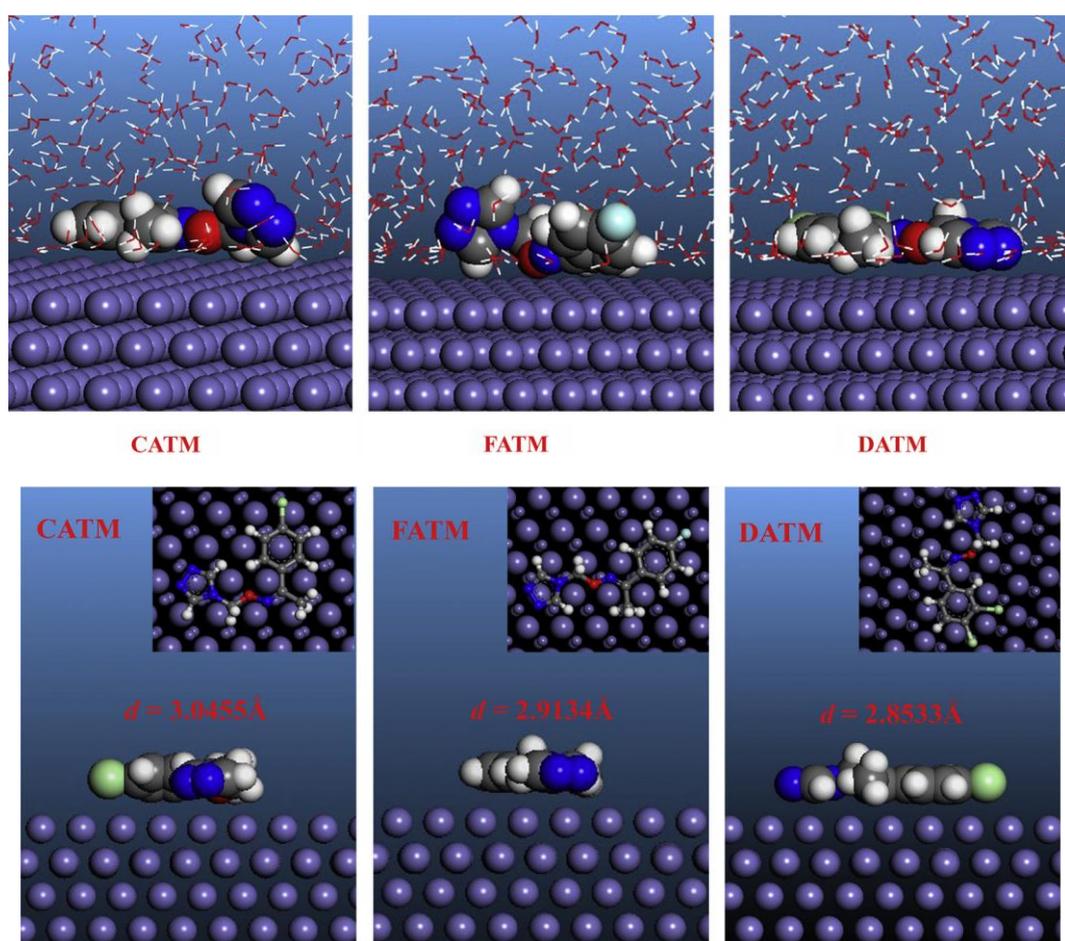


Figure I.31: Configurations d'adsorption à l'équilibre des inhibiteurs sur la surface de Fe (110) (Dans les deux phases).

Xia et al[119] ont étudié la relation entre la structure des dérivés d'imidazoline et leurs performances d'inhibition en appliquant des simulations de dynamique moléculaire. Il a été conclu que les deux dérivés d'imidazoline peuvent être adsorbés sur la surface de Fe à

travers le cycle d'imidazoline et les hétéroatomes. Le Q235 est l'acier utilisé dans eau salée saturée en CO₂. La **Figure I.32** illustre le résultat de MDS trouvé.

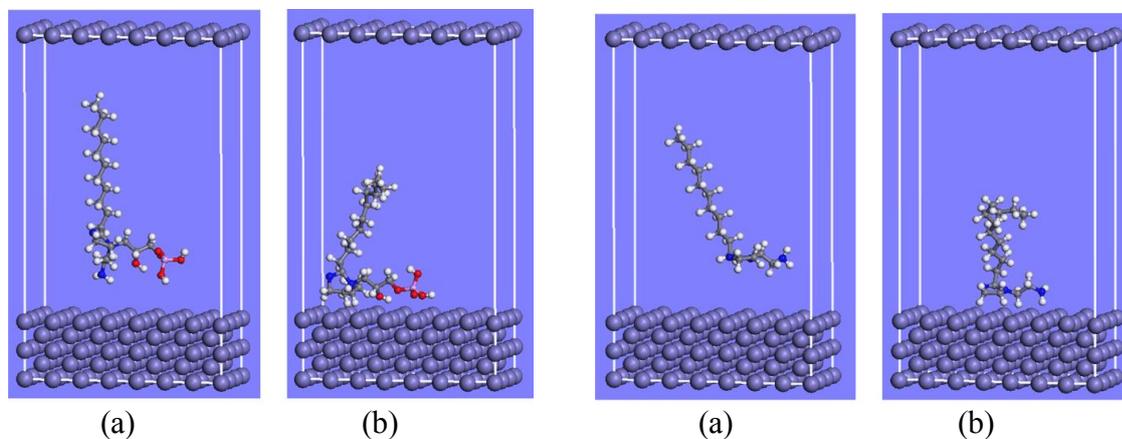


Figure I.32: Configuration des molécules CEPIP et EUI adsorbée sur la surface de Fe (001) selon Xia (a) initiale, (b) à l'équilibre.

La simulation MD est réalisée pour étudier le comportement d'adsorption des deux molécules inhibitrices sur la surface Fe (001). Le système n'atteint l'équilibre que si la température et l'énergie atteignent l'équilibre. Ils ont conclu que les deux dérivés d'imidazoline peuvent être absorbés à la surface de Fe à travers le cycle imidazoline et les hétéroatomes, et la chaîne alkyle approximativement perpendiculaire à la surface. De cette manière, la partie exposée de la surface de Fe peut être réduite par la couverture du cycle imidazoline et des hétéroatomes, empêchant par conséquent la surface de l'eau. De plus, en tant que queue non polaire, la chaîne alkyle empêchent les molécules d'eau d'entrer en contact avec la surface. Par conséquent, l'inhibition de la corrosion est obtenue par les deux facteurs.

Aussi *Xia* ont constaté que les molécules inhibitrices formeront un film imperméable à l'eau sur la surface de Fe après avoir été ajoutées à la solution. Les valeurs des interactions et l'énergie de liaison des deux inhibiteurs sur la surface de Fe (001) sont calculées et que les deux énergies de liaison étaient positives. Plus la valeur de l'énergie de liaison est élevée, plus l'inhibiteur s'adsorbe facilement à la surface, plus l'efficacité de l'inhibiteur est élevée. Les résultats obtenus montrent que le composé CEPIP a une énergie de liaison supérieure à celle du composé l'EUI, par conséquent, il a une plus grande efficacité d'inhibition, ce résultat est cohérent avec les résultats expérimentaux.

Des études théoriques adopté par *Ahmed Y. Musa*[120] ont été réalisées pour examiner les structures électrostatiques des dérivés de phthalazine afin de comparer les

résultats théoriques et expérimentaux, cette étude est faite pour trois inhibiteurs phthalazine (PT), phthalazone (PTO) et phthalhydrazide (PTD), inhiber l'acier doux dans 1 M HCl à 30 °C sur la surface Fe_2O_3 (110) sur le fait que le métal de fer est déjà oxydé avant l'introduction de la solution acide. Les résultats expérimentaux confirment une corrélation entre l'efficacité inhibitrice et les simulations MDS. **Figure I.33** montre la structure des molécules étudiées.

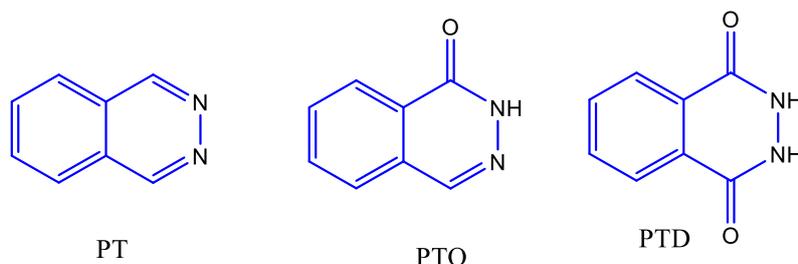


Figure I.33: Structure chimique des inhibiteurs de dérivés de phthalazine selon Musa[114].

La couche superficielle de Fe_2O_3 a été choisie pour la simulation sur la base du fait que le fer métallique s'est déjà oxydé avant l'introduction de la solution acide. L'énergie totale, l'énergie totale moyenne, l'énergie de Van der Waals, l'énergie électrostatique et l'énergie intermoléculaire pour tous les surfaces Inh / Fe_2O_3 sont calculées.

L'adsorption des dérivés de pyrazine sur la surface Fe (110) a été évaluée à l'aide de simulations de dynamique moléculaire selon *Obot* [121]. Il a été démontré que l'adsorption de trois dérivatives de pyrazine (**Figure I.34**) nommées: 2-méthylpyrazine (MP), 2-aminopyrazine (AP) et 2-amino-5-bromopyrazine (ABP), avec une orientation plate ou parallèle.

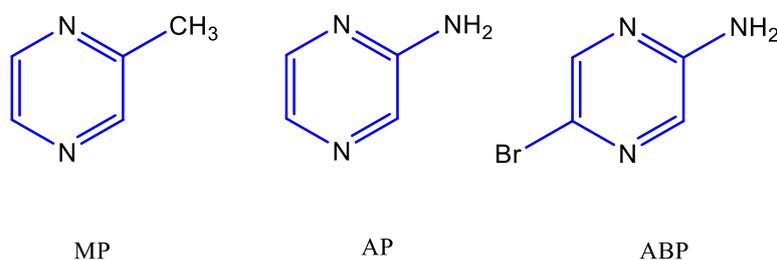


Figure I.34: Structures moléculaires chimiques du dérivé de pyrazine étudié.

MD simulations a été conçu pour prédire la force de liaison des trois dérivés de pyrazine sur la surface du Fer afin de déterminer s'il existe une corrélation claire entre les énergies de liaison de ces inhibiteurs et les efficacités d'inhibition déterminées expérimentalement. La courbe présentée par la **Figure I.35** illustre la corrélation.

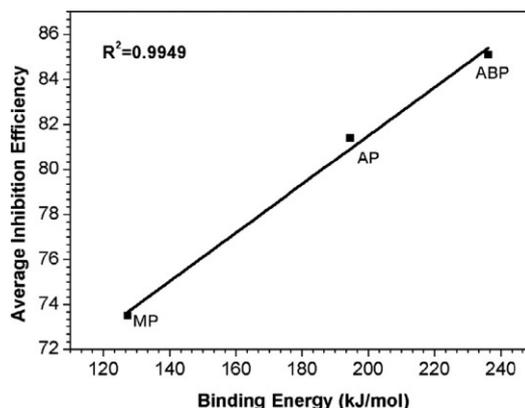


Figure I.35: Corrélation de l'énergie de liaison avec le pourcentage moyen d'efficacité d'inhibition des molécules MP, AP et ABP.

On peut également voir sur la **Figure I.35**, qu'il existe une bonne corrélation linéaire ($R^2 = 0,99$) entre l'énergie de liaison et l'efficacité d'inhibition indiquant que plus l'énergie de liaison est élevée, plus l'efficacité d'inhibition est élevée. Ce résultat est en accord avec les efficacités d'inhibition déterminées expérimentalement.

Cao et al [122] en 2014 ont employé la simulation de dynamique moléculaire pour étudier l'adsorption des trois molécules: 2-aminométhyl benzimidazole (ABI), bis(2-benzimidazolyl méthyl) amine (BBIA) and tri-(2-benzimidazolylméthyl) amine (TBIA) sur la surface de l'acier doux (**Figure I.36**).

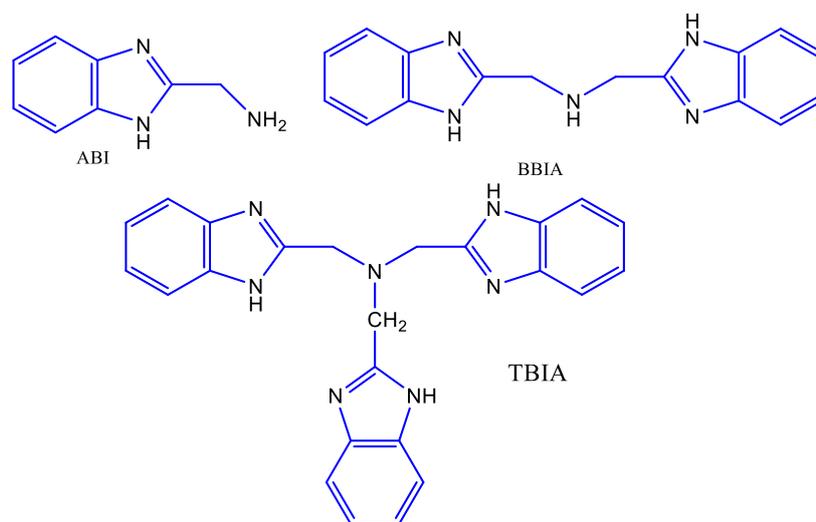


Figure I.36: Structure moléculaire des composés étudiés selon Cao.

Ses travaux, montrent que l'effet stérique entre les segments de benzimidazole affecte de manière significative les configurations d'adsorption des molécules sur la surface de Fe (100). Cette simulation MD montre que ABI et BBIA s'adsorbent à la surface de Fe (100)

dans une orientation presque horizontale en solution aqueuse tout en l'un des segments benzimidazole de TBIA montre une orientation inclinée vers la surface Fe (100). Les valeurs énergétiques contraignantes des trois composés de surface Fe (100) obéissent à l'ordre de TBIA > BBIA > ABI, confirment l'efficacité inhibitrice expérimentale.

Boucherit et al [123] ont étudié l'aldéhyde et sa base de Schiff, nommé: 1,10 - bis(2-formylphenyl)-1,4,7,10- tetraoxadecane (**Ald**) et 1,18-diaza-(3,4;15,16;- dibenzo)-19,27-oxydianiline-5,8,11,14-tetra oxa cycloheptacosine-1,17-diène (**L**) montré par la **Figure I.37** sur la surface Fe (100).

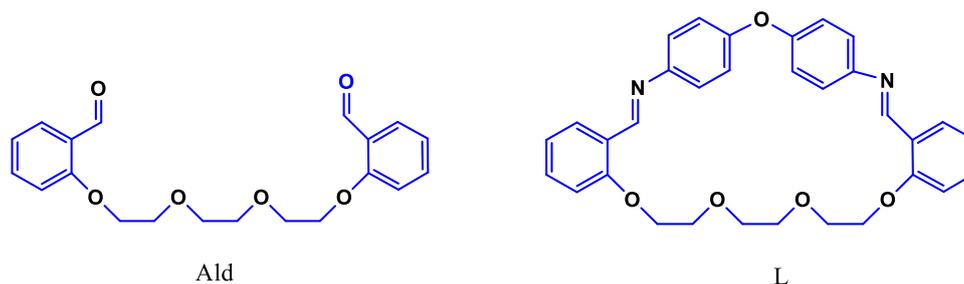


Figure I.37: Structure des molécules selon **Boucherit** [117].

Dans cette étude, la distribution des énergies (énergie totale moyenne, énergie de Van der Waals, énergie électrostatique et forces intermoléculaires) entre **L** et **Ald** avec la surface Fe (100) pendant le processus d'optimisation sont présentées par la **Figure I.38**.

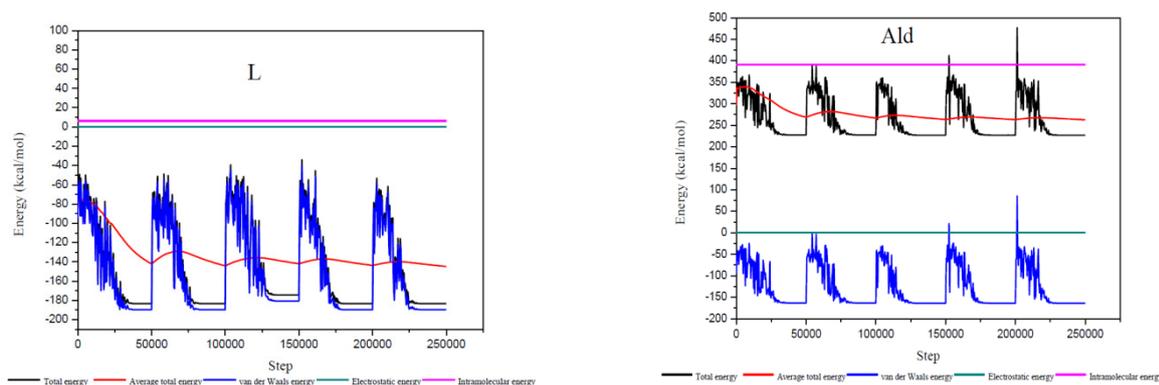


Figure I.38: Profil énergétique typique pour l'adsorption d'inhibiteurs sur la surface de Fe (100) obtenu à l'aide de simulations de Monte Carlo.

La simulation de MD confirme que les molécules de **L** et d'**Ald** s'adsorbent sur la surface de Fe (100) de manière pratiquement plate et que cette simulation est en accord avec les résultats expérimentaux.

I.10 Conclusion

Selon cette recherche bibliographique qu'on a réalisée sur les composés organophosphorés avec leurs différentes méthodes de synthèse et leurs applications, on peut conclure que ces composés présentent une importance importante dans les différents domaines. De ce fait on a procédé à la synthèse de l'une de ces familles telles que les α -aminophosphonates qui seront présentés dans le chapitre suivant,

On rajoute aussi que les tests numériques peuvent nous aider à avoir des informations sur le mode d'adsorption et aussi les différentes énergies d'interaction qui peut avoir lieu sur la surface du métal dans le milieu agressif choisi.

Références:

- [1] Nicolas Rabasso, Chimie organique: 2. Hétéroéléments, stratégies de synthèse et chimie organométallique : Cours et exercices Volume 2, Bruxelles : De Boeck, DL 2009.
- [2] The general chemistry of phosphorus and its impact on the 20th century see: Corbridge, D. E. C., Phosphorus 2000; Elsevier: Amsterdam.
- [3] R. Engel, Phosphonates as analogues of natural phosphates, Chem. Rev. 77, 1977, 349–367.
- [4] Schug, K. A., Lindner, W., Noncovalent Binding between Guanidinium and Anionic Groups: Focus on Biological- and Synthetic-Based Arginine/Guanidinium Interactions with Phosph[on]ate and Sulf[on]ate Residues. Chemical Reviews, 105, 2005, 67–114.
- [5] A. Michaelis, T. Becker, Ueber die Constitution der phosphorigen Säure, Chem. Ber. 1897, 30, 1003.
- [6] A. Michaelis, R. Kaehne, Ueber das Verhalten der Jodalkyle gegen die sogen. Phosphorigsäureester oder O-Phosphine, Chem. Ber. 1898, 31, 1048.
- [7] A. E. Arbuzov, Synthesis of phosphonates by nucleophilic substitution at phosphorus: The SN P(V)Reaction, J. Russ. Phys. Chem. Soc. 1910, 42, 395.
- [8] A. E. Arbuzov, J. Russ. Phys. Chem. Soc. 1906, 38, 687.
- [9] G. M. Kosolapoff, Organophosphorus Compounds, John Wiley & Sons, New York 1950.
- [10] G. M. Kosolapoff, The synthesis of phosphonic and phosphinic acids, in Organic Reactions, Adams, R., Ed., John Wiley & Sons, New York 1951, 6, 273.
- [11] V. A. Shokol, B. N. Kozhushko, Usp. Khim 1985, 54, 162.
- [12] V. S. D. A. Abramov, Nauk SSSR 1954, 95, 991.
- [13] F. Ramirez, A. V. Patwardhan, S. R. Heller, Reaction of triaminophosphines with oxomalic esters, vicinal triketones, and o-Quinones. Triaminooxyphosphonium dipolar Ions, J. Am. Chem. Soc. 1964, 86, 514.
- [14] F. Ramirez, S. B. Bhatia, C. P. Smith, Reaction of trialkyl phosphites with aromatic aldehydes: Carbon single bond carbon condensations from the reaction of p-nitrobenzaldehyde and of o-nitrobenzaldehyde with trialkyl phosphites—new routes to glycol phosphates, Tetrahedron 1967, 23, 2067.
- [15] A. N. Pudovik, B. A. Arbuzov, Zh. Obshch Khim SSSR 1951, 21, 382.
- [16] K. benbouguerra, thèse de Doctorat, Synthèse, caractérisation, mise en évidence de l'efficacité inhibitrice de corrosion et des propriétés biologiques d'une nouvelle série de dérivées α -aminophosphonates: Etude expérimentale et théorique, 2018, U.F.A.
- [17] A. Svara ; Weferling; N. Hofmann; T. "Phosphorus Compounds, Organic", dans l'Encyclopédie Ullmann de la Chimie industrielle, Wiley-VCH, Weinheim, 2008.
- [18] Kolloid D. Troev, Chemistry and Application of H-Phosphonates, 2006, Bulgaria.
- [19] Bernd Nowack, Environmental chemistry of phosphonates, Water Research, 37, 2003, 2533–2546.
- [20] H. Bienayme, C. H. Hulme, G. Odden and P. Schmitt, Chem. Eur. J., 6, 3321 (2000).

- [21] L. Weber, K. Illgen and M. Almstetter, *Synlett*, 366 (1999).
- [22] R.W. Armstrong, A. P. Combs, P. A. Tempest, S. D. Brown and T. A. Keating, *Acc. Chem. Res.*, 29, 123 (1996).
- [23] A. Domling and I. Ugi, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 39, 3168 (2000).
- [24] D.J. Ramon and M. Yus, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 44, 1602 (2005).
- [25] P. Biginelli, Ueber Aldehyduramide des Acetessigäthers, *Chemische Berichte*, 24, (1891), 1317–1319.
- [26] C. Mannich, W. Krösche, Ueber ein Kondensationsprodukt aus Formaldehyd, Ammoniak und Antipyrin, *Archiv der Pharmazie*, 250, (1912), 647–667.
- [27] A. Hantzsch, Condensationprodukte aus Aldehydammoniak und Ketonartigen Verbindungen, *Chemische Berichte*, 14, (1881), 1637–1638.
- [28] N. A. Petasis, I Akritopoulou, The boronic acid mannich reaction: A new method for the synthesis of geometrically pure allylamines, *Tetrahedron Lett.* 34, (1993), 583–586.
- [29] M. Passerini, L. Simone, *Gazz. Chim. Ital.* 51, (1921), 126–29.
- [30] A. Strecker, Ueber die künstliche Bildung der Milchsäure und einen neuen, dem Glycocoll homologen Körper *Justus Liebigs Annalen. Chem.*, 75, (1850), 27–45.
- [31] I. Ugi, R. Meyr, U. Fetzer, C. Steinbrückner, Versuche mit Isonitrilen, *Angewandte Chemie*, 71, (1959), 374–386.
- [32] M.I. Kabachnik, T.Y. Medve, *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, 1952, 83, 689; *Chem. Abstr.* 1953, 47, 2724b.
- [33] E. K. Fields, The synthesis of esters of substituted amino phosphonic acids. *Journal of the American Chemical Society.* 74, (1952), 1528–1531.
- [34] M. Kalek, A. Ziadi, J. Stawinski, Microwave-Assisted Palladium-Catalyzed Cross-Coupling of Aryl and Vinyl Halides with H-Phosphonate Diesters, *Org. Lett.*, 10, (2008), 4637-4640.
- [35] G. Lavén, J. Stawinski, Palladium(0)-Catalyzed Benzoylation of H-Phosphonate Diesters: An Efficient Entry to Benzylphosphonates, *Synlett*, 2, (2009), 225–228.
- [36] Y. Moglie, E. Mascaró, V. Gutierrez, F. Alonso, G. Radivoy, Base-Free Direct Synthesis of Alkynylphosphonates from Alkynes and *H*-Phosphonates Catalyzed by Cu₂O, *J. Org. Chem.*, 81, (2016), 1813–1818.
- [37] R. A. Dhokale, S. B. Mhaske, P-Arylation: Alkynes to Aryl-Phosphonates, -Phosphinates, and -Phosphine Oxides, *Org. Lett.*, 15, (2013), 2218–2221.
- [38] C. Wu, F. Ye, G. Wu, S. Xu, G. Deng, Y. Zhang, J. Wang, Synthesis of Allenylphosphonates through Cu(I)-Catalyzed Coupling of Terminal Alkynes with Diazophosphonates, *Synthesis*, 48, (2016), 751–760.
- [39] K. M. Maloney, J. Y. L. Chung, A general procedure for the preparation of β ketophosphonates, *J. Org. Chem.*, 74, (2009), 7574–7576.
- [40] S. Montel, L. Raffier, Y. He, P. J. Walsh, Palladium-Catalyzed α -Arylation of Benzylic Phosphonates, *Org. Lett.*, 16, (2014), 1446–1449.
- [41] P. Merino, E. Marqués-López, R. P. Herrera, Catalytic enantioselective hydrophosphonylation of aldehydes and imines. *Advanced Synthesis & Catalysis*, 350, (2008), 1195–1208.

- [42] L.J Tušek-Božić, Aminophosphonate metal complexes of biomedical potential, *Current Medicinal Chemistry*, 20, (2013), 2096–2117.
- [43] Kukhar, V. P.; Hudson, H. R. *Aminophosphonic and Aminophosphinic Acids: Chemistry and Biological Activity*; Kukhar, V. P., Ed.; Wiley: New York, 2000.
- [44] Palacios, F.; Vicario, J.; Maliszewska, A.; Aparicio, D. *J. Org. Chem.* 2007, 72, 2682.
- [45] Chandrasekhar, S.; Prakash, S.; Jagadeshwar, V.; Narsihmulu, C. *Tetrahedron Lett.* 2001, 42, 5561.
- [46] Manabe, K.; Kobayashi, S. *Chem. Commun.* 2000, 669;
- [47] Gancarz, R.; Wieczorek, J. *Synthesis* 1978, 625
- [48] Pudovik A. N. *Doklady Akad. Nauk SSSR*, 1952, 83, 865; *Chem. Abstr.* 1953, 47, 4300.
- [49] Abramov, V. S. *Doklady Akad. Nauk SSSR* 1950, 73, 487.
- [50] Kaboudin, B., Nazari, R. Microwave-assisted synthesis of 1-aminoalkyl phosphonates under solvent-free conditions. *Tetrahedron Letters*, 42, 2001, 8211–8213.
- [51] Kiss, N. Z.; Bottger, E.; Drahos, L.; Keglevich, G. Microwave-assisted direct esterification of cyclic phosphinic acids. *Heteroatom Chem.*, 24, 2013, 283–288.
- [52] Kim D, Lee J K, Lee S, Song CE. . Microwave-assisted Kabachnik-Fields reaction in ionic liquid. *Bull Korean Chem Soc* 23, 2002, 667–668.
- [53] Kiss, N. Z.; Mucsi, Z.; Bottger, E.; Drahos, L.; Keglevich, G. A three-step conversion of phenyl-1h-phosphinic acid to dialkyl phenylphosphonates including two microwaveassisted direct esterification steps. *Curr. Org. Synthesis*, 11, 2014, 767–772.
- [54] Mu, X.-J., Lei, M.-Y., Zou, J.-P., Zhang, W.. Microwave-assisted solvent-free and catalyst-free Kabachnik–Fields reactions for α -amino phosphonates. *Tetrahedron Letters*, 47, 2006, 1125–1127.
- [55] B.Kaboudin, R.Nazari, Microwave-assisted synthesis of 1-aminoalkyl phosphonates under solvent-free conditions, *Tetrahedron Letters* 42, 2001, 8211–8213.
- [56] Yadav, J. S., Reddy, B. V. S., Sreedhar, P.. An eco-friendly approach for the synthesis of α -aminophosphonates using ionic liquids. *Green Chem.*, 4, 2002, 436–438.
- [57] Lee, S., Park, J. H., Lee, J. K., Kang, J.. Lanthanide triflate-catalyzed three component synthesis of α -amino phosphonates in ionic liquids. A catalyst reactivity and reusability study. *Chemical Communications*, 17, 2001, 1698–1699.
- [58] T. Welton, Room-Temperature Ionic Liquids. Solvents for Synthesis and Catalysis, *Chem. Rev.*, 99, 1999, 2071-2083.
- [59] Brindaban C. Ranu ,Alakananda Hajra and Umasish Jana, General Procedure for the Synthesis of α -Amino Phosphonates from Aldehydes and Ketones Using Indium(III) Chloride as a Catalyst, *Org. Lett.* 1999, 1, 8, 1141–1143.
- [60] M.R. Saidi and N. Azizi, A new protocol for a one-pot synthesis of α -amino phosphonates by reaction of imines prepared in situ with trialkylphosphites, *Syn. Lett.*, 8, 1347-1349 (2002).
- [61] N. Azizi and M.R. Saidi, Lithium perchlorate-catalyzed three-component coupling: A facile and general method for the synthesis of α -aminophosphonates under solvent-free conditions, *European J. Organic Chem.*, 23, (2003), 4630- 4633.

- [62] S. Bhagat and A. 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 *J. Organic Chem.*, 72(4), 1263-1270 (2007).
- [63] S. Bhagat and A.K. Chakraborti, Zirconium(IV) Compounds As Efficient Catalysts for Synthesis of α -Aminophosphonates, *J. Organic Chem.*, 73 (15), 6029-6032, (2008).
- [64] Zhuang-Ping Zhan, Jun-Ping Li, Bismuth(III) Chloride-Catalyzed Three-Component Coupling: Synthesis of α -Amino Phosphonates, 35(2005),
- [65] Rezaei, Z., Firouzabadi, H., Iranpoor, N., Ghaderi, A., Jafari, M. R., Jafari, A. A., & Zare, H. R. (2009). 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(11), 4266–4275.
- [66] Fan Xu, Yiqin Luo, Jianting Wu, Qi Shen, Hou Chen, Facile one-pot synthesis of α -aminophosphonates using lanthanide chloride as catalyst, 17, 2006, 389-392.
- [67] Qian, C., Huang, T. One-pot synthesis of α -amino phosphonates from aldehydes using lanthanide triflate as a catalyst. *the journal of organic chemistry*, 63, 1998, 4125–4128.
- [68] Ghosh, R., Maiti, S., Chakraborty, A., Maiti, D. K. In(OTf)₃ catalysed simple one-pot synthesis of α -amino phosphonates. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 210, 2004, 53–57.
- [69] Xu, F., Luo, Y., Deng, M., & Shen, Q. One-Pot Synthesis of α -Amino Phosphonates Using Samarium Diiodide as a Catalyst Precursor. *European Journal of Organic Chemistry*, (24), 2003, 4728–4730.
- [70] A. Hellal, S. Chafaa, L. Touafri, An eco-friendly procedure for the efficient synthesis of diethyl α -aminophosphonates in aqueous media using natural acids as a catalyst, *Korean J. Chem. Eng.* 33, (2016), 2366-2373.
- [71] A. Hellal, S. Chafaa, N. Chafai, L. Touafri, Synthesis, antibacterial screening and DFT studies of series of α -amino-phosphonates derivatives from aminophenols, *Journal of Molecular Structure*, 1134, (2017), 217-225.
- [72] M. Mehri, N. Chafai, L. Oukel, K. Benbouguerra, A. Hellal, S. Chafaa, Synthesis, electrochemical and classical evaluation of the antioxidant activity of three α -aminophosphonic acids: Experimental and theoretical investigation. *Journal of Molecular Structure*, 1171, (2018), 179-189.
- [73] Moraes-Rojas, H.; Moss, R. A, Phosphorolytic Reactivity of *o*-Iodosylcarboxylates and Related Nucleophiles, *Chem. Rev.*, 102, (2002), 2497–2522.
- [74] Kovacic, P. Mechanism of organophosphates (nerve gases and pesticides) and antidotes: electron transfer and oxidative stress, *Curr. Med. Chem.*, 2003, 10, 2705 - 2709.
- [75] Lu, X.-Y, Zhang, C.-M.; Xu, Z.-R, Reactions of Electron-Deficient Alkynes and Allenes under Phosphine Catalysis, *Acc. Chem. Rev.* 2001, 34, 535-544.
- [76] Du, Y.S.; Feng, J.-Q.; Yu, Y.-H, Highly Regioselective Construction of Spirocycles via Phosphine-Catalyzed [3 + 2]-Cycloaddition, *J. Org. Chem.* 2002, 67, 8901–8905.
- [77] Du, Y.S.; Feng, J.-Q.; Lu, X.-Y, A Phosphine-Catalyzed [3+6] Annulation Reaction of Modified Allylic Compounds and Tropone, *Org. Lett.*, 2005, 7, 1987–1989.

- [78] Tang, W.; Zhang, X, New Chiral Phosphorus Ligands for Enantioselective Hydrogenation, *Chem. Rev.*, 2003, 103, 3029–3070,.
- [79] Grushin, V. V, Mixed Phosphine–Phosphine Oxide Ligands, *Chem. Rev.*, 2004, 104.
- [80] R Laamari, J Benzakour, F Berrekhis, A Abouelfida, A Derja, D Villemin Corrosion inhibition of carbon steel in hydrochloric acid 0.5 M by hexa methylene diamine tetramethyl-phosphonic acid *Arabian Journal of Chemistry*, 4, 2011, 271-277.
- [81] N. Labjar, M. Lebrini, F. Bentiss, N.E. Chihib, S. El Hajjaji, C. Jama, Corrosion inhibition of carbon steel and antibacterial properties of aminotris-(methylen ephosphonic) acid, *Materials Chemistry and Physics* 119 (1-2), 2010, 330-336.
- [82] M. Salasi, T. Shahrabi, E. Roayaei, M. Aliofkhaeaei, The electrochemical behaviour of environment-friendly inhibitors of silicate and phosphonate in corrosion control of carbon steel in soft water media, *Materials Chemistry and Physics*, 2007, 104, 183-190
- [83] Bouklah, O. Krim, M. Messali, B. Hammouti, A. Elidrissi, I Warad, A pyrrolidine phosphonate derivative as corrosion inhibitor for steel in H₂SO₄ solution, *Der Pharma Chemica*, 2011, 3 (5):283-293
- [84] Rao, B. V. A., Rao, M. V., Rao, S. S., & Sreedhar, B.. synergistic effect of N,N-bis(phosphonomethyl) glycine and zinc ions in corrosion control of carbon steel in cooling water systems. *Chemical Engineering Communications*, 198(12), (2011), 1505–1529.
- [85] D.M. Mazzacurati, *Advanced Studies on the Synthesis of Organophosphorus Compounds*, Dottorato diricerca in scienze chimiche (xix° ciclo), Area 03 Scienze Chimiche-CHIM/06 *Chimica Organica*,(2007).
- [86] Dunford, J. E., K. Thomphson, F. P. Coxon, S. P. Luckman, F. M. Hahn, C. D. Poulter, F. H. Ebetino and M. J. Rogers, ‘Structure-activity relationships for inhibition of farnesyl diphosphate synthase in vitro and inhibition of bone resorption in vivo by nitrogen-containing bisphosphonates’, *J. Pharmacol. Exp. Ther.*(2001), 235– 242.
- [87] Balzarini, J., Hol’y, A., Jindrich, J., Naesens, L., Snoeck, R., Schols, D., De Clercq, E.,. Les effets anti-herpès différentiels et antirétroviraux de la (S) et (R) énantiomères de phosphonates de nucléosides acycliques: activités antirétrovirales actives et sélectives in vitro et in vivo de la (R) -9- (2-phosphonométhoxypropyl) -2,6-diaminopurine. *Antimicrob. Agents Chemother.* 37, (1993), 332-338.
- [88] De Clercq, E., Hol’y, A., Rosenberg, I., Sakuma, T., Balzarini, J., Maudgal, P.C., 1986. A novel selective broad-spectrum anti-DNA virus agent. *Nature* 323, 464–467.
- [89] E. Kraka, D. Cremer, Computer design of anticancer drugs, *J. Am. Chem. Soc.*122 ,2000, 8245–8264.
- [90] M.A. Quraishi, R. Sardar, Corrosion inhibition of mild steel in acid solutions by some aromatic oxadiazoles, *Mater. Chem. Phys.* 78 , 2002, 425–431.
- [91] E. Stupnišek-Lisac, S. Podbršček, T. Soric´ , Non-toxic organic zinc corrosion inhibitors in hydrochloric acid, *J. Appl. Electrochem.* 24 ,1994, 779–784.
- [92] I.N. Levine, *Quantum Chemistry*, Prentice Hall, New Jersey, 1991.
- [93] J.N. Murrell, S.F. Kettle, J.M. Tedder, *The Chemical Bond*, John Wiley and Sons, Chichester, 1985.

- [94] C. Gruber, V. Buss, Quantum-mechanically calculated properties for the development of quantitative structure-activity relationships (QSAR'S). pKA values of phenols and aromatic and aliphatic carboxylic acids, *Chemosphere* 19 ,1989, 1595–1609.
- [95] K. Fukui, *Theory of Orientation and Stereoselection*, Springer-Verlag, New York, 1975.
- [96] D.F.V. Lewis, C. Ioannides, D.V. Parke, Interaction of a series of nitriles with the alcohol-inducible isoform of P450:Computer analysis of structure– activity relationships, *Xenobiotica* 24 ,1994, 401–408.
- [97] Z. Zhou, R.G. Parr, Activation hardness:new index for describing the orientation of electrophilic aromatic substitution, *J. Am. Chem. Soc.* 112 ,1990, 5720–5724.
- [98] R.G. Pearson, Absolute electronegativity and hardness: applications to organic chemistry, *J. Org. Chem.* 54 ,1989, 1423–1430.
- [99] O. Kikuchi, Systematic QSAR procedures with quantum chemical descriptors, *Quant. Struct.-Act. Relat.* 6 ,1987, 179–184.
- [100] P. Hohenberg, W. Kohn, Inhomogeneous electron gas, *Phys. Rev.* 136 ,1964, 864–871.
- [101] F. Jensen, *Introduction to Computational Chemistry*, John Wiley & Sons, Chichester, 2007.
- [102] I.N. Levine, *Quantum chemistry*, Prentice Hall, New Jersey, 1991.
- [103] H. Ma, S. Chen, Z. Liu, Y. Sun, Theoretical elucidation on the inhibition mechanism of pyridine-pyrazole compound: a Hartree–Fock study, *J. Mol.Struct. (THEOCHEM)* 774 , 2006, 19–22.
- [104] L.M. Rodriguez-Valdez, A. Martinez-Villafane, D. Glossman-Mitnik, Computational simulation of the molecular structure and properties of heterocyclic organic compounds with possible corrosion inhibition properties, *J. Mol. Struct. (THEOCHEM)* 713, 2005, 65–70.
- [105] L.M. Rodriguez-Valdez, A. Martinez-Villafane, D. Glossman-Mitnik, CHIH-DFT determination of the molecular structure, infrared and ultraviolet spectra of potentially organic corrosion inhibitors, *J. Mol. Struct. (THEOCHEM)* 681, 2004, 83–88.
- [106] L.M. Rodriguez-Valdez, W. Villamizar, M. Casales, J.G. Gonzalez-Rodriguez, A. Martinez-Villafane, L. Martinez, D. Glossman-Mitnik, Computational simulations of the molecular structure and corrosion properties of amidoethyl, aminoethyl and hydroxyethyl imidazolines inhibitors, *Corros.Sci.* 48, 2006, 4053–4064.
- [107] Y. Feng, S. Chen, H. Zhang, P. Li, L. Wu, W. Guo, Characterization of iron surface modified by 2-mercaptobenzothiazole self-assembled monolayers, *Appl. Surf. Sci.* 253 , 2006, 2812–2819.
- [108] W. Li, Q. He, C. Pei, B. Hou, Experimental and theoretical investigation of the adsorption behaviour of new triazole derivatives as inhibitors of mild steel corrosion in acid media, *Electrochim. Acta* 52, 2007, 6386–6394.
- [109] G. Gao, C. Liang, Electrochemical and DFT studies of β -amino-alcohols as corrosion inhibitors for brass, *Electrochim. Acta* 52 , 2007, 4554–4559.

- [110] M. Lebrini, F. Bentiss, H. Vezin, M. Lagrenee, The inhibition of mild steel corrosion in acidic solutions by 2,5-bis(4-pyridyl)-1,3,4-thiadiazole: structure-activity correlation, *Corros. Sci.* 48, 2006, 1279–1291.
- [111] M. Sahin, G. Gece, F. Karci, S. Bilgic, Experimental and theoretical study of the effect of some heterocyclic compounds on the corrosion of low carbon steel in 3.5% NaCl medium, *J. Appl. Electrochem.* 38, 2008, 809–815.
- [112] F. Bentiss, M. Traisnel, N. Chaibi, B. Mernari, H. Vezin, M. Lagrenee, 2,5-Bis(nmethoxyphenyl)-1,3,4-oxadiazoles used as corrosion inhibitors in acidic media: correlation between inhibition efficiency and chemical structure, *Corros. Sci.* 44, 2002, 2271–2289.
- [113] C. L. Brooks, III. M. Karplus, and B. M. Pettitt, *Proteins, A theoretical perspective of dynamics, structure and thermodynamics* (Wiley, New York, 1988).
- [114] J. A. McCammon, S. Harvey, *Dynamics of proteins and Nucleic acids* (Cambridge university press, Cambridge, 1987).
- [115] Sebastijan Peljhan and Anton Kokalj, DFT study of gas-phase adsorption of benzotriazole on Cu(111), Cu(100), Cu(110), and low coordinated defects thereon, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 13, 2011, 20408–20417.
- [116] K.F. Khaled, Studies of iron corrosion inhibition using chemical, electrochemical and computer simulation techniques, *Electrochimica Acta* 55, 2010, 6523–6532.
- [117] Yujie Qiang, Lei Guo, Shengtao Zhang, Wenpo Li, Shanshan Yul, Jianhong Tan, Synergistic effect of tartaric acid with 2,6-diaminopyridine on the corrosion inhibition of mild steel in 0.5 M HCl, *Sci Rep*, 6, (2016) 33305–33319.
- [118] Lei Guo, Shan hong Zhu, Shengtao Zhang, Qiao He, Weihua Li, Theoretical studies of three triazole derivatives as corrosion inhibitors for mild steel in acidic medium, *Corrosion Science* 87, 2014, 366–375.
- [119] Shuwei Xia, Meng Qiu, Liangmin Yu, Fuguo Liu, Haizhou Zhao, Molecular dynamics and density functional theory study on relationship between structure of imidazoline derivatives and inhibition performance, *Corrosion Science* 50, 2008, 2021–2029.
- [120] Ahmed Y. Musa, Ramzi T.T. Jalgham, 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.
- [121] I.B. Obot, Z.M. Gasem, Theoretical evaluation of corrosion inhibition performance of some pyrazine derivatives, *Corrosion Science* 83, 2014, 359–366.
- [122] Z. Cao, Y. Tang, H. Cang, J. Xu, G. Lu, W. Jing, Novel benzimidazole derivatives as corrosion inhibitors of mild steel in the acidic media. Part II: Theoretical studies, *Corrosion Science* 83 (2014) 292–298.
- [123] L. Boucherit, T. Douadi1, N. Chafail, M. Al-Noaimi, S. Chafaa, The inhibition Activity of 1,10 - bis(2-formylphenyl)-1,4,7,10- tetraoxadecane (Ald) and its Schiff base (L) on the Corrosion of Carbon Steel in HCl: Experimental and Theoretical Studies, *Int. J. Electrochem. Sci.*, 13 (2018) 3997 – 4025.

CHAPITRE II

Résultats de synthèse et caractérisation

Dans ce chapitre on va citer la synthèse d'une série de la famille des organophosphorés spécifiquement les α -aminophosphonates. En outre, les structures moléculaires des composés synthétisés ont été déterminées par les méthodes physicochimiques, notamment : Mesure de son point de fusion, la spectrophotométrie UV-Vis, la spectroscopie IR, la spectroscopie RMN H^1 , RMN C^{13} , RMN P^{31} et l'analyse élémentaire. Ces composés ont été testé comme des inhibiteurs de corrosion pour l'acier au carbone XC48 dans l'HCl 1M.

Pour la synthèse des esters α -aminophosphonates, plusieurs méthodes peuvent être appliquées parmi eux la réaction à trois composants de *Kabachnik-Fields* [1-3].

II.1. Méthodologie de synthèse

II.1.1. Produits chimiques et instrumentation

II.1.1.1. Réactifs et solvants

Tous les produits chimiques utilisés dans la présente recherche sont des marques: Sigma - Aldrich, Fluka et Fisher Scientific, Riedel, Carlo erba scharlau.

II.1.1.2. Solvants

Ce sont des produits commerciaux utilisés sans purification préalable.

Tableau II.1: Tableau des solvants utilisés.

Solvants	T(°C)	Marques	Abréviation
Acétate d'éthyle	77	Sigma-Aldrich	AcOEt
Chloroforme	61	Scharlon	-
Dichlorométhane	40	Carlo Erba	DCM
Diméthylformamide	153	Chem-lab	DMF
Diméthylsulfoxyde	189	Riedel de haen	DMSO
Ethanol	78	Sigma-Aldrich	EtOH
Hexane	69	Riedel de haen	Hexane
Méthanol	65	Sigma-Aldrich	MeOH

II.1.1.3. Produits et réactifs

- ❖ Aminobenzène (Aniline) (99% ,Sigma-Aldrich).
- ❖ Benzaldéhyde(99% ,Sigma-Aldrich,).
- ❖ 2-méthoxybenzaldéhyde(99% ,Sigma-Aldrich).
- ❖ 4-méthoxybenzaldéhyde(99% ,Sigma-Aldrich).

- ❖ Furane-2-aldéhyde (Sigma-Aldrich).
- ❖ Thiophene-2-carboxaldéhyde (TCD, JANSSEN CHIMICA).
- ❖ Triéthyl phosphite (98%, Aldrich).

II.1.2. Instrumentation

- ☉ Pour point de fusion **BUCHI** meeting point **B-540**
- ☉ Pour l'UV-Vis on a utilisé un spectrophotomètre JASCO V-650 piloté par le logiciel Spectra Manager.
- ☉ Pour FT-IR JASCO FT/IR-4200.
- ☉ Pour RMN on a utilisé un spectromètre 300 et 400 MHz

II.1.3. Méthode de synthèse des esters

Plusieurs méthodes sont citées dans la littérature, selon la nature du catalyseur ou le temps de réaction, méthode plus rapide sans passer par la séparation etc. Cette variation dans les méthodes de synthèse nous a orienté de choisir la plus simple et de bon rendement sans passer par la séparation, c'est la méthode de Kabachnik-Fields.

Les noms des composés synthétisés selon International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC) les esters sont nommés par:

- ‡ Diethyl(phenyl(phenylamino)methyl)phosphonate(**DEPAMP**).
- ‡ Diethyl(((2-methoxyphenyl)amino)(phenyl) methyl)phosphonate (**o-DEPAMP**).
- ‡ Diethyl(((4-methoxyphenyl)amino)(phenyl)methyl) phosphonate(**p-DEPAMP**).
- ‡ Diethyl((phenylamino)(thiophen-2-yl)methyl) phosphonate(**α -EPATMP**).
- ‡ Diethyl(furan-2-yl(phenylamino) methyl) phosphonate (**α -EFPAMP**).

La procédure générale de la synthèse est citées ci-dessous:

Dans un ballon de 100 ml, on mélange à la fois les trois composées suivantes sans utiliser un solvant : une mmole de Aniline (**AB**), une mmole de Aldéhyde et une mmole du Triéthylphosphite (**EP**). Pour le catalyseur, on a employé 0.5 mmole de Chlorure de Cobalt ($\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$). Le mélange réactionnel est mis sous agitation magnétique à la température 50°C . En fonction du temps (presque 20 min), la réaction est suivie par CCM pour confirmer la fin de la réaction, acétate d'éthyle/n-hexane (1/4) est utilisé comme éluant. Le mélange réactionnel en fonction du temps change de couleur, il est devenu bleu foncé et il présente une seule tache dans la plaque de CCM.

On arrête la synthèse selon la CCM, ensuite le mélange est laissé à la température ambiante pendant 10 min, après on fait une extraction pour récupérer le catalyseur par le dichlorométhane, ce dernière est éliminé par l'évaporateur rotatif sous vide. Le produit pur

final est laissé à l'aire libre pendant une nuit, on obtient un produit final solide. La **Figure II.1** présente la réaction de cette synthèse. À la fin, le composé obtenu est recristallisé par EtOH.

Le schéma de la procédure des synthèses est montré selon la **Figure II.1**:

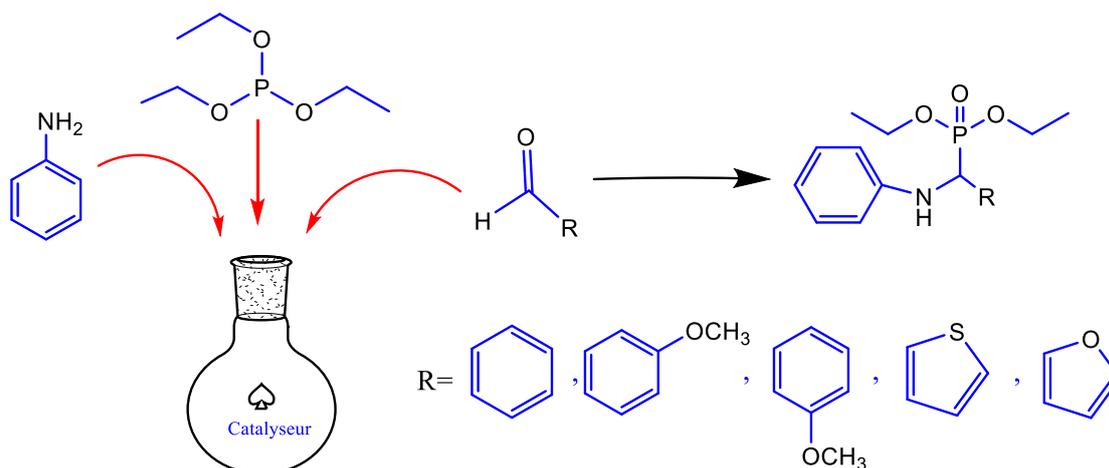


Figure II.1: Schéma de la procédure des synthèses des esters α -aminophosphonates.

II.2. Méthodes de caractérisation

II.2.1. Chromatographie sur couche mince

Durant cette synthèse, on a utilisé une technique qui peut assurer la fin de la réaction et la pureté du mélange réactionnel, pour cette raison les plaques de CCM utilisés sont des plaques Merck en plastique recouvertes de gel de silice 60 F 254 (épaisseur 0,2 mm). Les plaques de CCM employé pour cette synthèse sont des petites plaques CCM (8X3 cm) sur lesquelles on dépose des petites taches pour trois produits:

- Une tache pour **amine**.
- Une deuxième pour **aldéhyde**.
- La troisième tache est celle du mélange réactionnel.

Pour le triéthylephosphite n'apparaître pas dans la CCM et aussi, vu son odeur on n'a pas fait. L'éluant utilisé pour cette réaction a été cherché d'abord on se base sur la bonne migration de l'échantillon à analyser sur la plaque de CCM. Le mélange entre l'acétate d'éthyle et le n-Hexane avec un rapport (1/4, V/V) est l'éluant convenable pour une migration claire. La révélation de ces plaques a été faite par une lampe UV réglée sur [254,365 nm].

Après révélation les plaques de CCM et après comparaison des produits de départ et les taches des réactions des trois produits, nouvelle tache différente des produits de départ apparaît, ce qui confirme la fin de la réaction et aussi la formation d'un nouveau composé.

D'après les plaques de CCM, nous avons calculé le rapport frontal (R_f) selon l'équation II.1 et le Tableau II.2 rassemble les rapports frontaux des produits de départ et chaque composé de synthèse.

$$R_f = \frac{d}{D} \dots \dots \dots \text{II. 1}$$

Avec:

d : La distance ligne de dépôt-composé.

D : La distance ligne de dépôt-front de solvant.

Tableau II.2: *Rapports frontaux de la plaque de CCM des produits de départ et les composés synthétisés.*

Composés	Rapports frontaux	Composés	Rapports frontaux
AB	0,63	AB	0,63
BA	0.8	TCD	0,56
DEPAMP	0.4	α -EPATMP	0,17
2-MA	0.8	FA	0.91
o-DEPAMP	0.38	α -EFPAMP	0.2
4-MA	0.8		
p-DEPAMP	0.29		

D'après le **Tableau II.2**, on remarque que :

L'amine est migrée moins que l'aldéhyde ce qui explique que l'amine est plus polaire que l'aldéhyde, par contre les composés α -aminophosphonates se trouvent en bas sur la plaque, cela explique la grande polarité de ces composés par rapport aux produits de départ. On peut ajouter aussi la disparition totale des tâches de l'amine et l'aldéhyde dans la tâche de la réaction et l'apparition d'une nouvelle tâche, cela nous informe la fin de la réaction.

II.2.2. Rendements

Après la récupération des produits finaux et après le séchage les produits sont pesés et ces masses trouvées sont utilisées pour calculer les rendements des réactions selon l'équation II.2:

$$R(\%) = \frac{\text{Masse expérimentale}}{\text{Masse théorique}} \times 100 \dots \dots \dots \text{II. 2}$$

Les valeurs calculées sont regroupées dans le **Tableau II.3** ci-dessous:

Tableau II.3: Valeurs des rendements des composés synthétisés.

Composés	Rendements(%)
DEPAMP	92
o-DEPAMP	86
p-DEPAMP	88
α -EPATMP	80
α -EFPAMP	90

II.2.3. Aspect et couleur

Un autre signe de la marche de la réaction est le changement d'état et la couleur des produits finaux, c'est le cas de nos réactions, nous remarquons que l'aspect de tous les produits de départ est à l'état liquide par contre les produits obtenus sont à l'état solide (**Figure II.2**).

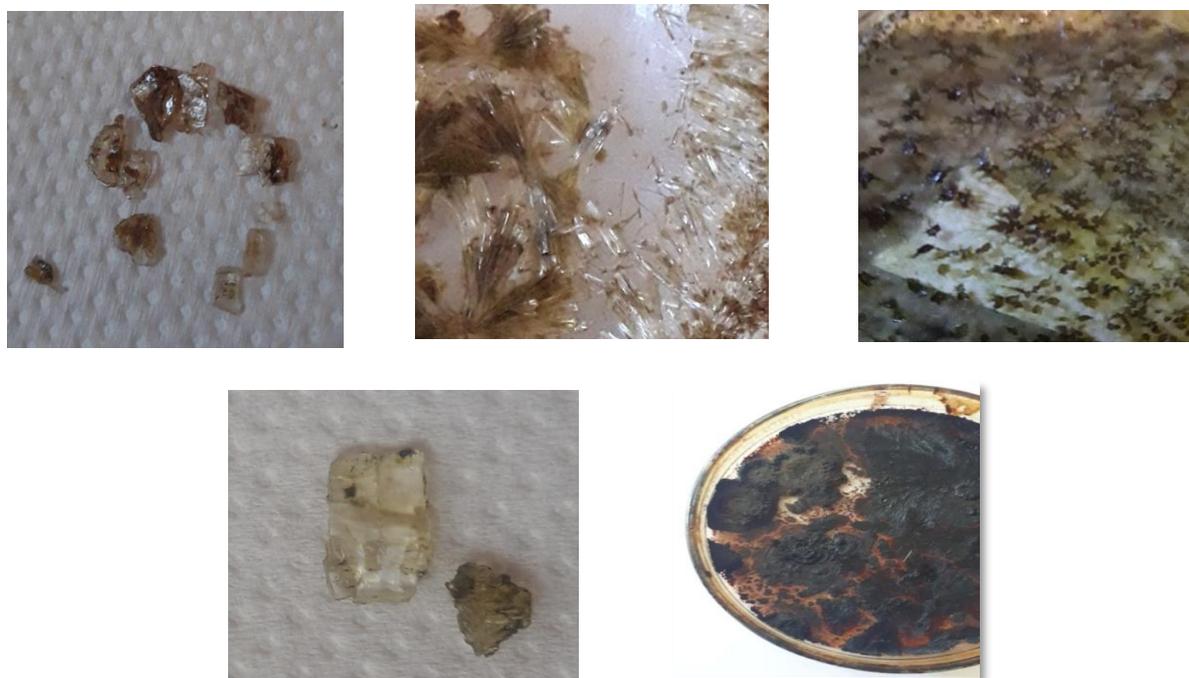


Figure II.2: Photo de l'aspect des produits finales.

II.2.4. Point de fusion

Le point de fusion ou la température de fusion d'un corps représente la température à une pression donnée, à laquelle un élément pur ou un composé chimique fond c'est-à-dire passe de l'état solide à l'état liquide. Il est possible de déterminer la nature d'une substance (identification) par la mesure de sa température de fusion. C'est pourquoi la température de fusion est une propriété caractéristique de la matière. La prise du point de fusion des composés synthétisés est réalisé par un fusiomètre BUCHI B-540. Pour les points de fusion les résultats sont représentés dans le **Tableau II.4**.

Tableau II.4: Points de fusion des composés synthétisés.

Composés	Points de fusion (Pf)(°C)
DEPAMP	98.6
o-DEPAMP	102.4
p-DEPAMP	117.7
α -EPATMP	67
α -EFPAMP	62

II.3. Identifications spectroscopiques

II.3.1. Analyse par Spectrophotométrie UV-Vis

Les spectres électroniques d'absorption des composés synthétisés et ceux des produits de départ ont été enregistrer à la température ambiante sur des solutions de même concentration (10^{-5} M) dans des cuves en quartz de trajet optique de 1 mm dans le domaine allant de 200 nm à 900 nm, en utilisant un spectrophotomètre JASCO V-650 piloté par le logiciel Spectra Manager. Les longueurs d'onde correspondant aux absorbances maximales λ_{\max} sont exprimées en nanomètre (nm). Les spectres UV-Vis sont utilisés, d'une part, en analyse quantitative par application de la loi de Beer Lambert, ce qui permet de calculer le coefficient d'absorption molaire ϵ . Et d'autre part, en analyse qualitative par comparaison des spectres des composés synthétisés avec ceux des produits de départ dont l'objectif est de prouver qu'il existe des différences significatives (λ_{\max} différents) entre les produits de départ et les produits synthétisés. Les spectres UV-Vis des composés synthétisés et des produits de départ sont regroupés et représentés par la **Figure II.3**. On constate des différences bien distinguées entre les spectres des produits obtenus et les spectres des produits de départ. L'interprétation des spectres représentés par la **Figure II.3** montrant que :

- Les spectres des produits synthétisés sont bien différents de ceux des produits de départ, dont on a constaté, notamment des déplacements significatifs de λ_{\max} des bandes et l'apparition des épaulements caractéristiques des α -aminophosphonates.
- Le spectre UV-Vis enregistré pour le **AB** est caractérisé par trois bandes d'absorption situées à: Une bande très intense située $\lambda_{\max 1} = 203,45$ nm, Une bande très large d'intense située $\lambda_{\max 2} = 240,89$ nm et un épaulement situé à $\lambda_{\max 3} = 286,75$ nm faible d'intensité.
- Les spectres des différents aldéhydes utilisés représentent les bandes d'absorption regrouper dans le **Tableau II.5**.

Tableau II.5: Les λ_{\max} des aldéhydes utilisés pour cette synthèse.

Aldéhydes	Bande 1	Bande 2	Bande 3
BA	203.45	246.13	288.17
2MBA	213.05	253.65	230.30
4MBA	202.32	221.04	278.55
FA	224.12	271.31	-
TCD	261.51	290.93	361.24

Selon l'analyse des données UV-Vis, représenté par la **Figure II.3**, les spectres d'absorption moléculaire des dérivés synthétisés de diéthyle(phénylamino) méthyle) phosphonate sont toutes caractérisées par deux bandes intenses et une large bande de faible intensité dans la région UV, attribuée aux transitions $\pi \rightarrow \pi^*$ (203 - 205nm), et $n \rightarrow \pi^*$ (232 - 292nm) en raison d'une conjugaison dans un système insaturé ou avec un système contenant une seule paire d'électrons respectivement [4]. La forme spectrale et les déplacements des bandes d'absorption révèlent l'effet du substituant et sa position sur les structures moléculaires et montrent également que ces produits sont transparents dans la région visible.

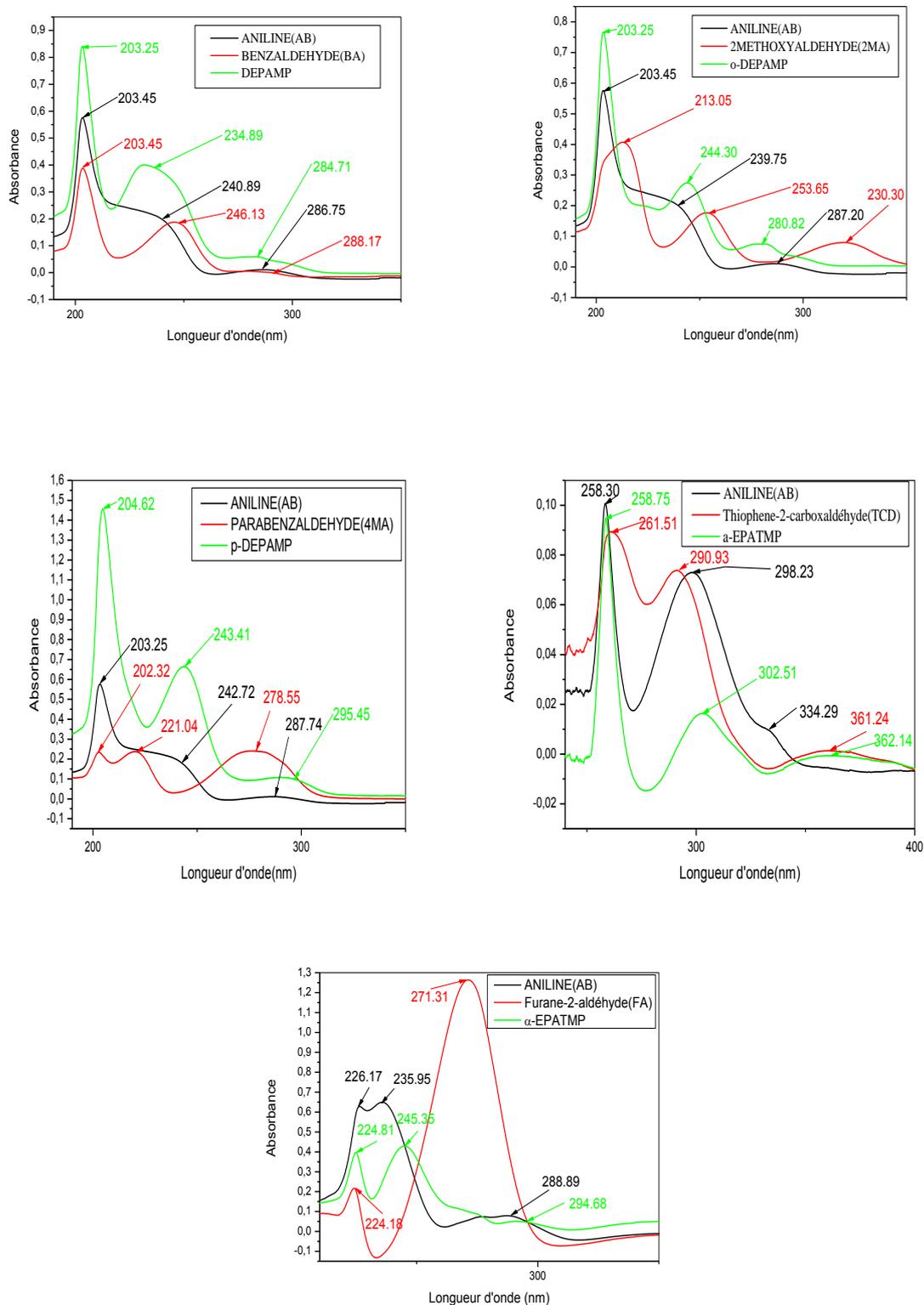


Figure II.3: Spectres UV-Vis des composés synthétisés et leurs produits de départ enregistrés en milieu MeOH $10^{-5}M$.

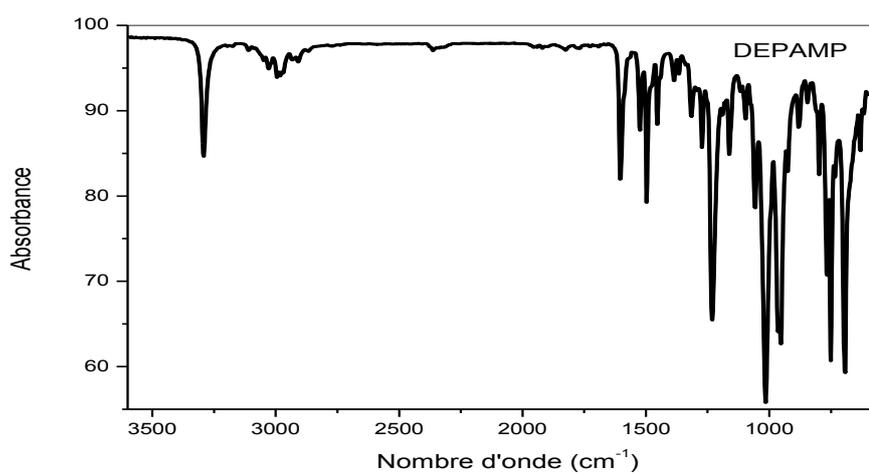
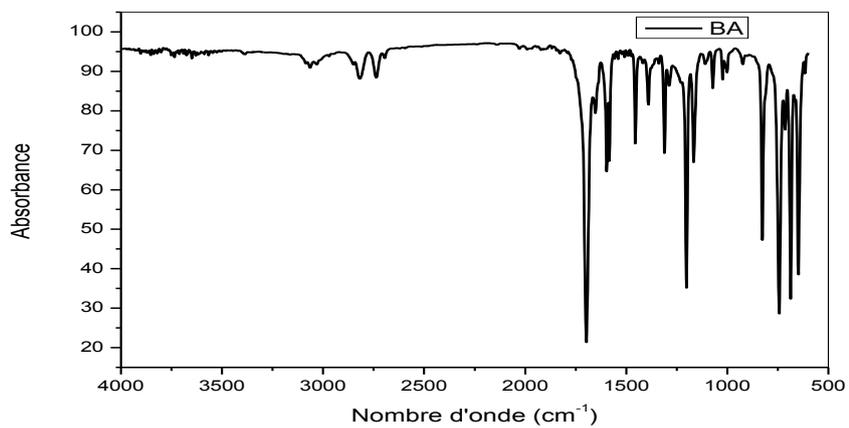
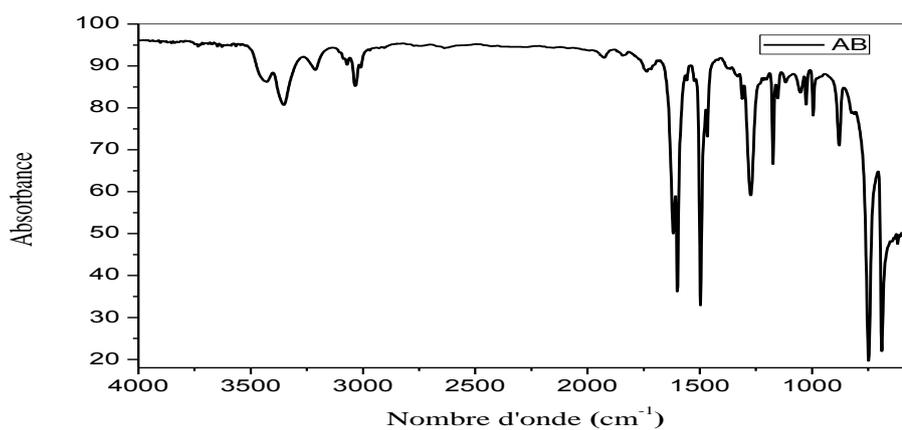


Figure II.4: Spectres IR caractéristiques du composé synthétisé *DEPAMP* et ces réactifs.

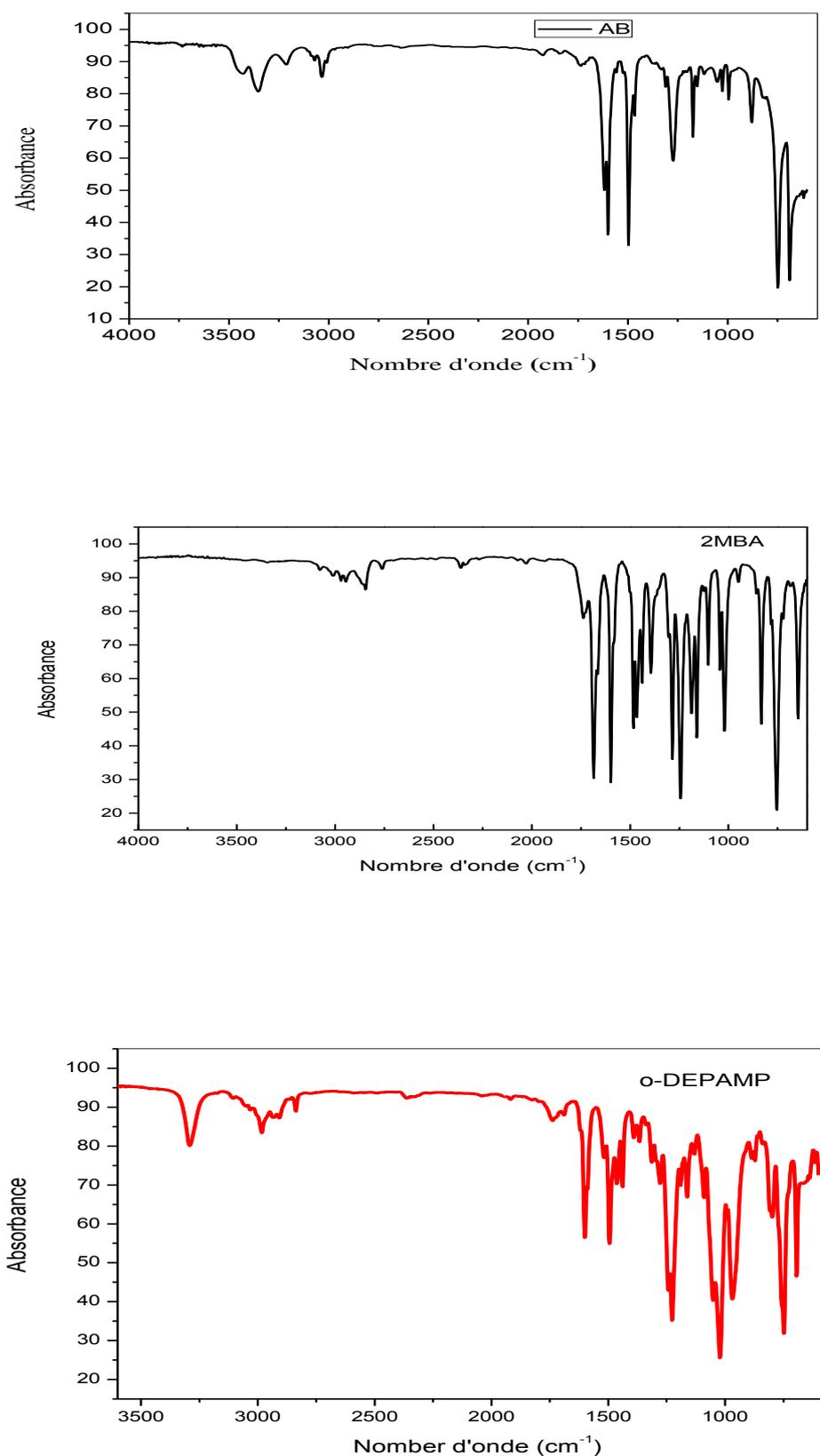


Figure II.5: Spectres IR caractéristiques du composé synthétisé *o-DEPAMP* et ces réactifs.

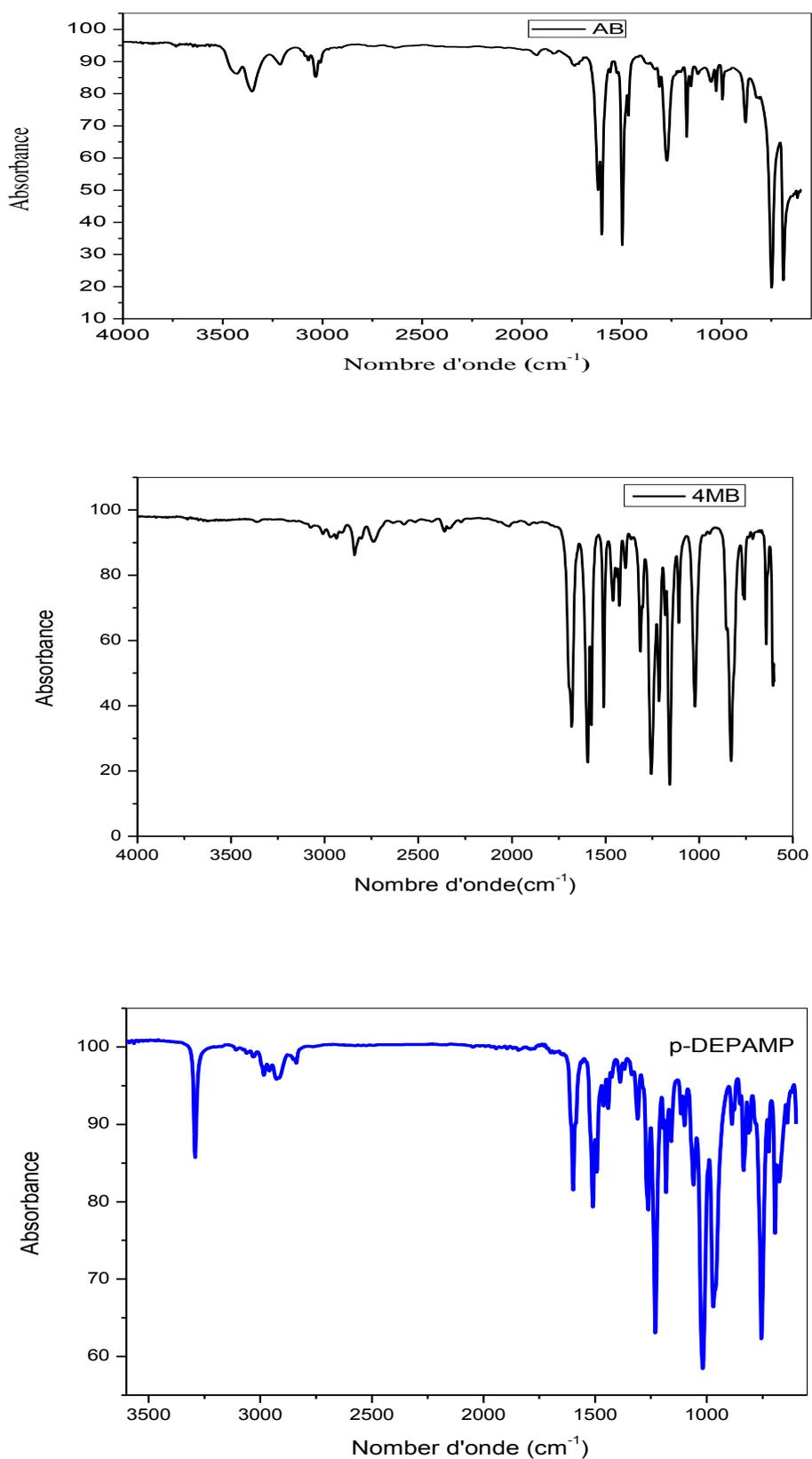


Figure II.6: Spectres IR caractéristiques des réactifs et du composé synthétisé *p*-DEPAMP.

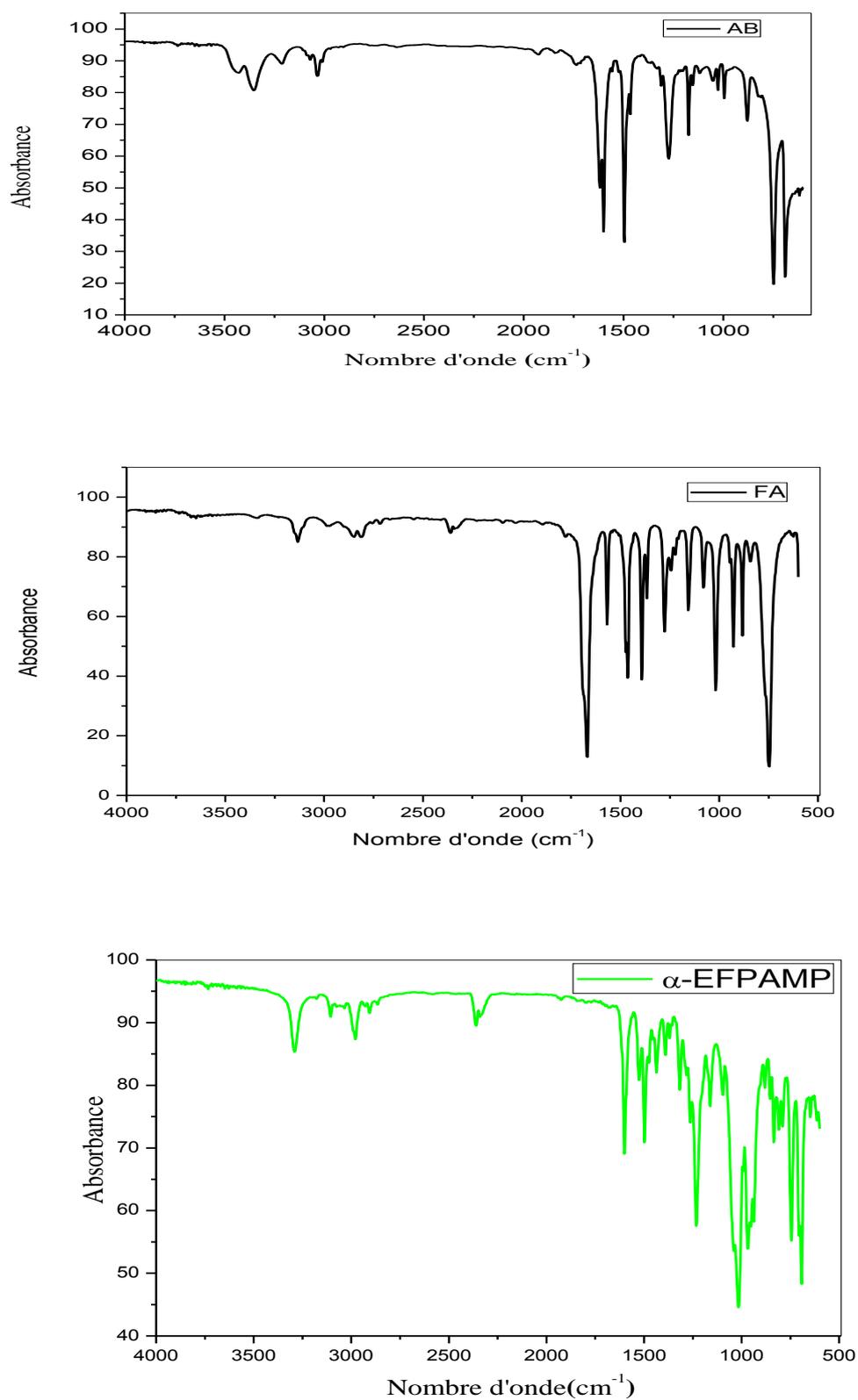


Figure II.7: Spectres IR caractéristiques des produits de départ et du composé synthétisé α -EFPAMP.

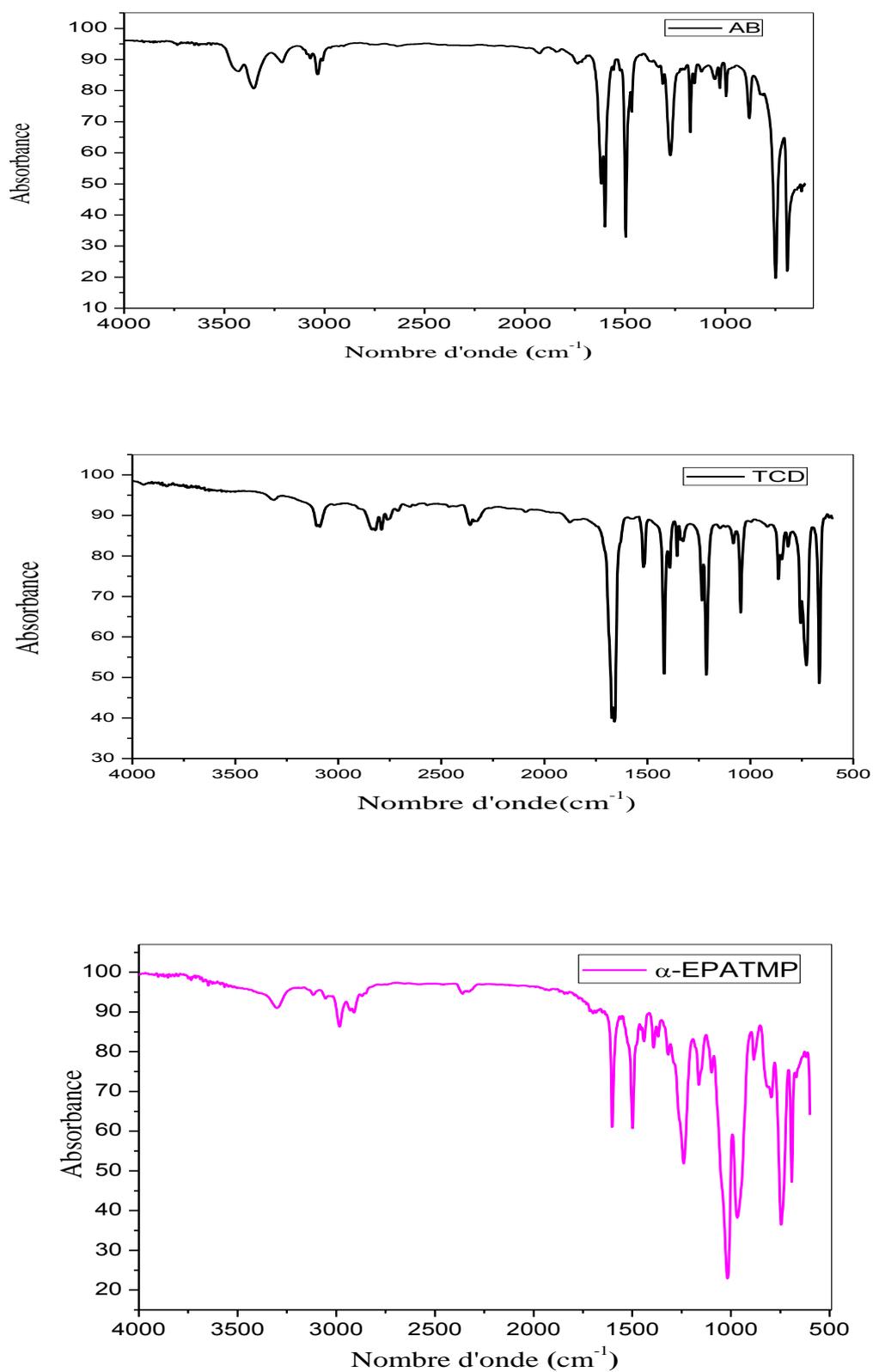


Figure II.8: Spectres IR caractéristiques du composé synthétisé α -EPATMP et ces réactifs.

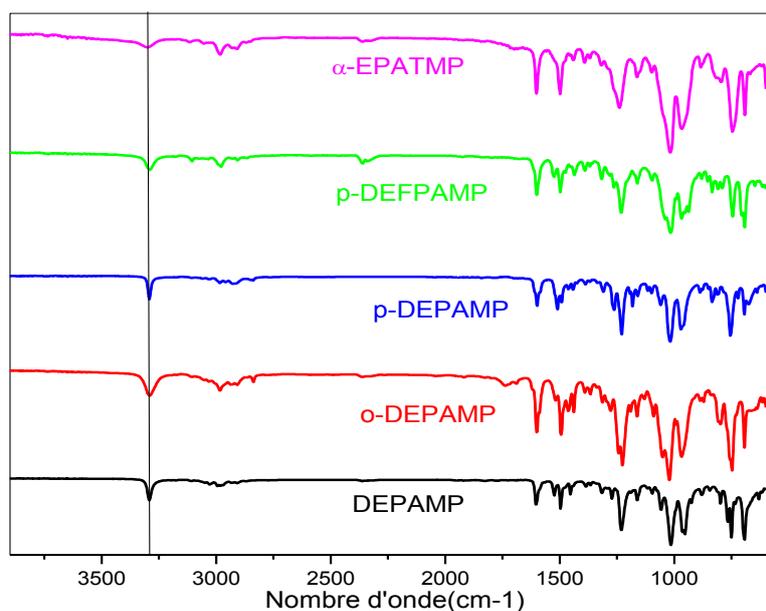


Figure II.9: Spectres IR caractéristique des composés synthétisés.

L'identification des pics caractéristiques des spectres obtenus montre bien une différence claire entre les fréquences d'absorption des composés synthétisés et celles des produits de départ.

Les spectres infrarouges de tous les esters aminophosphonates sont caractérisés par l'apparition des nouveaux pics suivants :

- ✚ Un pic situé à 1239 cm^{-1} attribué à la fonction $\text{P}=\text{O}$.
- ✚ Un pic d'absorption situé à 690 cm^{-1} attribué à la fonction $\text{P}-\text{O}-\text{C}$.
- ✚ Un pic d'absorption situé à 748 cm^{-1} attribué au groupement $\text{P}-\text{O}$.

Les pics situés à 810 cm^{-1} et à 690 cm^{-1} attribués à la fonction $\text{C}-\text{P}$.

- ✚ Un pic situé à 1344 cm^{-1} attribué à la fonction $\text{C}-\text{O}$.
- ✚ Un pic à 3297 cm^{-1} attribué au groupement $\text{N}-\text{H}$.
- ✚ Les pics situés à 3112 cm^{-1} et à 2859 cm^{-1} sont attribués à l'une des $-\text{CH}_2$ et $-\text{CH}_3$ aliphatiques.

On compare les spectres des produits de départ et celles des composés synthétisés, les **Figures II.4-II.8**, ont montré une bande intense dans la région de $3193\text{--}3445\text{ cm}^{-1}$ des vibrations d'étirement ν ($\text{N}-\text{H}$), tous les composés ont montré des bandes d'absorption du carbone de saturation (sp^3) à 2290 cm^{-1} . Alors que les bandes d'absorption dans la région $1250\text{--}1165\text{ cm}^{-1}$ sont dues aux groupes $\text{P}=\text{O}$ et les bandes d'absorption dans la région 680--

690 cm^{-1} sont attribuées aux groupes P-O-C. La disparition des pics carbonylés caractéristiques ν (C = O) dans 1700 cm^{-1} de l'aldéhyde et du groupe amine primaire (NH_2) sur tous les composés synthétisés, sont considérées comme des preuves positives de la formation de composés. Le **Tableau II.7** suivants présente les principales bandes d'absorption des composés synthétisés comparées avec celles des produits de départ.

Tableau II.7: Principales fréquences vibrationnelles des groupements fonctionnels caractéristiques des composés synthétisés et leurs produits de départ correspondants.

Composés FT-IR (cm^{-1})	DEPAMP	o-DEPAMP	p-DEPAMP	α -EFPAMP	α -EPATMP
$\nu_{\text{N-H}}$	3290	3296	3291	3291	3295
$\nu_{\text{C-H(aromatic)}}$	3133	3119	3113	3108	3111
$\nu_{\text{C-H(aliphatic)}}$	2989	2987	2987	2978	2988
$\nu_{\text{C=C(aromatic)}}$	1601, 1525	1604, 1524	1609, 1512	1601, 1533	1602, 1535
$\nu_{\text{P-CH}_2}$	1380	1369	1392	1392	1391
$\nu_{\text{C-O}}$	1317	1318	1312	1319	1319
$\nu_{\text{P=O}}$	1234, 1161	1220, 1157	1232, 1158	1231, 1100	1235, 1157
$\nu_{\text{N-C(aliphatic)}}$	1017	1025	1025	1017	1016
$\nu_{\text{C-C(aliphatic)}}$	949	967	967	970	971
$\nu_{\text{P-O}}$	748	750	755	782	780
$\nu_{\text{C-P}}$	748	750	755	746	756
$\nu_{\text{P-O-C}}$	692	687	698	688	687
$\nu_{\text{S=C}}$	-	-	-	-	755
$\nu_{\text{S-C}}$	-	-	-	-	756
$\nu_{\text{C=O}}$	-	-	-	1601	-

II.3.3. Résonance magnétique nucléaire (RMN)

Les structures chimiques des composés synthétisés ont été confirmées par la spectroscopie RMN. Les spectres RMN en solution des composés synthétisés ont été enregistrés sur un appareil de type spectromètre BRUKER 300 et 400 MHz et les déplacements chimiques δ sont exprimés en ppm. Les produits synthétisés sont parfaitement solubles dans le DMSO et MeOH ce qui explique notre choix d'utiliser le DMSO (DMSO-d_6) et Méthanol (MeOD) deutéré comme deux solvants pour réaliser les spectres RMN.

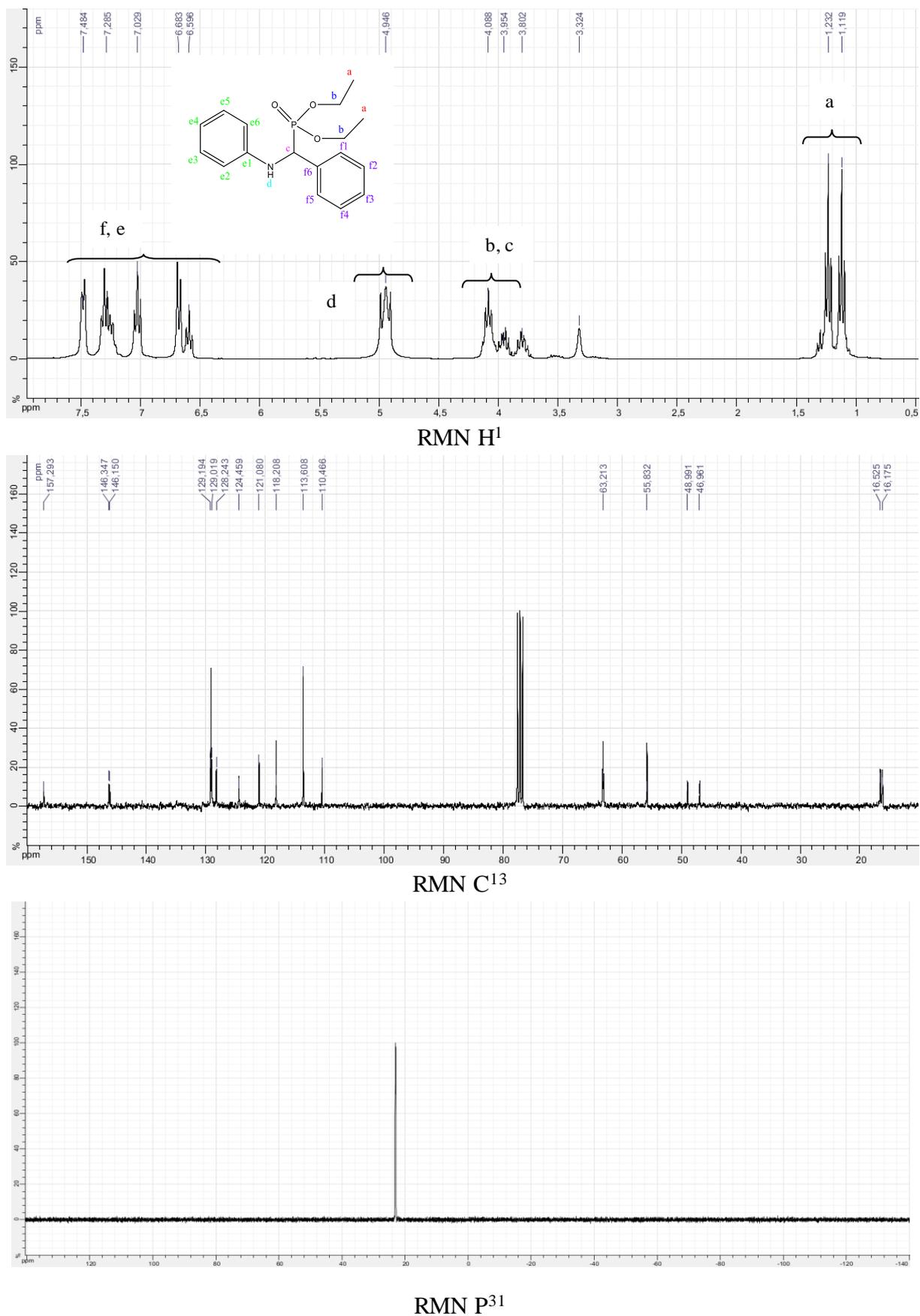


Figure II.10: Spectres expérimentales RMN H¹, RMN C¹³ et RMN P³¹ de DEPAMP.

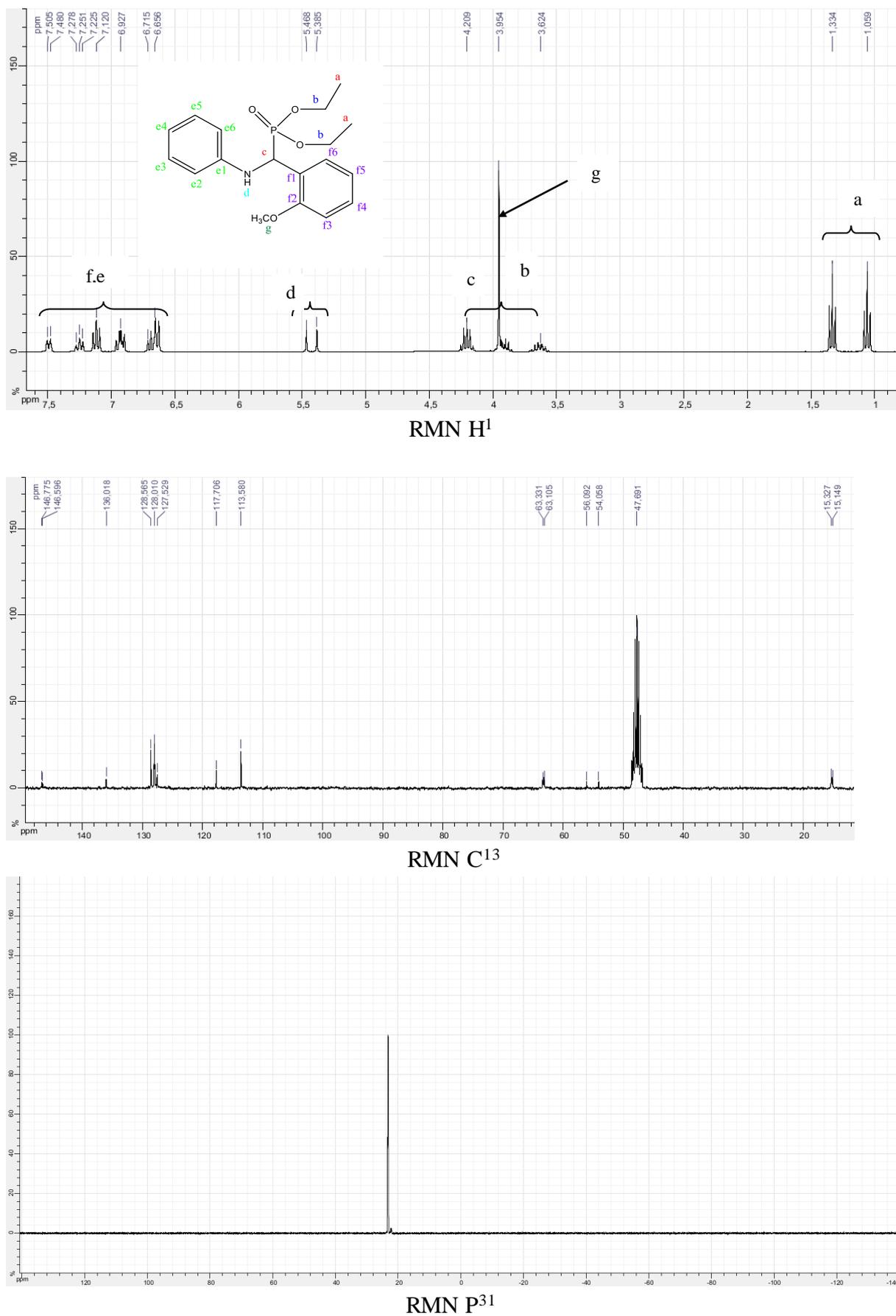


Figure II.11: Spectres expérimentales RMN H^1 , RMN C^{13} et RMN P^{31} de *o*-DEPAMP.

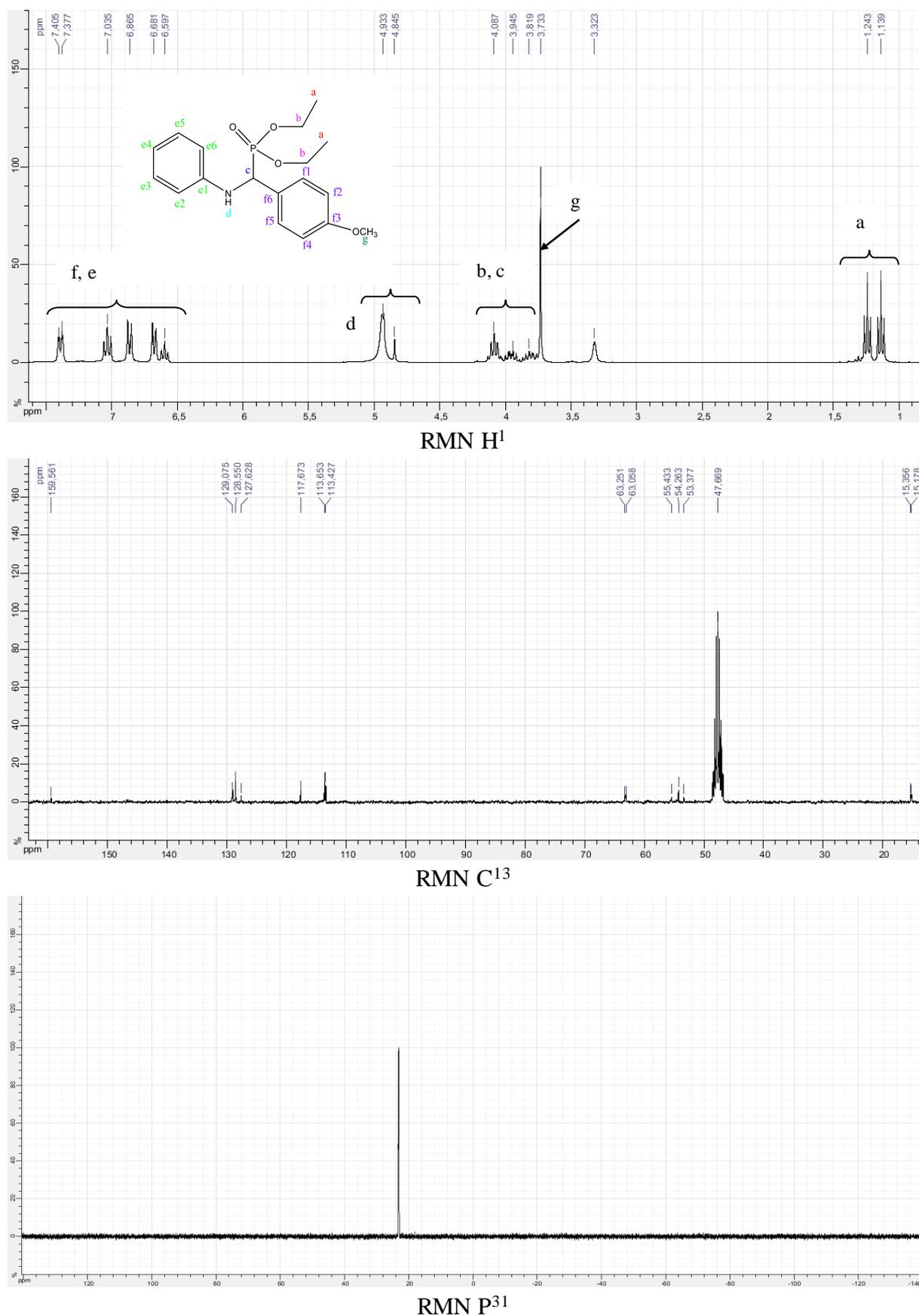


Figure II.12: Spectres expérimentales RMN H^1 , RMN C^{13} et RMN P^{31} de *p*-DEPAMP.

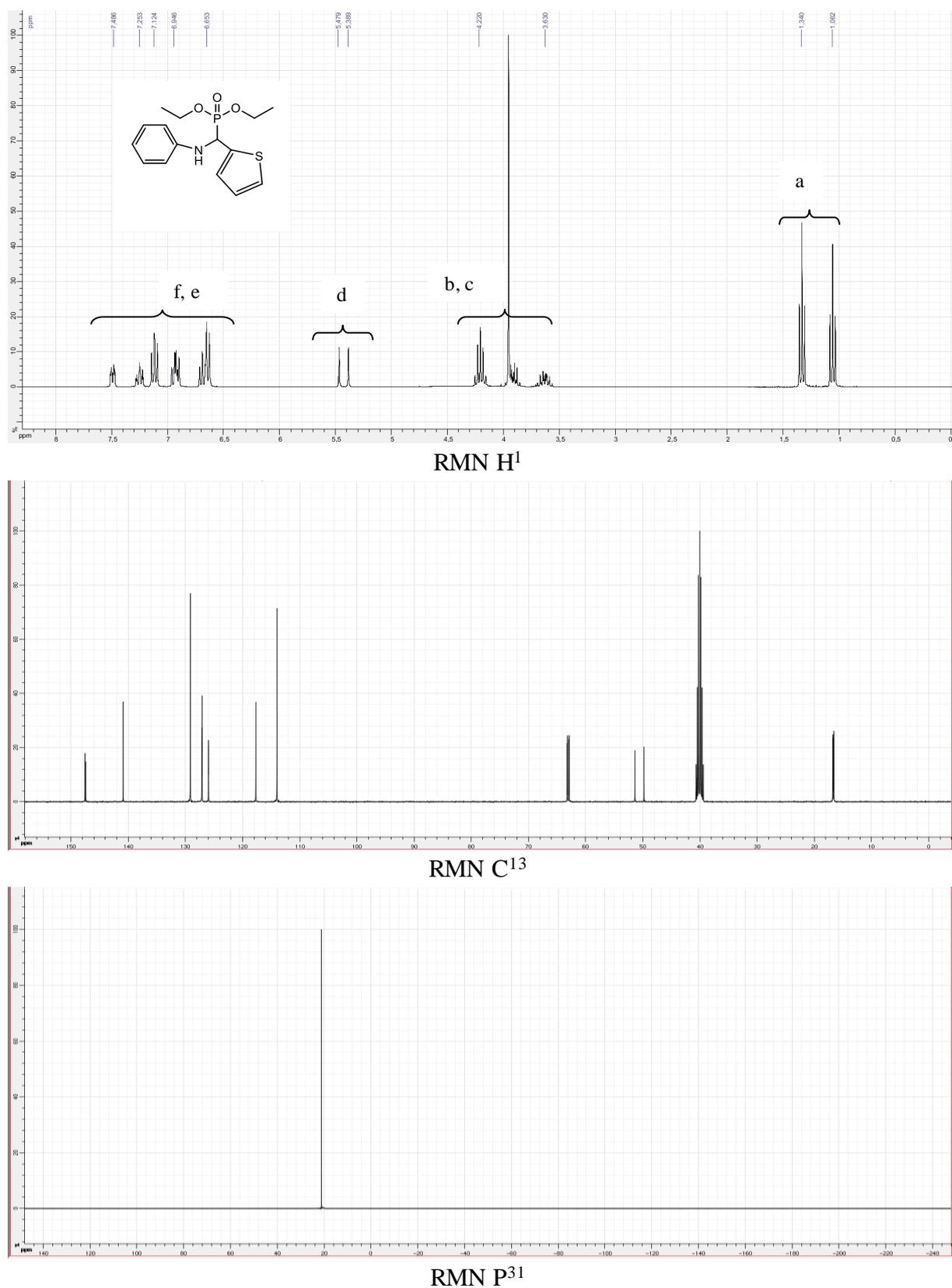


Figure II.13: Spectres expérimentales RMN H^1 , RMN C^{13} et RMN P^{31} de α -EPATMP.

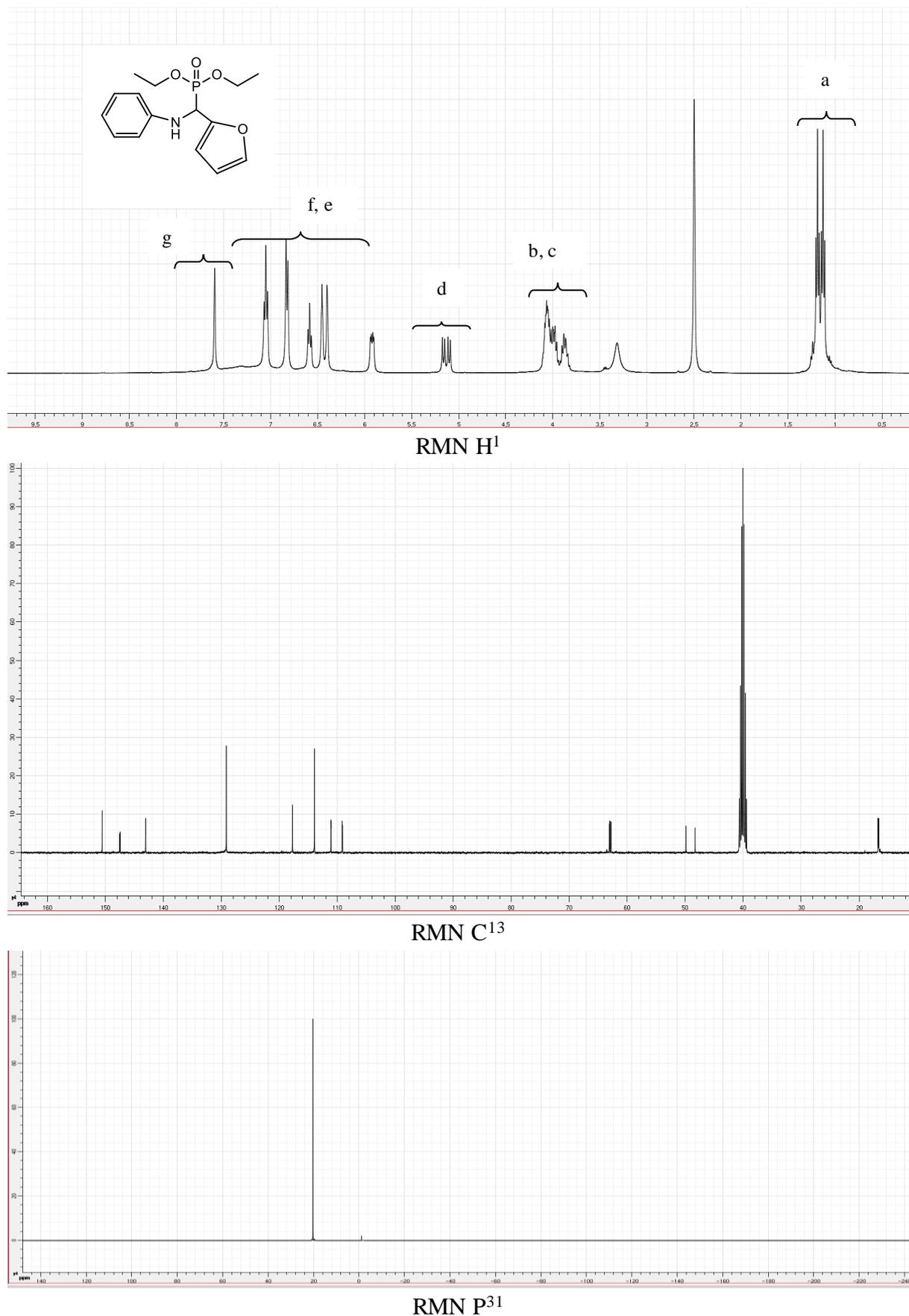


Figure II.14: Spectres expérimentales RMN H^1 , RMN C^{13} et RMN P^{31} de α -EFPAMP.

L'analyse des composés de synthèse a été réalisée par RMN ^1H , les spectres sont présentés par les **Figures II.10-II.14**, les spectres ^1H RMN ont montré quatre principaux signes de protons caractéristiques dans chaque produit ($\text{CH}_2\text{-CH}_3$, P-CH, NH et cycle aromatiques). Comme prévu, dans le spectre, le premier signe est : deux nouveaux signes quadruplet et triplet ont été observés entre $\delta = 1,12\text{-}1,17$ ppm confirment la présence de $\text{CH}_2\text{-CH}_3$ et $\delta = 3,5\text{-}3,6$ ppm de pour le groupe $\text{CH}_2\text{-CH}_3$. Alors que le second signe est un pic situé à $\delta = 6,59$ ppm, qui représente le proton de N-H. Pour le troisième c'est le proton de P-CH qui y situer à $\delta = 5$ ppm. Le dernier signe est constitué par les protons des anneaux aromatiques situés entre $\delta = 6,5\text{-}7,5$ ppm. Pour les protons du groupe $-\text{OCH}_3$ dans les deux composés, **o-DEPAMP** et **p-DEPAMP** ont été trouvés à $\delta = 3,95\text{-}3,32$ ppm respectivement. 3.69 (s, 3H, OCH_3).

Les analyses des spectres de RMN ^{13}C de tous les composés indiquent la présence des nouveaux signaux des atomes de carbone caractéristiques des groupes P-CH qui apparaissent à 63 ppm, et pour $\text{PO-CH}_2\text{-CH}_3$ il apparaît entre 16 ppm et 55 ppm et pour le groupe $-\text{OCH}_3$ il situe à 54 ppm. De plus, les atomes C des noyaux aromatiques qui se situaient entre la région $\delta = 113\text{-}150$ ppm.

Enfin, l'atome de phosphore a été résonné en un seul signe situé à $\delta = 23,0$ ppm environ, dans le spectre ^{31}P RMN caractérisé dans tous les composés synthétisés. Ces résultats confirment l'obtention des composés α -aminophosphonates (**DEPAMP**, **o-DEPAMP**, **p-DEPAMP**, **α -EFPAMP** et **α -EPATMP**) visés dans cette étude.

Pour d'autres interprétations les data des spectres de cette analyse sont donnés ci-dessous:

DEPAMP : ^1H RMN (300 MHz Bruker, MeOD, TMS), δ (ppm): 1.12 ppm (3 H, t, $J = 7.1$ Hz, $-\text{CH}_2\text{-CH}_3$), 1.23 ppm (3 H, t, $J = 7.0$ Hz, $-\text{CH}_2\text{-CH}_3$), 3.81 ppm (-CH), 3.94 ppm (4 H, $-\text{CH}_2\text{-CH}_3$), 4.08 ppm (4 H, $-\text{CH}_2\text{-CH}_3$), 4.93 ppm (1H, br s, -NH) 6.59 ppm (3H, t, $J = 7.1$ Hz, CHAr), 6.68 ppm (2H, d, $J = 8.5$ Hz, CHAr), 6.68 ppm (2H, d, $J = 8.5$ Hz, CHAr), 7.02 ppm (3H, t, $J = 7.1$, Hz, CHAr), 7.48 ppm (2H, d, $J = 8.5$ Hz, CHAr); **^{13}C RMN (400 MHz Bruker, MeOD, and TMS), δ (ppm):** 15.17 ppm (d, $-\text{CH}_2\text{-CH}_3$), 15.34 ppm (d, $-\text{CH}_2\text{-CH}_3$), 53.90 ppm (d, $-\text{CH}_2\text{-CH}_3$), 56.05 ppm (d, $-\text{CH}_2\text{-CH}_3$), 113.68 ppm (CHAr), 117.69 ppm (CHAr), 127.9 ppm (CHAr), 136.22 ppm (CHAr), 146.88 ppm (CHAr); **^{31}P RMN (400 MHz Bruker, $d_6\text{-DMSO}$, TMS), δ (ppm):** 23.18 ppm (C- $\text{PO}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$).

o-DEPAMP: ^1H RMN (300 MHz Bruker, MeOD, TMS), δ (ppm): 1.05 ppm (3 H, t, $J = 7.1$ Hz, $-\text{CH}_2\text{-CH}_3$), 1.33 ppm (3 H, t, $J = 7.0$ Hz, $-\text{CH}_2\text{-CH}_3$), 3.95 ppm (s, $-\text{OCH}_3$), 5.38 ppm (m,

-**CH**), 3.63(4 H, -**CH₂**-CH₃), 4.20ppm (4 H, -**CH₂**-CH₃), 5.46 ppm (1H, s, -**NH**), 6.59 ppm (3H, t, J 7.1 Hz, **CHAr**), 6.65 ppm (2H, d, J 8.5 Hz, **CHAr**), , 7.11 ppm (3H, t, J 7.1, Hz, **CHAr**), 7.47 ppm (2H, d, J 8.5 Hz, **CHAr**); ¹³C RMN (400 MHz Bruker, MeOD, and TMS), δ (ppm): 16.11 ppm (d, -CH₂-**CH₃**), 15.45 ppm (d, -CH₂-**CH₃**), 55.15 ppm (s, O-**CH₃**), 55.81 ppm (d, -**CH₂**-CH₃), 63.40 ppm (d, -**CH₂**-CH₃), 113.92 ppm (**CHAr**), 128.86 ppm (**CHAr**), 146.40 ppm (**CHAr**), 157.31 ppm (**CHAr**); ³¹P RMN (400 MHz Bruker, *d*₆-DMSO, TMS), δ (ppm): 23.17ppm (C-**PO**(OC₂H₅)₂).

p-DEPAMP: ¹H RMN (300 MHz, MeOD, TMS), δ (ppm): 1.14ppm (3 H, t, J =7.1 Hz, -CH₂-**CH₃**), 1.28 ppm (3 H, t, J =7.0 Hz, -CH₂-**CH₃**), 3,32 ppm (s, -O**CH₃**), 3,81 ppm (m, -**CH**), 3.94 ppm (4 H, -**CH₂**-CH₃), 4.08 ppm (4 H, -**CH₂**-CH₃), 4.93 ppm (1H, br s, -**NH**), 6.59 ppm (3H, t, J 7.1 Hz, **CHAr**), 6.68 ppm (2H, d, J 8.5 Hz, **CHAr**), 6.68 ppm (2H, d, J 8.5 Hz, **CHAr**), 7.03 ppm (3H, t, J 7.1, Hz, **CHAr**), 7.38 ppm (2H, d, J 8.5 Hz, **CHAr**); ¹³C RMN (400 MHz Bruker, MeOD, and TMS), δ (ppm): 15.17 ppm (d, -CH₂-**CH₃**), 15.28 ppm (d, -CH₂-**CH₃**), 54.28 ppm (s, O-**CH₃**), 63.09 ppm (d, -**CH₂**-CH₃), 63.27 ppm (d, -**CH₂**-CH₃), 113.42 ppm (**CHAr**), 128.53 ppm (**CHAr**), 146.62 ppm (**CHAr**), 159.62 ppm (**CHAr**); ³¹P RMN (400 MHz Bruker, *d*₆-DMSO, TMS), δ (ppm): 23.09ppm (C-**PO**(OC₂H₅)₂).

α-EPATMP: ¹H RMN (400 MHz Bruker, *d*₆-DMSO, TMS), δ (ppm): 1.11 ppm (3 H, t, J =7.1 Hz, -CH₂-**CH₃**), 1.193 ppm (3 H, t, J =7.0 Hz, -CH₂-**CH₃**), 3.86 ppm (4 H, -**CH₂**-CH₃), 4.07 ppm (4 H, -**CH₂**-CH₃), 4.93 ppm (1H, br s, -**NH**), 5,31 ppm (m, -**CH**), 6.129 ppm (3H, t, J 7.1 Hz, **CHAr**), 6.58 ppm (2H, d, J 8.5 Hz, **CHAr**), 6.85 ppm (2H, d, J 8.5 Hz, **CHAr**), 7.04 ppm (3H, t, J 7.1, Hz, **CHAr**), 7.21 ppm (2H, d, J 8.5 Hz, **CHAr**); ¹³C RMN (400 MHz Bruker, *d*₆-DMSO, and TMS), δ (ppm): 16.59 ppm (d, -CH₂-**CH₃**), 16.77 ppm (d, -CH₂-**CH₃**), 49.78 ppm (d, -**CH₂**-CH₃), 49.88 ppm (d, -**CH₂**-CH₃), 114.09 ppm (**CHAr**), 117.93 ppm (**CHAr**), 125.91 ppm (**CHAr**), 129.47 ppm (**CHAr**), 146.83 ppm (**CHAr**); ³¹P RMN (400 MHz Bruker, *d*₆-DMSO, TMS), δ (ppm): 21.67 ppm (C-**PO**(OC₂H₅)₂).

α-EFPAMP:¹H RMN (400 MHz Bruker, *d*₆-DMSO, TMS), δ (ppm): 1.129 ppm (3 H, t, J =7.1 Hz, -CH₂-**CH₃**), 1.186 ppm (3 H, t, J =7.0 Hz, -CH₂-**CH₃**), 3,88 ppm (m, -**CH**), 3.97 ppm (4 H, -**CH₂**-CH₃), 4.06 ppm (4 H, -**CH₂**-CH₃), 5.94 ppm (1H, br s, -**NH**) 6.43 ppm (3H, t, J 7.1 Hz, **CHAr**), 6.60 ppm (2H, d, J 8.5 Hz, **CHAr**), 6.84 ppm (2H, d, J 8.5 Hz, **CHAr**), 7.05 ppm (3H, t, J 7.1, Hz, **CHAr**), 7.60 ppm (2H, d, J 8.5 Hz, **CHAr**); ¹³C RMN (400 MHz

Bruker, *d*₆-DMSO, and TMS), δ (ppm): 16.59 ppm (d, -CH₂-CH₃), 16.77 ppm (d, -CH₂-CH₃), 48.29 ppm (d, -CH₂-CH₃), 49.87 ppm (d, -CH₂-CH₃), 111.10 ppm (CHAr), 114.37 ppm (CHAr), 129.18 ppm (CHAr), 143.42 ppm (CHAr), 147.69 ppm (CHAr); ³¹P RMN (400 MHz Bruker, *d*₆-DMSO, TMS), δ (ppm): 20.72 ppm (C-PO(OC₂H₅)₂).

II.3.4. Analyse élémentaire

Les pourcentages de carbone, hydrogène et l'azote sont déterminés par l'analyse élémentaire. Les éléments dosés sont: C, H, et N. Les résultats sont fournis avec une précision absolue de $\pm 0,3\%$. La masse minimale des échantillons est de 10 mg. Cette analyse a été effectuée au niveau de notre laboratoire LEMMC sur l'appareil Perkin Elmer 2400 CHN Elemental Analyzer. Le **Tableau II.8** ci-dessous regroupe les résultats expérimentaux confirment les mesures théoriques. Les résultats de l'analyse élémentaire des différents esters ont conduit à la formule chimique.

Tableau II.8: Résultats de l'analyse élémentaire.

Analyse élémentaire				
Composés	Formule	C (%)	H (%)	N (%)
DEPAMP	C ₁₇ H ₂₂ NO ₃ P	Theo: 63.94 Ex: 61.65	Theo: 6.94 Ex: 6.94	Theo: 4.39 Ex: 4.51
o-DEPAMP	C ₁₈ H ₂₄ NO ₄ P	Theo: 61.88 Ex: 61.82	Theo: 6.92 Ex: 6.91	Theo: 4.01 Ex: 4.22
p-DEPAMP	C ₁₈ H ₂₄ NO ₄ P	Theo: 61.88 Ex: 61.37	Theo: 6.92 Ex: 6.97	Theo: 4.01 Ex: 4.26
α-EFPAMP	C ₁₅ H ₂₀ NO ₄ P	Theo:58.25 Ex: 52.29	Theo:6.52 Ex: 5.78	Theo:4.53 Ex: 4.56
α-EPATMP	C ₁₅ H ₂₀ NO ₃ PS	Theo:55.37 Ex: 55.77	Theo:6.20 Ex: 6.22	Theo:4.30 Ex: 4.32

D'après cette caractérisation, le **Tableau II.9** résume quelques analyses expérimentales des résultats trouvés:

Tableau II.9: Les résultats des caractérisations spectrales des esters α -aminophosphonates.

Composés	DEPAMP	o-DEPAMP	p-DEPAMP	α -EFPAMP	α -EPATMP	
Formules moléculaires	C ₁₇ H ₂₂ NO ₃ P	C ₁₈ H ₂₄ NO ₄ P	C ₁₈ H ₂₄ NO ₄ P	C ₁₅ H ₂₀ NO ₄ P	C ₁₅ H ₂₀ NO ₃ PS	
Points de fusion	98.6	102.4	117.7	62	67	
Rendements	92	86	88	90	80	
Analyse élémentaire	C	61.65	61.82	61.37	58.25	55.37
	H	6.94	6.91	6.97	6.52	6.22
	N	4.51	4.22	4.26	4.53	4.32
ν (cm ⁻¹)	N-H	3290	3296	3291	3297	3291
	P=O	1234	1220	1232	1226	1239
	P-C	748	750	755	748	742
	P-O-C	692	687	698	683	690
RMN P ³¹ δ (ppm)	23.18	23.17	23.09	20.72	21.67	

II.3.5. Mécanisme réactionnel

D'après cette caractérisation spectrale, on a proposé un mécanisme réactionnel pour les synthèses réalisées. On pense que le mécanisme de cette réaction implique la formation d'une imine activée et sous l'effet du catalyseur ajouté, de sorte que l'addition du groupe phosphite dans le mélange réactionnel est facilitée et peut donner l'intermédiaire phosphonium, qui subit ensuite une réaction avec l'eau générée lors de la formation de l'imine pour donner l' α -aminophosphonate et l'Ethanol [5]. Comme indiqué dans la **Figure II.15**, pour plus de détail : La réaction commence par l'activation du diéthylphosphite, une forme tautomère dans laquelle le P(V) se transforme en P(III) avec une paire d'électrons libres, puis l'azote de l'imine qui se forme dans la première étape de la formation des α -aminophosphonates donne une paire d'électrons pour établir une liaison de coordination avec CoCl₂. Cela rend l'azote chargé positivement qui induit une charge positive partielle sur le carbone sp². La paire libre d'électrons de phosphore attaque le carbone partiellement chargé positivement et un courant cyclique de déplacement d'électrons protone l'azote et détache le catalyseur pour entrer dans le nouveau cycle [6]. Le CoCl₂ pourrait être recyclé après avoir retiré les produits.

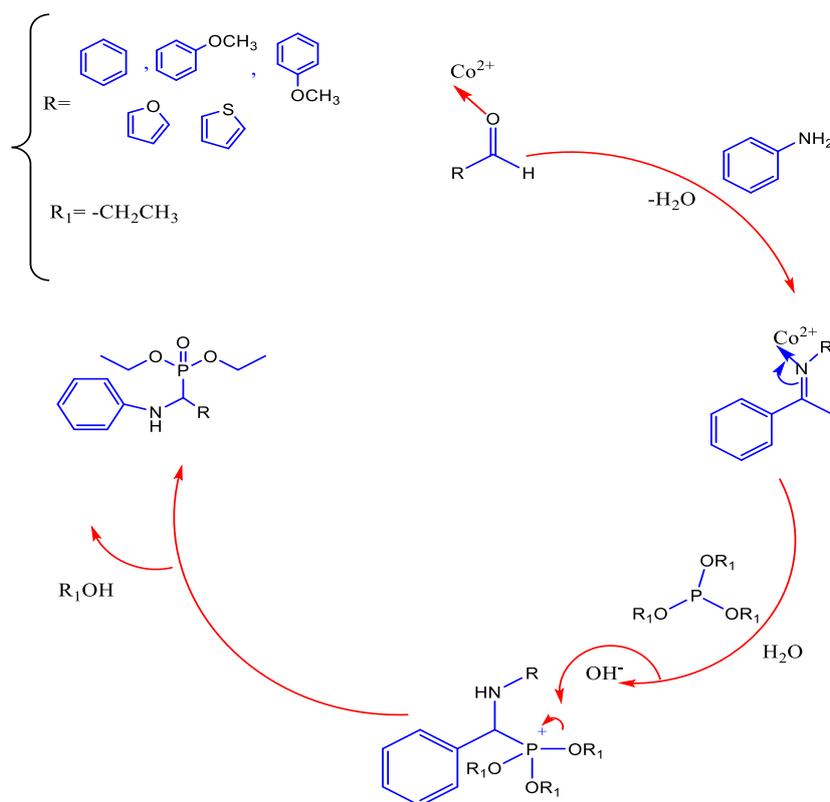


Figure II.15: Mécanisme réactionnel proposé pour la synthèse des composés synthétisés.

II.4. Conclusion

Dans cette partie, nous avons synthétisé une série des esters α -aminophosphonates : Diethyl(phenyl(phenylamino)methyl)phosphonate(**DEPAMP**), Diethyl(((2-methoxyphenyl amino)(phenyl)methyl)phosphonate(**o-DEPAMP**), Diethyl(((4-methoxy phenyl amino) (phenyl)methyl)phosphonate(**p-DEPAMP**), Diethyl((phenylamino)(thiophen-2-yl)methyl)phosphonate(**α -EPATMP**), Diethyl(furan-2-yl(phenylamino)methyl)phosphonate (**α -EFPAMP**), on varie la substitution dans le composé **DEPAMP** par un groupement donneur d'électron -OCH₃ et sa position (Ortho, Para), ainsi une autre substitution dans le cycle aromatique pour l'obtention des composés hétérocycliques.

La confirmation des structures des composés synthétisés a été identifiés par les méthodes physicochimiques et spectroscopiques UV-Vis, ATR-FTIR, RMN H¹, C¹³, P³¹ et l'analyse élémentaire.

Références

- [1] M. I. Kabachnik, T. Y. Medve, Dokl. Akad. Nauk. SSSR 83 (1952) 689; Chem. Abstr. 47 (1953) 2724b.
- [2] E. K. Fields, J. Am. Chem. Soc. 74 (1952) 1528.
- [3] C. Qian, T. Huang, One-pot synthesis of α -amino phosphonates from aldehydes using lanthanide triflate as a catalyst, J. Org. Chem. 63, (1998), 4125-4128.
- [4] R. Anderson, D. Bendell, P. Groundwater, Organic Spectroscopic Analysis, Royal Society of Chemistry, Cambridge, United Kingdom, 22, (2004), 23.
- [5] Lee, S., Park, J. H., Lee, J. K., & Kang, J. (2001). Lanthanide triflate-catalyzed three component synthesis of α -amino phosphonates in ionic liquids. A catalyst reactivity and reusability study. Chemical Communications, (17), 1698–1699.
- [6] Rezaei, Z., Khabnadideh, S., Zomorodian, K., Pakshir, K., Nadali, S., Mohtashami, N., Faghhi Mirzaei, E. Design, Synthesis, and Antifungal Activity of New α -Aminophosphonates. International Journal of Medicinal Chemistry, 2011,(2011), 1–11.

CHAPITRE III

Résultats de l'étude
d'inhibition

III.1. Introduction

Après la synthèse des composés, les aminophosphonates ont été étudiés comme inhibiteurs de corrosion de l'acier au carbone XC48 en milieu HCl 1M, seulement pour cette application on a étudié que les trois composés suivants: **DEPAMP**, **o-DEPAMP**, **p-DEPAMP**. Les résultats de cette étude sont discutés et représentés dans ce chapitre. Pour réaliser cette manipulation les différentes techniques employées sont: les essais gravimétriques, méthodes électrochimiques et les techniques de caractérisation de surface le microscope électronique à balayage (MEB), le microscope à force atomique (AFM) et Infrarouge (FT-IR).

Une suite à cette étude, c'est les calculs quantiques et les simulations de la dynamique moléculaire à fin de déterminer une corrélation entre les structures des molécules et l'adsorption sur la surface métallique et aussi l'efficacité inhibitrice.

III.2. Matériaux et méthodes

La composition (% en poids) de l'échantillon d'acier au carbone XC48 utilisé pour cette étude était: C, 0,51; Mn, 0,59; Si, 0,20; Mo, 0,024; P, 0,017, S, 0,019; Ni, 0,034; Cr, 0,32; Cu, 0,011; Al, 0,015 et le reste Fe, cette composition a été identifiée par l'appareil XRF-1800 (LAB CENTER, Sequential X-Ray Fluorescence spectrometer). Les échantillons d'acier au carbone ont été traités avec des papiers de verre (400-4000) avant d'être manipulés et dégraissés par immersion dans de l'acétone et rincés à l'eau distillée, la zone exposée utilisée dans toutes les manipulations est de 1,28 cm². En milieu acide HCl 1M préparé par dilution de l'acide chlorhydrique 37% avec de l'eau distillée, la plage de concentration exploitée dans les inhibiteurs varie entre 10⁻⁶ à 10⁻³ mol. L⁻¹.

L'efficacité d'inhibition de la corrosion des composés synthétisés a été étudiée par perte de poids et deux méthodes électrochimiques: Courbes de polarisation et spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS).

III.3. Essais par immersion

III.3.1. Principe et mode opératoire des tests gravimétriques

Cette technique consiste, en premier temps à peser les pièces métalliques de l'acier au carbone XC48 étudiées en utilisant une balance analytique dont la précision est de l'ordre d'un µg très précise. Ensuite, les pièces sont immergées pendant 24 heures dans des récipients contenant 50 ml de HCl 1M en absence et en présence de différentes concentrations des composés étudiés à température constante. Après l'expiration du temps d'immersion, les pièces sont retirées de la solution électrolytique et lavées à l'eau distillée et l'acétone. Après

séchage les pièces ont été pesées une deuxième fois. À la fin de cette manipulation, les mesures de la perte de masse obtenues ont été utilisées pour calculer la vitesse de corrosion (A_{corr}), le taux de recouvrement (θ) et l'efficacité inhibitrice de corrosion $\eta_w(\%)$, en utilisant les équations (III.1, III.2) suivantes [1]:

$$A_{corr} = \frac{\Delta W}{S \times t} = \frac{W_1 - W_2}{S \times t} \dots \dots \dots \text{III.1}$$

$$\theta = \frac{A_{corr}^{\circ} - A_{corr}}{A_{corr}^{\circ}} \dots \dots \dots \text{III.2}$$

Avec:

ΔW : La perte de masse en g.

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

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

θ : Le taux de recouvrement.

t: Temps d'immersion.

S: Surface de la pièce métalliques en cm.

Pour déterminer l'efficacité inhibitrice $\eta_w(\%)$, on utilise l'équation III.3 suivante:

$$\eta_w(\%) = \left[\frac{A_{corr}^{\circ} - A_{corr}}{A_{corr}^{\circ}} \right] \times 100 \dots \dots \dots \text{III.3}$$

Avec:

A_{corr}° : La vitesse de corrosion en absence de molécule inhibitrice en g/h.cm² .

A_{corr} : La vitesse de corrosion en présence de molécule inhibitrice en g/h.cm² .

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

III.3.2. Tests de l'effet de la concentration

Dans cette expérience, la vitesse de corrosion, la perte en masse, le taux de recouvrement et l'efficacité inhibitrice de corrosion sans et avec les inhibiteurs étudiés à différentes concentrations sont rapportés dans le **Tableau III.1**.

D'après les résultats portés dans le **Tableau III.1**, on a pu tracer la variation de la vitesse de corrosion et le taux de recouvrement et ils sont illustrés par la **Figure III.1**, cette dernière montre clairement que la perte en masse et la vitesse de corrosion diminuent en augmentant la concentration des inhibiteurs dans la solution agressive et cela augmente l'efficacité inhibitrice avec l'augmentation du taux de recouvrement.

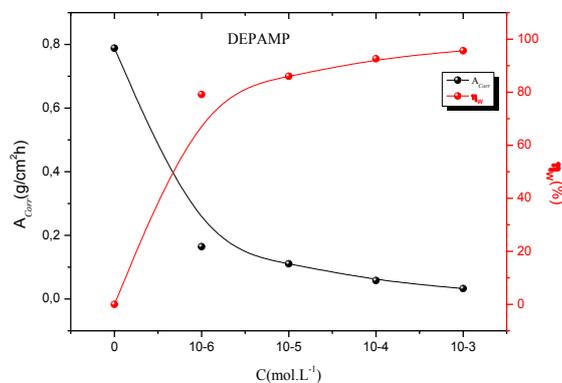
La valeur maximale est atteinte à la concentration $10^{-3}M$ pour tous les inhibiteurs α -aminophosphonates et la meilleure valeur est obtenue pour l'inhibiteur **p-DEPAMP** qui touche la valeur **98.210 %** , cela confirme que c'est le meilleur inhibiteur par rapport au **DEPAMP** et **o-DEPAMP**.

Tableau III.1: Les paramètres de gravimétrie de l'acier XC48 dans HCl 1M sans et avec les inhibiteurs étudiés à différentes concentrations à température 298 K.

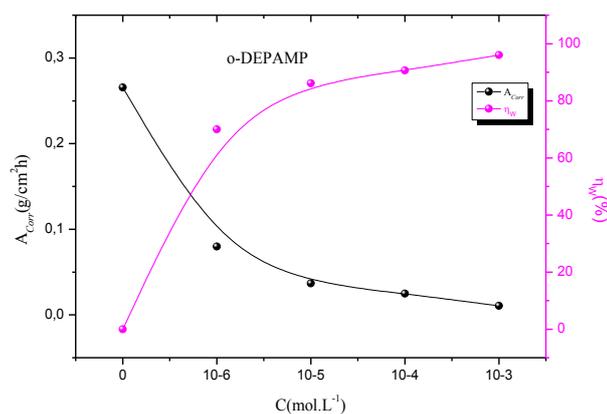
Inhibiteurs	C(M)	$\Delta W(g)$	$A_{corr}(g/cm^2.h)$	θ	η_w (%)
DEPAMP	Blanc	0.7881	0.001394	–	–
	10^{-6}	0.1642	$2.9051 \cdot 10^{-4}$	0.7915	79.1595
	10^{-5}	0.1105	$1.9550 \cdot 10^{-4}$	0.8597	85.9751
	10^{-4}	0.0581	$1.0279 \cdot 10^{-5}$	0.9262	92.6258
	10^{-3}	0.0328	$5.8032 \cdot 10^{-5}$	0.9558	95.5837
o-DEPAMP	Blanc	0.2655	0.0002935	–	–
	10^{-6}	0.0799	$8.8353 \cdot 10^{-5}$	0.6998	69.9896
	10^{-5}	0.0367	$4.0582 \cdot 10^{-5}$	0.8617	86.1727
	10^{-4}	0.0248	$2.742 \cdot 10^{-5}$	0.9065	90.6562
	10^{-3}	0.0105	$1.161 \cdot 10^{-5}$	0.9604	96.0439
p-DEPAMP	Blanc	0.7881	0.001394	–	–
	10^{-6}	0.3025	$5.352 \cdot 10^{-4}$	0.6160	61.6006
	10^{-5}	0.2449	$4.332 \cdot 10^{-4}$	0.6891	68.916
	10^{-4}	0.0504	$8.917 \cdot 10^{-5}$	0.9360	93.360
	10^{-3}	0.0141	$2.4947 \cdot 10^{-5}$	0.9821	98.210

Ce comportement peut être attribué à la formation d'une couche protectrice des molécules à la surface de l'acier et par conséquent retardant l'attaque par l'acide HCl. L'examen des données du **Tableau III.1** et des **Figures III.1** (a), (b) et (c) montre clairement que la vitesse de corrosion diminue avec l'augmentation de la concentration, tandis que l'efficacité inhibitrice augmente avec l'augmentation de la concentration des inhibiteurs étudiés. En outre, ces résultats indiquent que la valeur la plus basse de A_{corr} et la plus élevée dont été observées à une concentration de $10^{-3} M$ en inhibiteurs. Ceci peut être expliqué par l'augmentation de la zone protégée par les molécules inhibitrices adsorbées sur la surface du Fer avec l'augmentation de la concentration des inhibiteurs. L'efficacité des composés étudiés

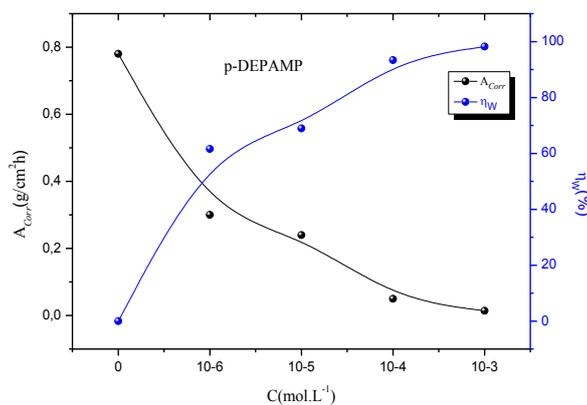
peut être liée à la présence des atomes donneurs tels que N, O et P ainsi qu'à la présence des électrons π des cycles aromatiques.



(a)



(b)



(c)

Figure III.1: Relation entre la vitesse de corrosion, l'efficacité d'inhibition et la concentration des trois inhibiteurs à température ambiante.

III.4. Essais électrochimiques

Les tests électrochimiques ont été effectués par le système (Voltalab 40, Radiometer Analytical, PGZ 301, équipé du Voltmaster logiciel 4. Les mesures électrochimiques ont été réalisées dans une cellule électrochimique à double parois en verre à trois trous. L'électrode de référence utilisée est une électrode au calomel saturée (ECS), la contre électrode utilisée est une plaque de platine et pour l'électrode de travail est conçue à partir d'une tige d'acier au carbone XC48.

Avant de commencer chaque manipulation l'électrode de travail est émergé dans les solutions électrolytiques étudiées pendant 30 min à une température ambiante, sous le potentiel en circuit ouvert. Les courbes de polarisation potentiodynamiques ont été enregistrées par le balayage automatique du potentiel de -800 à -200 (mV/ECS) à une vitesse de balayage de 0.5 mV.s⁻¹. Les mesures d'impédances électrochimiques ont été réalisées autour du potentiel en circuit ouvert dans la gamme de fréquences allant de 100 kHz à 10 mHz.

III.4.1. Conditions opératoires et équations de calcul

Des mesures de polarisation ont été effectuées pour comprendre la cinétique des réactions anodiques et cathodiques, elle est utilisée pour déterminer le taux de corrosion. Les diagrammes de polarisation pour l'acier au carbone dans une solution de 1M HCl de solution non inhibée et inhibée de diverses concentrations des inhibiteurs sont représentés par la **Figure III.2**. Afin d'obtenir des informations sur la cinétique de la corrosion, certains paramètres électrochimiques, par exemple le potentiel de corrosion (E_{corr}), la densité de courant de corrosion (i_{corr}), anodique et cathodique.

Les pentes de Tafel (β_a et β_c) ont été déterminées. Ainsi, les différents paramètres de cette manipulation ont été réunis dans le **Tableau III.2**. L'efficacité d'inhibition de la corrosion (η_p (%)) et le degré de couverture de surface (θ) ont été calculés à l'aide des **équations (III. 4) et (III. 5)** [2, 3].

$$\eta_p \% = \frac{i_{corr}^\circ - i_{corr}}{i_{corr}^\circ} \times 100 \dots \dots \dots \text{III. 4}$$

$$\theta = \frac{i_{corr}^\circ - i_{corr}}{i_{corr}^\circ} \dots \dots \dots \text{III. 5}$$

Où i_{corr}° et i_{corr} sont les valeurs de densité de courant de corrosion en absence et en présence de l'inhibiteur, respectivement.

III.4.2. Mesure de polarisation

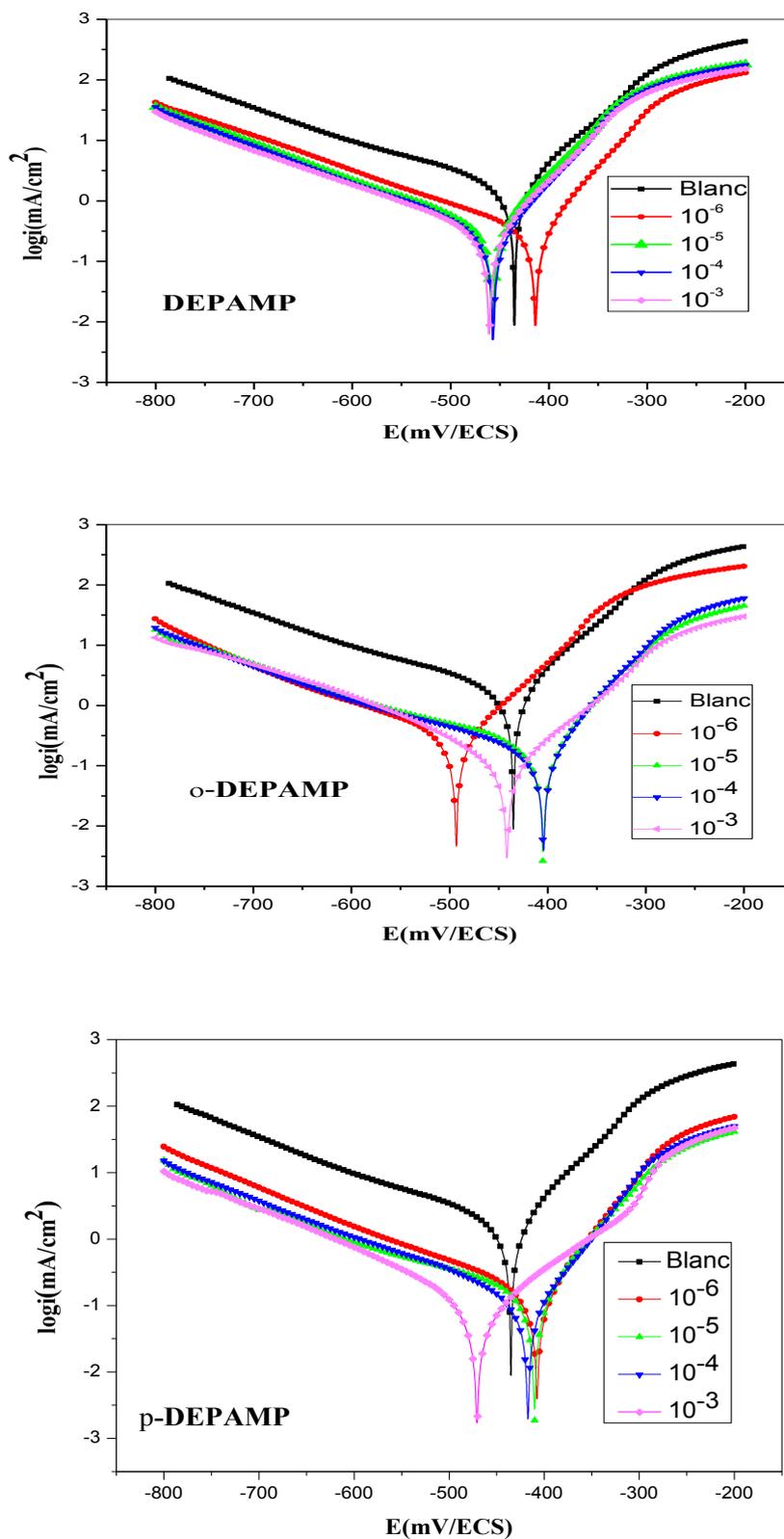


Figure III.2: Courbes de polarisation potentiométrique des inhibiteurs à 298 K en absence et en présence de différentes concentrations des inhibiteurs.

D'après les données présentées par la **Figure III.2** et le **Tableau III.2** et ont comparant la solution non inhibée et la solution inhibée, on a trouvé que les potentiels de corrosion (ΔE_{corr}) en présence de 10^{-6} , 10^{-5} , 10^{-4} et 10^{-3} M des inhibiteurs étaient: -64,9, -21,2, -21,9 et -18 mV pour **DEPAMP**, -14,5, -74, -74,2 et +37 mV pour **o-DEPAMP** et -71,1, -68,3, -61,3 et -8 mV pour **p-DEPAMP**.

Tableau III.2: Valeurs des paramètres de polarisation de la corrosion de l'acier au carbone XC48 dans une solution d'acide chlorhydrique 1 M en l'absence et en présence de diverses concentrations des inhibiteurs étudiés à température ambiante.

Inhibiteurs	C_{inh} (M)	i_{corr} (mA/cm ²)	$-E_{\text{corr}}$ (mV/ECS)	$-\beta_c$ (mVdec ⁻¹)	β_a (mVdec ⁻¹)	θ	η_p %
DEPAMP	Blanc	1.1143	478.6	59.9	125.5	-	-
	10^{-6}	0.3026	413.7	180.5	58.6	0.72	72.84
	10^{-5}	0.2375	457.4	116.8	52.3	0.78	78.68
	10^{-4}	0.2170	456.7	122.6	59.3	0.80	80.52
	10^{-3}	0.1995	460.6	110.2	57.6	0.89	89.27
o-DEPAMP	10^{-6}	0.2945	493.1	178.5	79.8	0.73	73.57
	10^{-5}	0.1841	404.6	205.7	63.5	0.83	83.47
	10^{-4}	0.1489	404.4	196.9	57.2	0.86	86.63
	10^{-3}	0.1033	441.6	127.3	89.1	0.90	90.72
p-DEPAMP	10^{-6}	0.1405	407.5	64.8	165.4	0.87	87.39
	10^{-5}	0.1281	410.3	63.8	185.8	0.88	88.50
	10^{-4}	0.103	417.3	68.2	154.0	0.90	90.75
	10^{-3}	0.0948	470.6	124.6	138.8	0.91	91.53

Selon **Riggs** [4], si le déplacement en E_{corr} lors de l'ajout d'inhibiteur est supérieur à 85 mV par rapport au potentiel de corrosion de l'ébauche, l'inhibiteur peut être classé comme type cathodique ou anodique et si le déplacement est inférieur à 85 mV, les inhibiteurs peuvent être considérés comme du type mixte. De plus, les branches cathodiques et anodiques des courbes de polarisation sont décalées vers des valeurs de courant inférieures avec un degré similaire. Ce comportement confirme que les α -aminophosphonates synthétisés inhibent

la corrosion en contrôlant à la fois les réactions anodiques et cathodiques (inhibiteur du type mixte) sans modifier la dissolution anodique du métal et le dégagement cathodique de l'hydrogène [5]. De plus, avec l'addition de l'inhibiteur, la concentration des inhibiteurs augmente i_{corr} et η_p (%), significativement à toutes les concentrations étudiées avec les trois inhibiteurs. Cela peut être dû à l'adsorption des α -aminophosphonates sur l'interface en acier au carbone.

Les valeurs d'efficacité d'inhibition diminuent comme suit: **p-DEPAMP**>**o-DEPAMP**> **DEPAMP**, donc la grande efficacité d'inhibition est attribuée à la grande couverture de surface de la molécule inhibitrice **p-DEPAMP** plus que **o-DEPAMP** et **DEPAMP**. D'autre part, ces résultats suggèrent que, les groupes donneurs - (OCH₃) compris dans la structure de l'inhibiteur **o-DEPAMP** et **p-DEPAMP**, peuvent augmenter l'efficacité de l'inhibition [6], alors que c'est clairement à travers les résultats obtenus présentés dans le **Tableau III.2**, qui illustrent les valeurs maximales de l'efficacité d'inhibition de 90% pour **o-DEPAMP** et de 91% pour **p-DEPAMP** à 10⁻³ M.

Cette efficacité supérieure confirme l'adsorption des inhibiteurs sur le métal avec une grande couverture de surface de l'acier au carbone en formant une barrière du film. Ce comportement du film réduit la zone de réaction sur la surface métallique corrodante. Conduisant ainsi à la réduction de la dissolution anodique de l'acier au carbone et au ralentissement de la réaction de l'hydrogène cathodique [5, 7]. L'adsorption des molécules inhibitrices sur la surface de l'électrode peut être expliquée par l'interaction donneur-accepteur entre les électrons π des atomes donneurs N et les anneaux aromatiques des l'inhibiteurs et les orbitales "d" vacantes des atomes de surface du Fer [8]. Dans la **Figure III. 3**, en illustre la variation de la résistance de transfert et la capacité, qui montre clairement la diminution du vitesse de corrosion en fonction de la concentration.

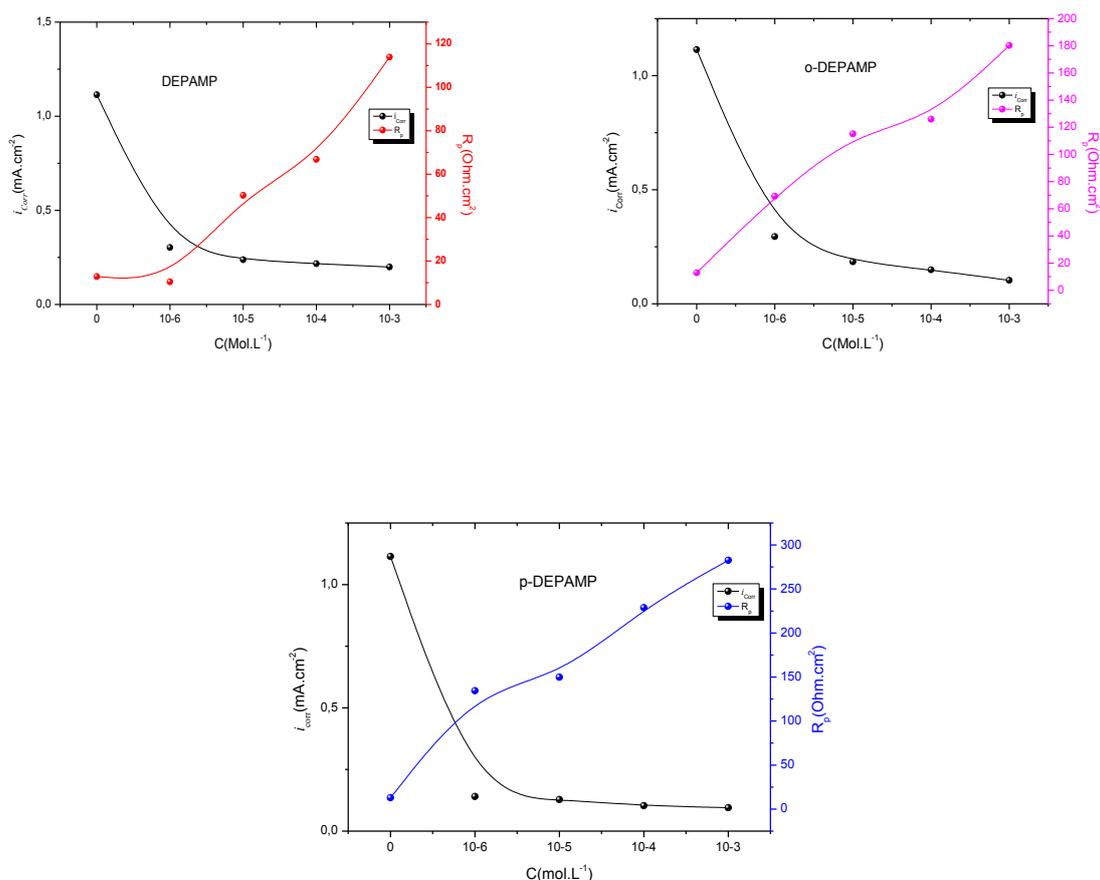


Figure III. 3: Variation de la vitesse de corrosion et la résistance R_p de l'acier XC48 en fonction de la concentration des α -aminophosphonates.

Les résultats sont en accord avec ceux obtenus à partir des mesures SIE.

III.4.3. La spectroscopie d'impédance électrochimique

Les tracés de Nyquist pour l'acier au carbone dans 1M HCl, en présence de différentes concentrations de **DEPAMP**, **o-DEPAMP** et **p-DEPAMP** sont effectués sur une gamme de fréquences de 100 kHz à 10 Hz et sont présentés sur la **Figure. III.4**. Sur cette **Figure**, il suffit que les courbes de réponse d'impédance de l'acier au carbone aient significativement changé après l'addition des α -aminophosphonates dans 1M HCl, et l'impédance du système inhibé a augmenté avec les concentrations d'inhibiteurs. En outre, la concentration inhibitrice la plus élevée de tous les inhibiteurs (10⁻³ M) donne lieu à un diamètre de demi-cercle beaucoup plus grand que les autres pour des concentrations plus faibles des inhibiteurs (**Figure III.4**).

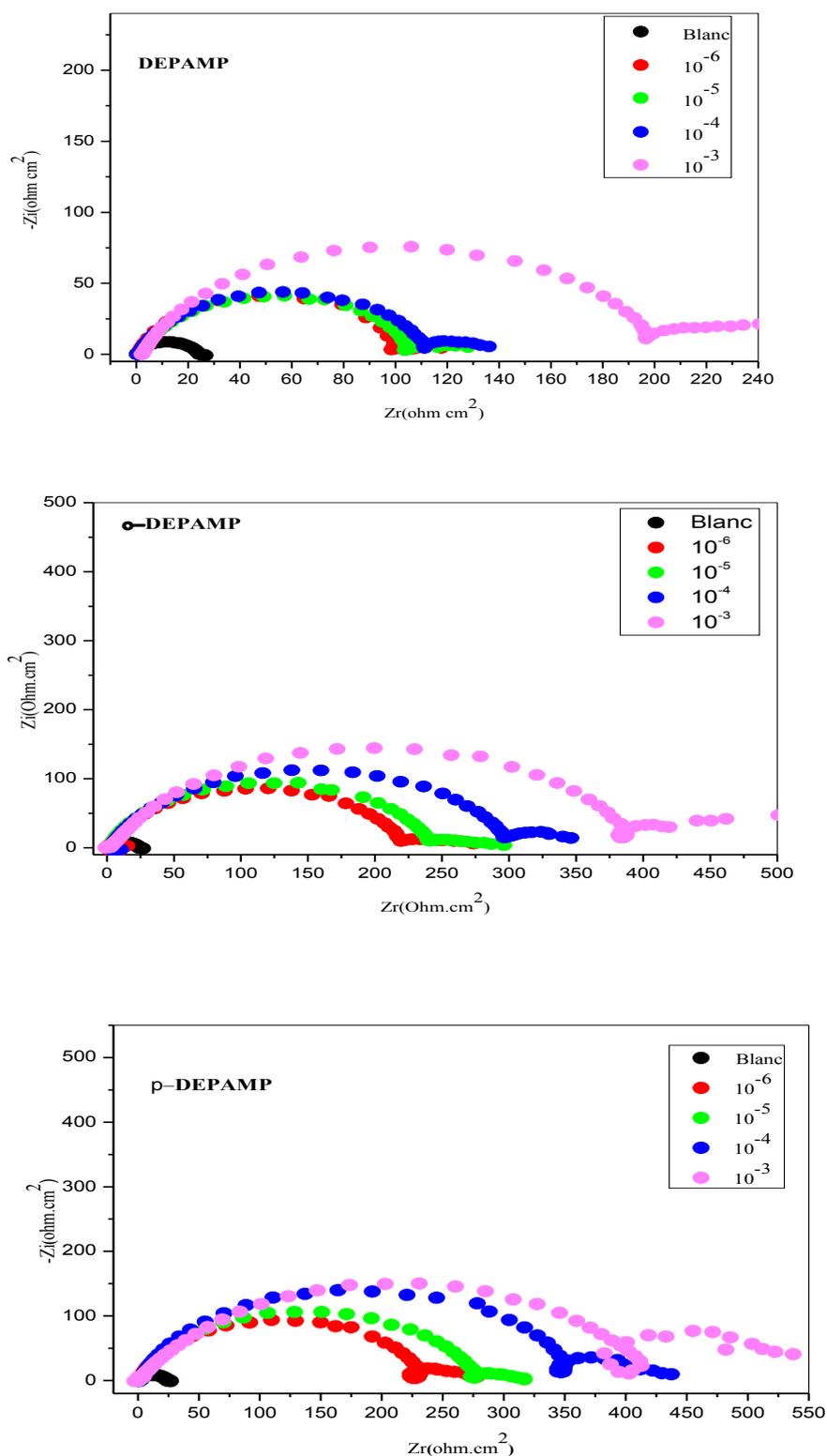


Figure III.4: Des courbes de Nyquist d'acier au carbone dans 1M HCl en l'absence et présence des inhibiteurs **DEPAMP**, **o-DEPAMP** et **p-DEPAMP**.

La forme générale des diagrammes est très analogue pour tous les échantillons, ce qui indique qu'il n'y a pas de changement dans le mécanisme de corrosion de l'acier au carbone XC48 dans une solution de 1M HCl. Ajoutant, toutes les courbes de Nyquist ont une boucle capacitive à des fréquences plus élevées, ce qui indique que l'oxydation de l'acier au carbone dans une solution de 1M HCl est principalement limitée par la procédure de transfert de charge. Ajoutant, selon la **Figure III.4**, les diagrammes d'impédance présentent des boucles capacitives bien définies à hautes fréquences. De plus, des boucles inductives basses fréquences apparaissent à des potentiels anodiques prouve la dissolution active du métal [9, 10]. Pour les composés étudiés, l'existence d'un demi-cercle bas avec son centre sous l'axe (Z_r) dans les parcelles de Nyquist (**Figure III.4**) suggère la non homogénéité et la rugosité de la surface en acier au carbone [11]. Ce qui peut être associé à l'augmentation de la couverture de surface des composés inhibiteurs sur la surface de l'acier au carbone. Les paramètres trouvés à partir des courbes de Nyquist, inclus comme résistance de transfert de charge R_t ($\Omega.cm^2$), capacité de double couche C_{dl} ($\mu F.cm^2$), résistance de solution R_s ($\Omega.cm^2$) et valeurs d'efficacité d'inhibiteur η_{EIS} (%) sont résumés dans le **Tableau III.3**.

Tableau III.3: Paramètres d'impédance obtenus à partir des courbes EIS à différentes concentrations d'inhibiteurs à 298 K.

Inhibiteurs	C_{inh} (M)	R_t ($\Omega.cm^2$)	R_s ($\Omega.cm^2$)	C_{dl} ($\mu F.cm^2$)	θ	η_{EIS} (%)
DEPAMP	Blank	23.85	0.303	840.0	-	-
	10^{-6}	101.3	0.696	840.0	0.764	76.45
	10^{-5}	105.2	1.043	157	0.773	77.32
	10^{-4}	112.2	0.892	238.9	0.787	78.74
	10^{-3}	199.5	2.385	178.6	0.880	88.04
o-DEPAMP	10^{-6}	220.8	2.643	90.82	0.891	89.19
	10^{-5}	241.7	2.276	82.95	0.901	90.13
	10^{-4}	300.8	3.044	66.66	0.920	92.07
	10^{-3}	394.2	3.078	50.86	0.939	93.94
p-DEPAMP	10^{-6}	233.5	1.427	68.14	0.897	89.78
	10^{-5}	277	1.936	57.44	0.913	91.38
	10^{-4}	295.4	1.912	53.86	0.919	91.92
	10^{-3}	419.1	2.563	30.37	0.943	94.30

L'efficacité d'inhibition (η_{EIS} (%)) a été calculée par les valeurs de résistance de transfert de charge obtenues à partir des mesures d'impédance comme suit:

$$\eta_{EIS} (\%) = \frac{R_{ct(inh)} - R_{ct}}{R_{ct(inh)}} \times 100 \dots \dots \dots \text{III.6}$$

Y compris, l'efficacité plus élevée des inhibiteurs étudiés, peut-être à la présence d'hétéroatomes dans les structures des inhibiteurs tels que le groupe ester aminophosphonique - (O = P-OC₂H₅), et le donneur - (OCH₃) et N qui peut augmenter le retour des inhibiteurs, par conséquent la performance d'inhibition [12].

Tous les résultats de la manipulation électrochimique comme les courbes de Tafel, les diagrammes d'impédance et la perte de poids sont en accord.

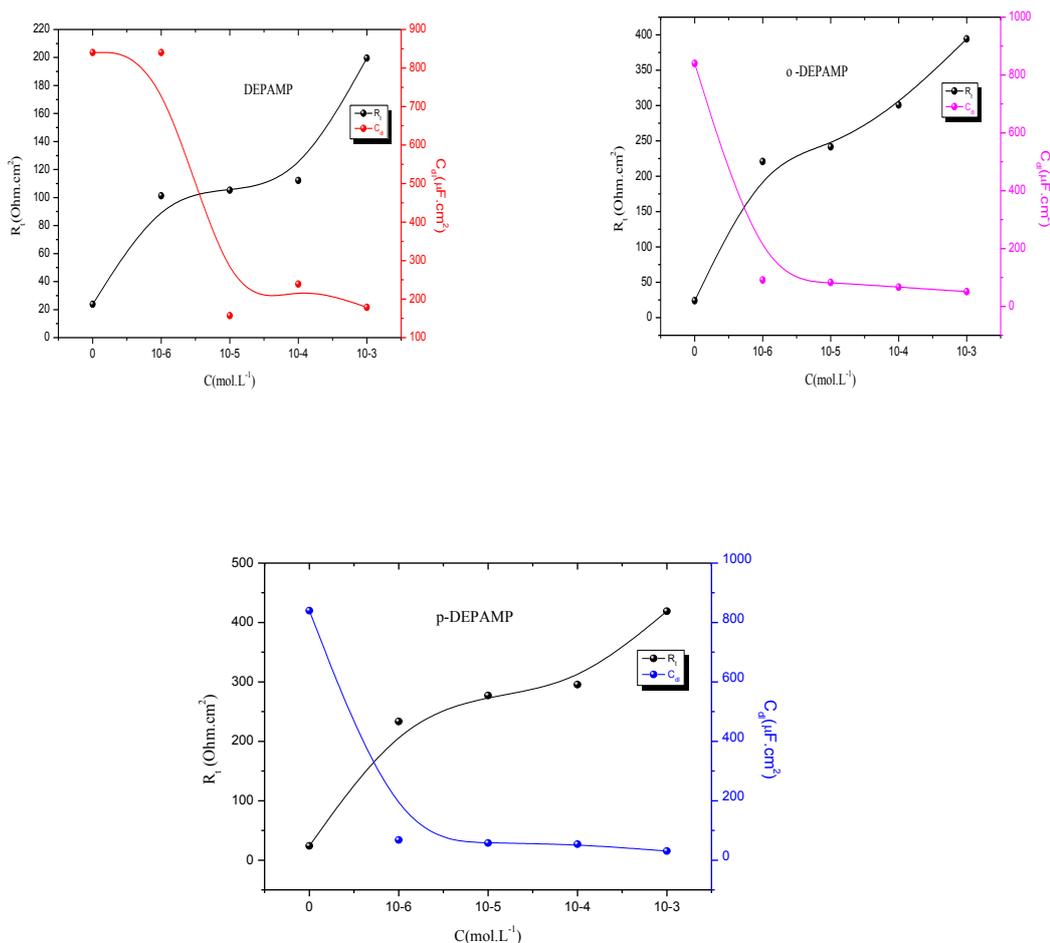


Figure III. 5: Variation de la résistance de transfert et la capacité de la double couche de l'acier XC48 en fonction des concentrations des α -aminophosphonates en milieu agressifs.

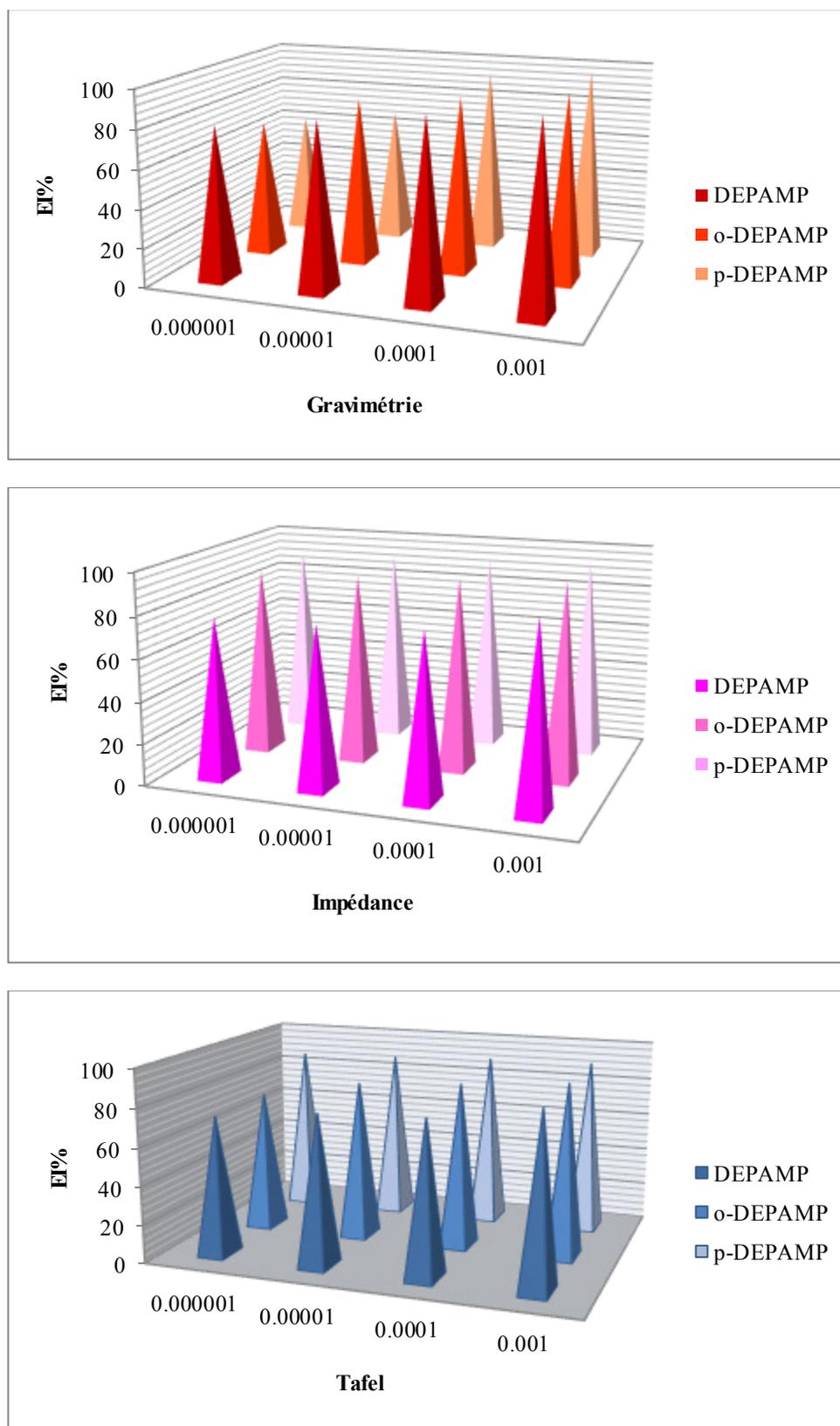


Figure III.6: Histogramme de la variation du taux d'inhibition (EI %) à la concentration optimale des inhibiteurs obtenus par perte de poids, spectroscopie d'impédance et les courbes de polarisation.

III.4.4. L'isotherme d'adsorption

L'augmentation de l'efficacité d'inhibition avec la concentration de l'inhibiteur avec les composés organiques peut s'expliquer par l'adsorption de l'inhibiteur sur la surface du métal, ce phénomène pouvant s'expliquer par l'interaction entre le métal et l'inhibiteur. Cependant l'étude de *Lorenz* et *Mansfeld* [13] a indiqué qu'il y a trois catégories de mode d'inhibition dans l'interface, l'une d'elles est le blocage géométrique de la surface de l'électrode métallique par des espèces inhibitrices adsorbées. Il y a deux types d'adsorption: la chimisorption ou la physisorption. En général, les isothermes d'adsorption peuvent fournir des informations supplémentaires sur les propriétés des composés testés. Afin d'obtenir l'isotherme d'adsorption, le degré de couverture de surface des inhibiteurs doit être calculé.

Dans cette étude, nous avons testé des isothermes d'adsorption de la vérité, incluant les isothermes de *Langmuir*, *Frumkin* et *Temkin* données par les équations (III.7), (III.8) et (III.9) pour les résultats obtenus à partir des tracés Tafel. L'adsorption de Langmuir a été récupérée pour donner la meilleure description du désamorçage par adsorption des trois α -aminophosphonates.

$$\frac{\theta}{1 - \theta} = K_{ads}C \quad (\text{Langmuir isotherm}) \dots \dots \dots \text{III.7}$$

$$\left(\frac{\theta}{1 - \theta}\right) \exp(2a\theta) = K_{ads}C \quad (\text{Frumkin isotherm}) \dots \dots \dots \text{III.8}$$

$$\exp(-2a\theta) = K_{ads}C \quad (\text{Temkin isotherm}) \dots \dots \dots \text{III.9}$$

Où :

θ , le degré de couverture, C est la concentration des composés, K_{ads} est la constante d'équilibre du processus d'adsorption de l'inhibiteur de corrosion et (a) est le paramètre d'interaction moléculaire.

Les courbes de (C_{inh} / θ) avec θ , selon l'équation (III.7), ont révélé des droites (**Figure III.8**) avec des valeurs de coefficient de corrélation (R2) proches de 0,9982, 0,99989 et 1 pour **DEPAMP**, **o-DEPAMP** et **p-DEPAMP**, respectivement. Comme nous pouvons le voir avec une pente presque unitaire et les meilleurs ajustements sont obtenus avec l'isotherme d'adsorption de *Langmuir*.

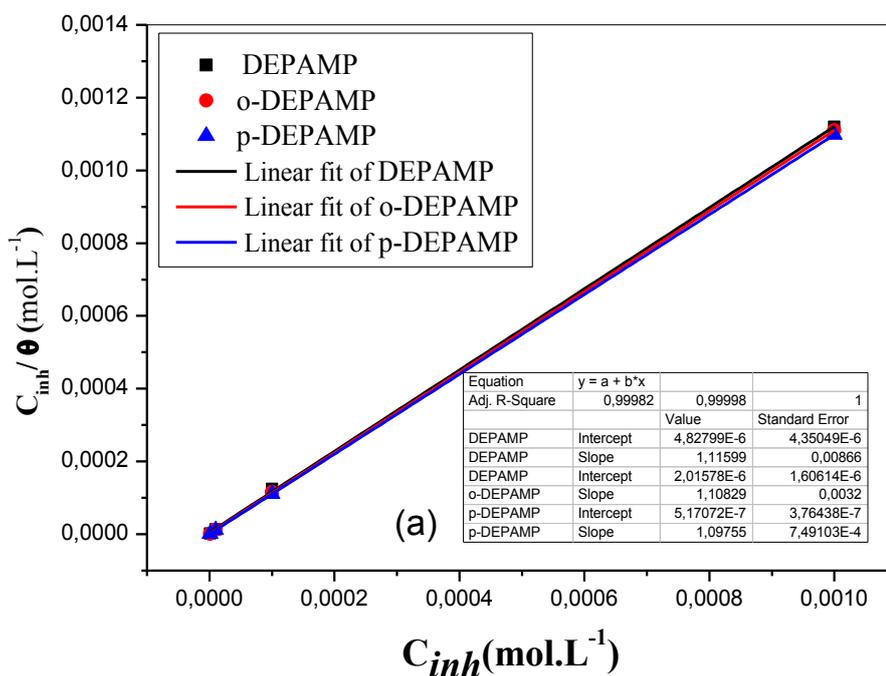


Figure III.7: Isotherme d'adsorption de Langmuir de l'acier au carbone XC48 dans 1M HCl en présence des inhibiteurs étudiés à 298K.

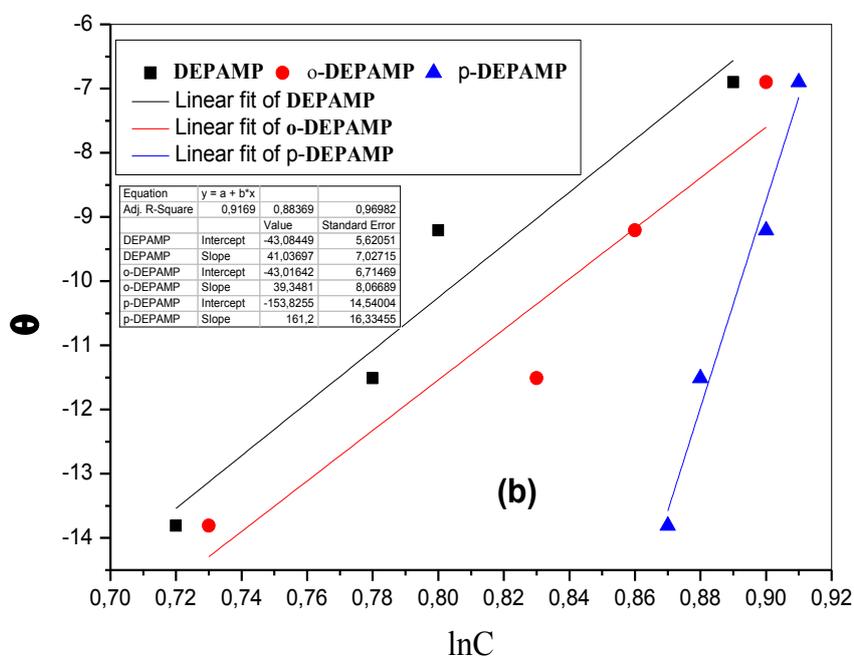


Figure III. 8: Isotherme d'adsorption de Temkin de l'acier au carbone XC48 dans 1M HCl en présence des inhibiteurs étudiés à 298K.

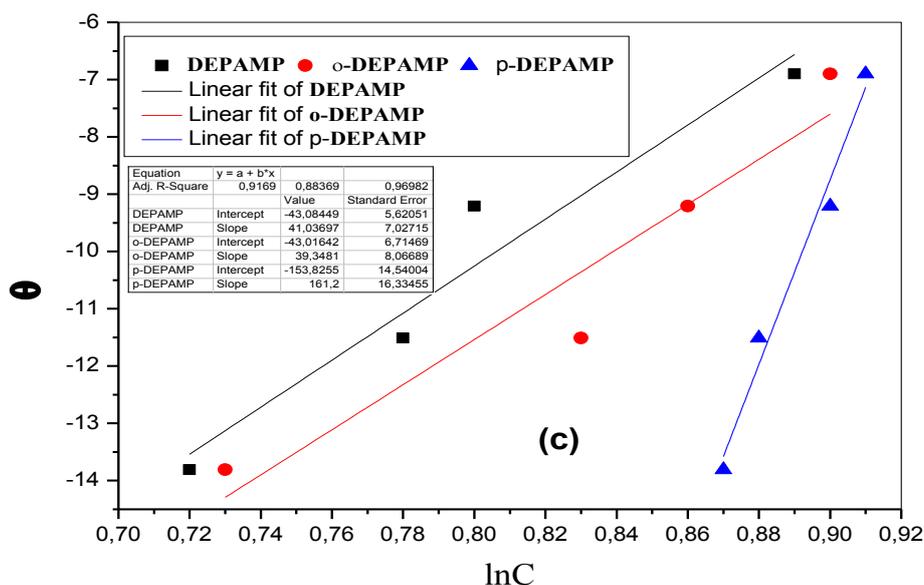


Figure III.9 : Isotherme d'adsorption de Frumkin de l'acier au carbone XC48 dans 1M HCl en présence des inhibiteurs étudiés à 298K.

$$\frac{C_{inh}}{\theta} = \frac{1}{K_{ads}} + C_{inh} \dots \dots \dots \text{III.10}$$

Où

C_{inh} est la concentration en inhibiteur, K_{ads} est la constante d'équilibre du processus d'adsorption et θ est le degré de couverture par l'inhibiteur.

À partir de la Figure III.8, on utilise la valeur des interceptions, pour calculer la constante d'adsorption K_{ads} et les résultats sont regroupés dans le Tableau III.4.

Tableau III.4: Paramètres thermodynamiques pour l'isotherme d'adsorption des trois molécules sur la surface de l'acier XC48 en solution agressive à 298K.

Inhibiteurs	Pente	$K_{ads}(M^{-1})$	R^2	$\Delta G^{\circ}_{ads} (KJ/mol)$
DEPAMP	1.11599	$2.07 \cdot 10^5$	0.99982	-40.27
o-DEPAMP	1.10829	$4.96 \cdot 10^5$	0.99989	-42.44
p-DEPAMP	1.09755	$1.93 \cdot 10^6$	1	-45.81

$$\Delta G^{\circ}_{ads} = -RT \ln(55.5 K_{ads}) \dots \dots \dots \text{III.11}$$

Où

R est la constante de gaz universelle (8.314J/mol.K), T la température thermodynamique en K. La valeur 55.5 est la concentration d'eau dans la solution donnée en M.

Les valeurs de l'énergie ont été rassemblées dans le **Tableau III.4**. Comme nous pouvons le voir, d'après ce tableau, les valeurs de K_{ads} sont grandes et plus élevées, ce qui signifie l'interaction la plus élevée entre la surface de l'acier au carbone et les composés α -aminophosphonates. La plus grande valeur obtenue pour **p-DEPAMP**, signifie une adsorption plus efficace et donc une meilleure inhibition efficace, ou peut-être la présence de plus de groupes de donneurs dans la structure [- (OCH₃), 2 (- (OC₂H₅))]. Le calcul des annonces ΔG° pour **DEPAMP**, **o-DEPAMP** et **p-DEPAMP** sont: -40,27 kJ / mol, -42,44 kJ / mol et -45,81 kJ / mol, respectivement. À partir de ces valeurs, le signe négatif des annonces ΔG° vérifie que le processus d'adsorption spontanée sur la surface de l'acier au carbone est très stable [14]. Dans un autre sens, la faible différence de valeur de ΔG°_{ads} entre les deux inhibiteurs **o-DEPAMP** et **p-DEPAMP** est analogue dans 1M HCl.

De plus, il a rapporté que[15, 16] les valeurs absolues de ΔG°_{ads} d'environ -20 kJ / mol ou moins indiquent les interactions entre les molécules chargées et le métal de charge qui signifient la physisorption. Les annonces ΔG° adjacentes ou supérieures impliquent la forme du type de liaisons de coordination entre l'inhibiteur et le fer de métal c'est la chimisorption. Cependant, dans notre étude, les trois inhibiteurs présentent les valeurs de ΔG°_{ads} de -40 kJ / mol, ce qui peut expliquer que ces molécules adsorbées sur la surface métallique avec une association d'adsorption chimique.

Généralement, la valeur des annonces ΔG° dépend de la taille des molécules et du nombre de groupes détonants d'électrons qu'elles portent. L'efficacité d'un composé organique comme inhibiteur de corrosion dépend de la structure de l'inhibiteur lui-même, de la taille des molécules et de la surface projetée de l'inhibiteur sur la surface métallique [17].

III.5. Caractérisation de l'état de la surface

III.5.1. Analyse par microscopie électronique à balayage

Ce test consiste à photographier la surface du métal dans la solution optimale pour les trois inhibiteurs, afin d'avoir un aperçu des changements sur la surface des échantillons corrosifs avant et après l'ajout de inhibiteurs, les échantillons ont d'abord été immergés dans

HCl 1M en l'absence et en présence de **DEPAMP**, **o-DEPAMP** et **p-DEPAMP** pendant 24 h à température ambiante, respectivement, puis retiré des solutions d'essai, nettoyé avec l'eau distillée et de l'acétone et séché à l'air. Les morphologies de surface de ces échantillons de l'acier en l'absence et la présence d'inhibiteurs ont été étudiées en utilisant un microscope électronique à balayage (SEM, JOEL-JSM-7001F-Japan).

Les images de microscopie électronique à balayage de l'acier au carbone XC48 après 24h d'immersion dans HCl 1M en absence et en présence de l'inhibiteur étudié à la concentration optimale (10^{-3} M) sont représentées dans la **Figure III.10**.

L'analyse des micrographies des **Figures III.10**, montre qu'en absence des inhibiteurs, nous observons que la corrosion est générale sur toute la surface de l'acier et l'attaque est plus agressive (**Figure III.10 (b)**). Tandis que la micrographie selon la **Figure III.10 (c, d, e)**, révèle que la présence des l'inhibiteurs étudiés dans la solution d'acide chlorhydrique, a favorisé la formation d'un film recouvrant pratiquement sur toute la surface métallique et nous observons aussi que la corrosion est moins agressive.

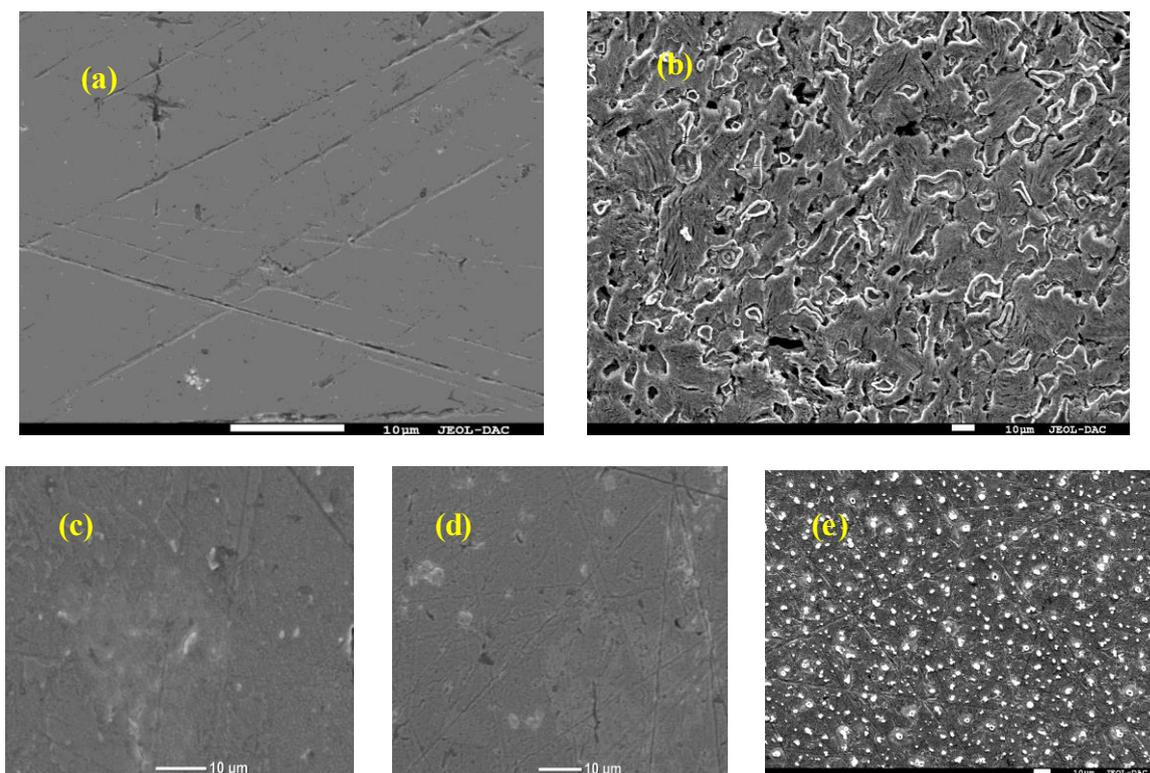
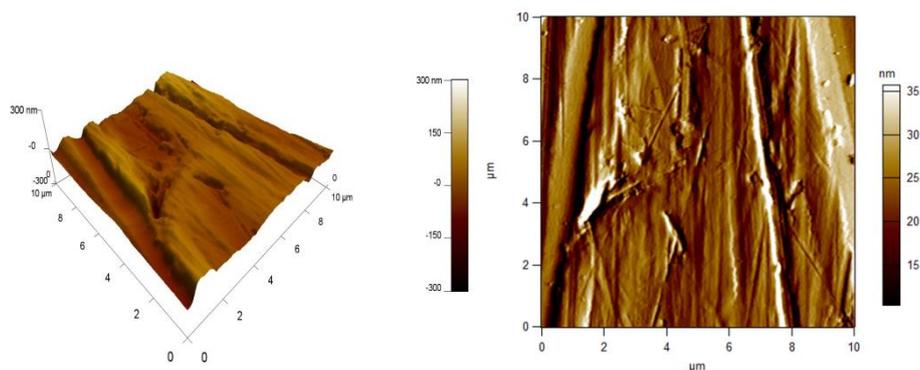


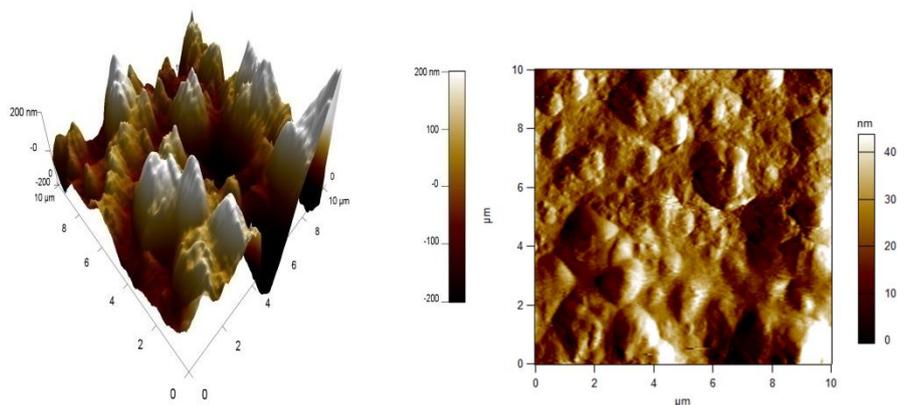
Figure III.10: Images MEB de l'acier au carbone XC48 (a) avant immersion (poli) (b) Après immersion sans inhibiteur en présence des l'inhibiteurs (c) **DEPAMP** (d) **o-DEPAMP** (e) **p-DEPAMP**.

III.5.2. Analyse par Microscope à Force Atomique (AFM)

La morphologie de surface de l'acier au carbone XC48 a été élaborée avec la microscopie à force atomique, la surface a été observée après 24 heures d'immersion dans 1M HCl au 298 K. Les images de l'acier au carbone poli (**Figure III.11 (a)**), de l'acier au carbone dans une solution de 1M HCl non inhibée (**Figure III.11 (b)**) et de l'échantillon d'acier au carbone inhibé sont données sur la **Figure III.11 (c-e)**. La **Figure III.11** montre clairement que l'échantillon en acier au carbone présente une surface rugueuse due à la corrosion acide. Cependant, la présence des **DEPAMP**, **o-DEPAMP** et **p-DEPAMP** ont retardé la corrosion et la surface de l'échantillon inhibé a été lissée comme le montre la **Figure III.11 (b)** dans 1M HCl.



(a)



(b)

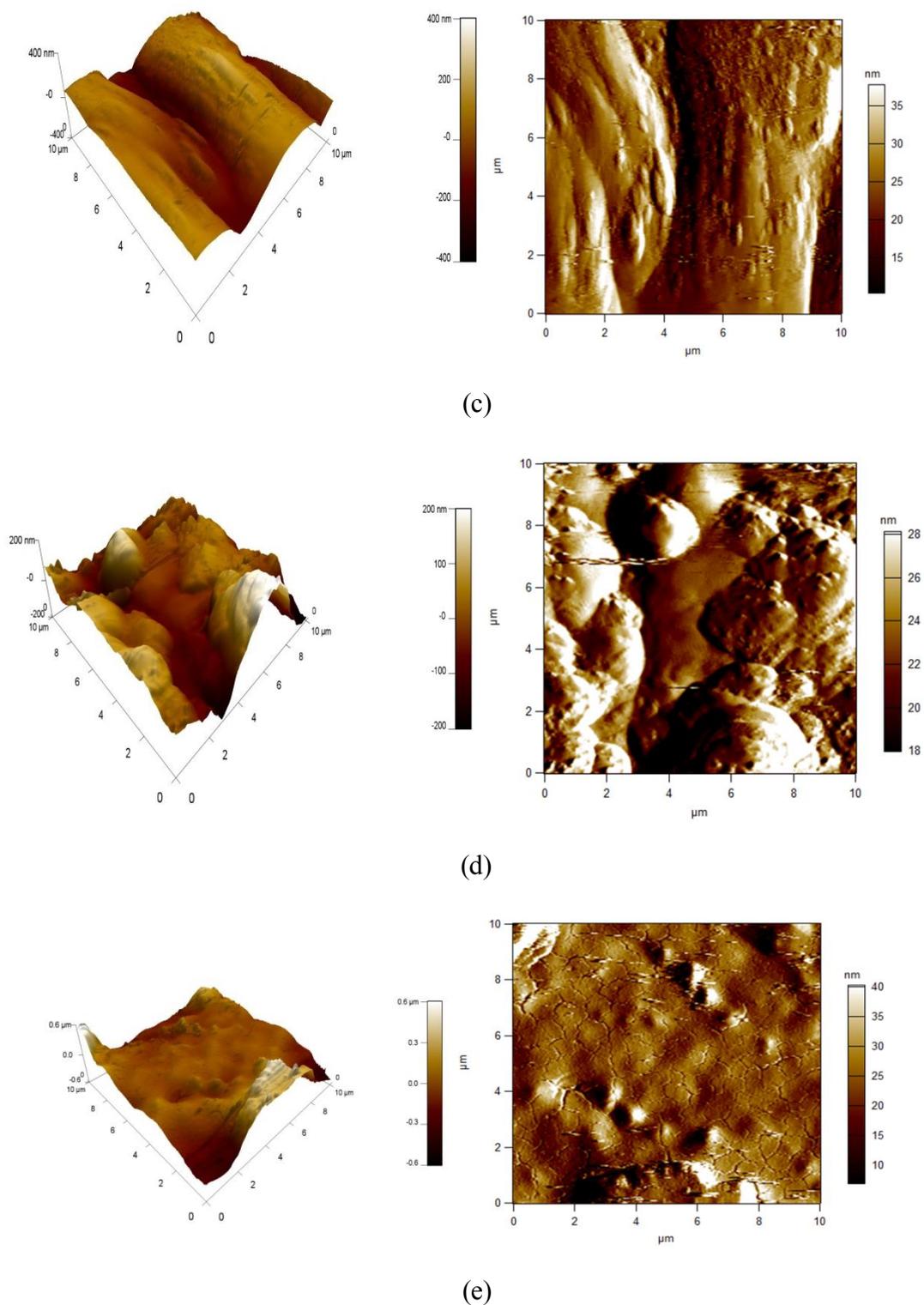


Figure III.11: Images AFM illustrées en 2D (gauche) et 3D (droite) de la surface de l'acier au carbone XC48 : (a) Acier au carbone poli, (b) Acier au carbone dans HCl 1M et (c) Acier au carbone dans HCl 1M en présence de $10^{-3}M$ des l'inhibiteurs (d) DEPAMP, (e) o-DEPAMP, (f) p-DEPAMP.

La rugosité moyenne de l'échantillon d'acier au carbone XC48 avant et après immersion dans une solution de 1M HCl sans inhibiteur illustrée dans le **Tableau III.5**, a été trouvée comme 37.837 et 127.032 nm.

Tableau III.5: Les valeurs obtenues de rugosité par AFM des surfaces d'acier au carbone dans une solution d'acide chlorhydrique en absence et en présence des inhibiteurs étudiés.

AFM data	XC48 polie	Blanc 1M	10 ⁻³ M DEPAMP	10 ⁻³ M o-DEPAMP	10 ⁻³ M p-DEPAMP
rugosités (nm)	37.837	127.032	107.089	89.584	84.233

Cependant, la rugosité moyenne de **DEPAMP**, **o-DEPAMP** et **p-DEPAMP** sont 107,089 nm, 89,584 nm et 84,233 nm, respectivement. La valeur inférieure de la rugosité en présence de **p-DEPAMP** (**Figure III.13** (c)) comparée à la rugosité après immersion dans une solution agressive sans inhibiteur suggère que **p-DEPAMP** agit comme un meilleur inhibiteur de corrosion qui réduit la corrosion et la détérioration de la surface de fer. C'est un bon argument pour l'adsorption de l'**p-DEPAMP**, probablement due à la formation d'un film protecteur adsorbé à la surface de l'acier au carbone.

III.5.3. Infrarouge du film formé

Sur la gamme 500-4000 cm⁻¹, les spectres infrarouges à transformée de Fourier ont été obtenus en utilisant un spectromètre FT-IR Pekin Elmer 16 PC. Les spectres des composés synthétisés et du film formé sur la surface métallique ont été obtenus par réflexion. Les spécimens d'acier ont été immergés dans une concentration de 10⁻³ M de **DEPAMP**, **o-DEPAMP** et **p-DEPAMP** dans HCl 1M. Tous ainsi, les spécimens ont été sortis et séchés. Le film formé à la surface a été gratté soigneusement, et le produit obtenu est analysé. Les spectres FT-IR des composés et du film sont montrés par la **Figure III.12**. Le pic aigu observé à 3288 cm⁻¹ est attribué à N-H.

La bande à 1024-959 cm⁻¹ est due à la liaison P-O-Et. Les bandes à 1237 cm⁻¹ sont produites par les liaisons P = O [18]. Comme on peut le voir, la bande à 1097 cm⁻¹ peut être attribuée à la liaison P-O --- Fe trouvée pour les sels de fer à 1090 cm⁻¹ [19] ou à 1100 cm⁻¹[20].

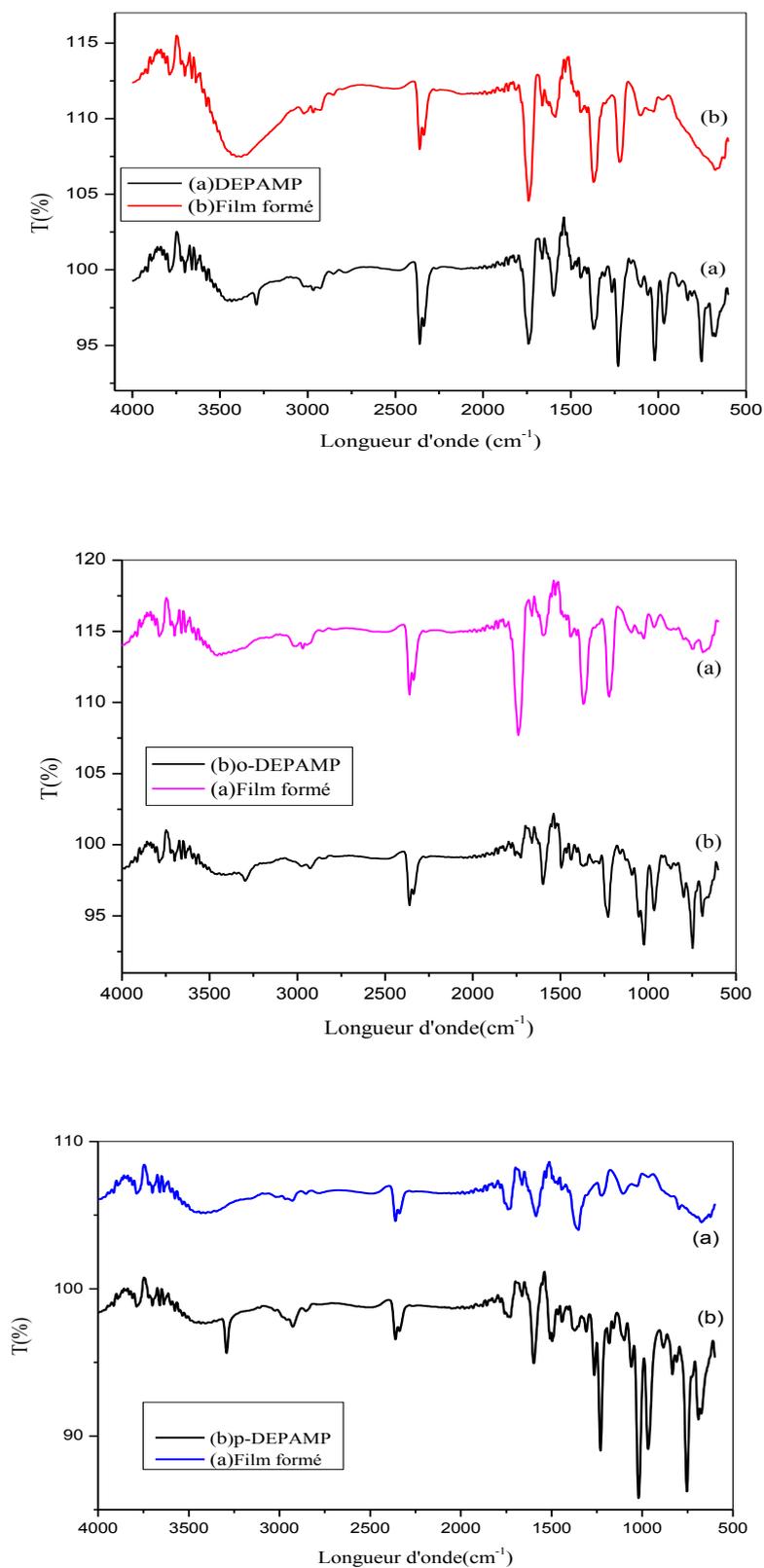


Figure III. 12: Spectres FT-IR de (a) Les trois inhibiteurs pur et (b) XC48 immergé dans 1M HCl avec 10^{-3} M de *DEPAMP*, *o-DEPAMP* et *p-DEPAMP*.

III.7. Conclusion

L'application de ces dérivés α -aminophosphonates synthétisées dans la corrosion sur l'acier au carbone XC48 sont plus efficaces. Les méthodes expérimentales utilisés pour cette application : la gravimétrie, les courbes de polarisation, la spectroscopie d'impédances électrochimiques (SIE) ont montré que : ces molécules synthétisées sont des inhibiteurs efficaces et que la position Para qui a donné une efficacité élevée par rapport à la position Ortho. Toutes ces techniques expérimentales montrent que l'efficacité inhibitrice des molécules étudiées suite la séquence suivante par diminution: **p-DEPAMP>o-DEPAMP>DEPAMP.**

Références:

- [1] L. Sail, F. Ghomari, A. Khelidj, A. Bezzar, O. Benali, La perte de masse dans l'inhibition de la corrosion d'un acier, *Lebanese Science Journal*, 14, 2013, 87–106.
- [2] F.Z. Bouanis, F. Bentiss, M. Traisnel, C. Jama, Enhanced corrosion resistance properties of radiofrequency cold plasma nitrated carbon steel: Gravimetric and electrochemical results, *Electrochim Acta*, 54, 2009, 2371–2378.
- [3] B. El-Mehdi, B. Mernari, M. Traisnel, F. Bentiss, M. Lagrenee, Synthesis and comparative study of the inhibitive effect of some new triazole derivatives towards corrosion of mild steel in hydrochloric acid solution, *Mater.Chem. Phys.*, 77, 2003, 489–496.
- [4] O. L. Riggs Jr., *Corrosion Inhibitors*, 2nd ed., C.C. Nathan, Houston, TX, 1973.
- [5] N. Chafai, S. Chafaa, K. Benbougerra, Dj. Daoud, A. Hellal, M. Mehri. Synthesis, characterization and the inhibition activity of a new α -aminophosphonic derivative on the corrosion of XC48 carbon steel in 0.5 M H_2SO_4 : Experimental and theoretical studies, *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 70, 2017, 331–344.
- [6] Y. Mahendra, B. Debasis, K. Sumit, Y. Premanand Yadav, Experimental and Quantum Chemical Studies on Corrosion Inhibition Performance of Thizolidin edione Derivatives for Mild Steel in Hydrochloric Acid Solution, *Chemical Engineering Communications*, 202, 2015, 303–315.
- [7] A. M. Al-Sabagh, H. M. Abd-El-Bary, R. A. El-Ghazawy, M. R. Mishrif, B. M. Hussein, Corrosion inhibition efficiency of linear alkyl benzene derivatives for carbon steel pipelines in 1.0 M HCl, *Egyptian Journal of Petroleum*, 20, 2011, 33–45.
- [8] R. A. Prabhu, T.V. Venkatesha, A.V. Shanbhag, G.M. Kulkarnid, R.G.N Kalkhambkar, Inhibition effects of some Schiff's bases on the corrosion of mild steel in hydrochloric acid solution, *Corrosion Science*, 50, 2008, 3356–3362.
- [9] Lenderink H J W, Linden M V D, and De Wit J H W. (1993) Corrosion of aluminium in acidic and neutral solutions, *Electrochim. Acta*, 38:1989-1992.
- [10] A. Aouniti, K.F. Khaled, B. Hammouti, correlation between inhibition efficiency and chemical structure of some amino acids on the corrosion of Armco iron in molar HCl, *Int. J. Electrochem. Sci*, 8, 2013, 5925–5943.
- [11] M. Lebrini, M. Lagrenee, H. Vezin, M. Traisnel, F. Bentiss, Experimental and theoretical study for corrosion inhibition of mild steel in normal hydrochloric acid solution by some new macrocyclic polyether compounds, *Corrosion Science*, 49, 2007, 2254–2269.
- [12] K. Benbougerra, 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.
- [13] W. J. Lorenz, F. Mansfeld, Proc. 6th Symp. European Inhibition of Corrosion, University of Ferrara, Ferrara, 1985, 23.

- [14] G. Avcı, Inhibitor effect of N,N-methylenediacrylamide on corrosion behavior of mild steel in 0.5 M HCl, *Mater. Chem. Phys.*, 112, 2008, 234–238.
- [15] R. F. Godec, Effects of surfactants and their mixtures on inhibition of the corrosion process of ferritic stainless steel, *Electrochim. Acta*, 54, 2009, 2171–2179.
- [16] M. Behpour, S.M. Ghoreishi, N. Mohammadi, N. Soltani, M. Salavati-Niasari, Investigation of some Schiff base compounds containing disulfide bond as HCl corrosion inhibitors for mild steel, *Corrosion Sci.*, 52, 2010, 4046–4057.
- [17] K.F. Khaled, Studies of iron corrosion inhibition using chemical, electrochemical and computer simulation techniques, *Electrochimica Acta* 55, 2010, 6523–6532.
- [18] T. Arslan, F. Kandemirli, E.E. Ebenso, I. Love, H. Alemu, Quantum chemical studies on the corrosion inhibition of some sulphon amides on mild steel in acidic medium, *Corros. Sci.* 51, 2009, 35–47.
- [19] S.M. Wetterer, D.J. Lavrich, T. Cummings, S.L. Bernasek, G. Scoles, Energetics and kinetics of the physisorption of hydrocarbons on Au (111), *J Phys Chem B*, 46, 1998, 9266–9275.
- [20] S. Şafak, B. Duran, A. Yurt, G. Türkoğlu, Schiff bases as corrosion inhibitor for aluminium in HCl solution, *Corros. Sci.* 54, 2012, 251–259.

CHAPITRE IV

Calculs quantiques et simulations MDS

IV.1. Introduction

Partant du fait que l'efficacité inhibitrice d'un inhibiteur de la corrosion est directement liée à son affinité vis-à-vis de la surface métallique et que ce comportement dépend de la densité électronique des différents sites actifs des molécules inhibitrices, nous sommes intéressé dans cette étude à l'élucidation de la structure électronique des aminophosphonates afin de trouver une explication possible au comportement de ces composés vis-à-vis de la corrosion de l'acier en milieu acide chlorhydrique 1M.

IV.2. Résultats des calculs théoriques

Dans cette partie, nous présentons un calcul numérique par un logiciel, qui nous aide à savoir la géométrie des molécules synthétisées, ainsi une autre simulation pour estimer le mode d'adsorption sur la surface du métal.

IV.2.1. Calculs quantiques

En général, les méthodes de chimie quantique se sont révélées utiles à l'origine pour la détermination de la structure d'optimisation de la géométrie et des centres réactifs [1]. Plusieurs recherches notent que l'effet d'inhibition dépend principalement de la densité électronique des atomes donneurs, les effets stériques et le caractère orbital des électrons donneurs, et d'autres [2, 3]. Pour cette raison, nous avons utilisé la théorie fonctionnelle de la densité (DFT) afin de clarifier la corrélation entre les structures moléculaires des α -aminophosphonates étudiés et leur effet inhibiteur.

Aux géométries optimales, le programme Gaussien 09 [4] a été utilisé pour étudier les calculs chimiques quantiques opérant avec la théorie fonctionnelle de la densité (DFT) avec la densité hybride non locale B3LYP [5] fonctionnel, combinant l'hybride à trois paramètres de Becke échange fonctionnel avec la corrélation fonctionnelle de *Lee* et al [6], aux bases 6-31G (d, p) [7].

En effet, les différents indices chimiques ont été calculés, à savoir: l'énergie de la plus haute orbitale moléculaire occupée HOMO (Highest Occupied Molecular Orbital) et l'énergie de la plus basse orbitale moléculaire inoccupée LUMO (Lowest Unoccupied Molecular Orbital), le gap énergétique: l'énergie minimum nécessaire pour exciter un électron dans une molécule ($\Delta E_{\text{gap}} = E_{\text{LUMO}} - E_{\text{HOMO}}$), l'indice global de l'électrophilicité (ω), l'électronégativité absolue (χ), la dureté absolue (η), la mollesse (σ), la fraction des électrons transférés de l'inhibiteur à la surface du métal (ΔN) de la molécule d'inhibiteur à l'atome du métal.

Tous les paramètres quantiques sont calculés en utilisant les **équations IV.1 – IV.4** respectivement, pour les structures optimisées des inhibiteurs à l'état neutre et à l'état protoné en phase aqueuse.

Ces paramètres ont été déterminés en utilisant les **équations IV.1-IV.4** suivantes [8]:

$$\Delta E = E_{LUMO} - E_{HOMO} \quad (\text{Energie gap}) \quad \dots\dots\dots \text{IV.1}$$

$$\eta = -\frac{1}{2}(E_{LUMO} - E_{HOMO}) \quad (\text{Durté globale}) \dots\dots\dots \text{IV.2}$$

$$\chi = -\frac{1}{2}(E_{LUMO} + E_{HOMO}) \quad (\text{électronégativité globale}) \dots\dots \text{IV.3}$$

$$\Delta N = \frac{\chi_{Fe} - \chi_{inh}}{2(\eta_{Fe} + \eta_{inh})} \quad (\text{Fraction d'électrons transférés}) \dots\dots\dots \text{IV.4}$$

L'inverse de la dureté globale (γ) est désigné comme la mollesse (σ) comme suit:

$$\sigma = \frac{1}{\gamma} \quad \dots\dots\dots \text{IV.5}$$

L'efficacité d'inhibition de l'inhibiteur dépend du potentiel chimique (P_i) et de la fraction de l'électron transféré (ΔN) sur la surface métallique, des valeurs plus élevées de ces paramètres indiquant la bonne performance des inhibiteurs.

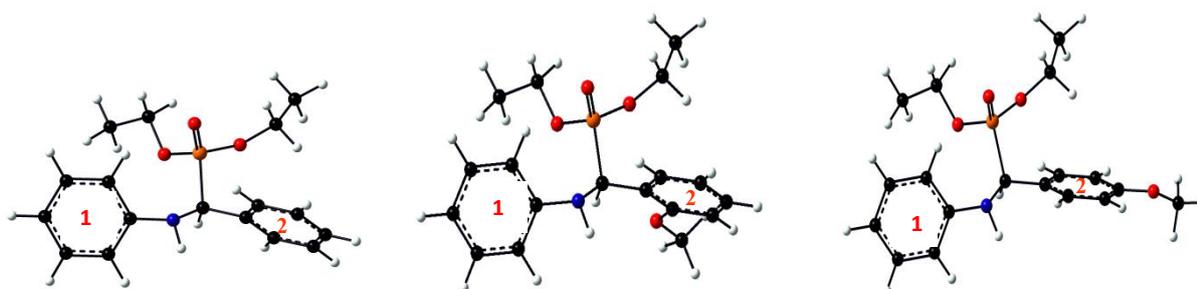
$$P_i = -\chi \dots\dots\dots \text{IV.6}$$

IV.2.1.1. Les structures géométriques optimisées

Les géométries optimisées de **DEPAMP**, **o-DEPAMP** et **p-DEPAMP** sont représentés par la **Figure IV.1** en phase gazeuse et en phase aqueuse à l'état neutre et en phase aqueuse à l'état protoné.

L'optimisation des structures de **DEPAMP**, **o-DEPAMP** et **p-DEPAMP** nous a permis, d'une part, de voir et de comparer l'effet l'absence ou la présence de la substitution du groupe donneur methoxy (OCH₃) dans deux positions *ortho* et *para* sur les propriétés structurales. Dans le but de caractériser le mécanisme de l'attaque des molécules organiques en milieu acide chlorhydrique, nous nous sommes intéressé à la protonation des molécules en particulier à la distribution de la densité électronique des orbitales HOMO et LUMO qui prévoit la localisation spatiale de ces orbitales sur quel type d'atome est majoritaire et en déduire leur réactivité. Il en résulte que les atomes d'oxygène prévoient comme les centres

d'attaque, d'où la raison de les considérer comme des sites potentiels à la protonation. À notre connaissance, aucune structure RX n'a été donnée pour ces esters, il nous a été alors impossible de comparer nos résultats avec l'expérience. Nous avons limité la discussion de nos résultats à comparer entre les composés.

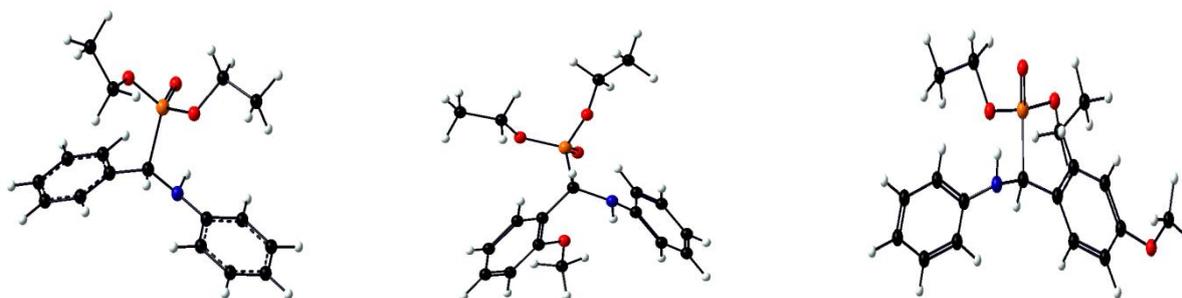


DEPAMP

o-DEPAMP

p-DEPAMP

Inhibiteurs neutres en phase gazeuse.

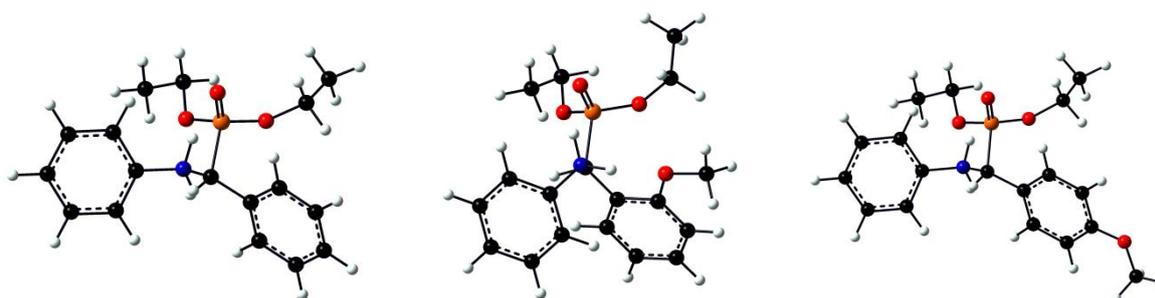


DEPAMP

o-DEPAMP

p-DEPAMP

Inhibiteurs neutres en phase aqueuse.



DEPAMP

o-DEPAMP

p-DEPAMP

Inhibiteurs protonés en phase aqueuse.

Figure IV.1: Structures moléculaires optimisées des inhibiteurs étudiés à l'état neutre en gazeuse et en phase aqueuse et à l'état protonés en phase aqueuse.

IV.2.1.2. Les charges atomiques

Ils nous à été utile de rappeler que les résultats concernant le calcul des charges atomiques sur les différents sites des esters en question peuvent servir à l'étude de la réactivité statique de ces composés. À cet effet, les charges de *Mulliken* ont été également calculées par l'optimisation des structures géométriques neutres à l'état gazeux et aqueux et aussi protoné à l'état aqueux. Le **Tableau IV.1-IV.3** réunit les résultats obtenus.

Généralement, les atomes contenus dans les molécules avec une charge plus négative (Exemple: les hétérocycles) peuvent facilement fournir des orbitales électroniques pour former des liaisons de coordination avec l'orbitale vacant "d" du Fer [9]. C'est dans ce point, qu'on a calculé ces charges pour estimer les sites actifs de ces composés étudiés dans cette recherche.

Les résultats de l'analyse de la population de *Mulliken* présentées dans les tableaux ci-dessous, montre effectivement que les atomes les plus négatifs sont les atomes hétérocycliques tels que N et O, possèdent les valeurs les plus élevées de la charge et peut être des sites préférentiels pour la protonation (centres actifs adsorbants).

D'après les **Tableaux IV.1-IV.3.** et les **Figures IV.2, IV.3,** on constate que les charges négatives sont localisées dans les tomes suivants: N12, O28, O29 et O44 pour le composé: **DEPAMP**; N12, O27, O28, O43 et O48 pour le composé: **o-DEPAMP** et N12, O27, O28, O43 et O48 pour le composé **p-DEPAMP**, est cela à l'état gazeux par contre pour l'état protoné, on ne remarque pas un grand changement dans les valeurs et les charges négatives sont focalisées dans: N12, O27, O28, O43 pour le composé: **DEPAMP-H⁺**; N12, O26, O27, O42 et O45 pour le composé: **o-DEPAMP-H⁺** et N12, O26, O27, O42 et O45 pour le composé **p-DEPAMP-H⁺** respectivement.

Tous les protons ont une charge positive tandis que les atomes d'oxygène ont des charges négatives. Les charges des atomes de carbone se sont avérées être positives ou négatives. Les résultats suggèrent que les atomes d'oxygène sont accepteurs d'électrons et le transfert de charge à lieu de H à O.

Tableau IV.1: Charges atomiques de Mulliken des trois inhibiteurs étudiés en phase gazeuse.

Inhibiteurs neutres en phase gazeuse					
Atomes	DEPAMP	Atomes	o-DEPAMP	Atomes	p-DEPAMP
C1	-0.111	C1	-0.112	C1	-0,111
C2	-0.093	C2	-0.093	C2	-0,093
C3	-0.083	C3	-0.083	C3	-0,083
C4	-0.111	C4	-0.111	C4	-0,111
C5	-0.081	C5	-0.082	C5	-0,081
C6	0.234	C6	0.235	C6	0,235
H7	0.071	H7	0.070	H7	0,070
H8	0.082	H8	0.080	H8	0,081
H9	0.079	H9	0.077	H9	0,078
H10	0.084	H10	0.082	H10	0,083
H11	0.129	H11	0.129	H11	0,129
N12	-0.581	N12	-0.583	N12	-0,581
H13	0.248	H13	0.247	H13	0,247
C14	-0.166	C14	-0.164	C14	-0,167
H15	0.124	H15	0.151	H15	0,122
C16	0.033	C16	-0.016	C16	0,032
C17	-0.112	C17	0.334	C17	-0,126
C18	-0.093	C18	-0.105	C18	-0,097
C19	-0.090	C19	-0.135	C19	-0,138
H20	0.088	H20	-0.095	H20	0,088
C21	-0.093	C21	0.128	C21	-0,122
H22	0.127	H22	-0.094	H22	0,127
C23	-0.084	C23	0.086	C23	0,350
H24	0.088	H24	0.087	H24	0,086
H25	0.092	H25	0.087	H25	0,099
H26	0.088	P26	1.206	P26	1,199
P27	1.200	O27	-0.552	O27	-0,552
O28	-0.551	O28	-0.546	O28	-0,548
O29	-0.547	C29	0.039	C29	0,041
C30	0.038	H30	0.134	H30	0,133
H31	0.133	H31	0.116	H31	0,119
H32	0.120	C32	0.051	C32	0,051
C33	0.050	H33	0.125	H33	0,126
H34	0.127	H34	0.112	H34	0,112
H35	0.113	C35	-0.328	C35	-0,330
C36	-0.329	H36	0.106	H36	0,107
H37	0.107	H37	0.116	H37	0,118
H38	0.119	H38	0.117	H38	0,117
H39	0.117	C39	-0.336	C39	-0,337
C40	-0.337	H40	0.120	H40	0,120
H41	0.121	H41	0.132	H41	0,133
H42	0.133	H42	0.103	H42	0,104
H43	0.105	O43	-0.595	O43	-0,593
O44	-0.591	C44	-0.078	C44	-0,079
-	-	H45	0.112	H45	0,112
-	-	H46	0.128	H46	0,111
-	-	H47	0.114	H47	0,126
-	-	O48	-0.112	O48	-0,515

Tableau IV.2: Charges atomiques de Mulliken des trois inhibiteurs étudiés en phase aqueuse.

Inhibiteurs neutres en phase aqueuse					
Atomes	DEPAMP	Atomes	o-DEPAMP	Atomes	p-DEPAMP
C1	0,299	C1	0,307	C1	0.3006
C2	-0,135	C2	-0,130	C2	-0.135
C3	-0,148	C3	-0,148	C3	-0.149
C4	-0,112	C4	-0,114	C4	-0.112
C5	-0,106	C5	-0,107	C5	-0.105
N6	-0,587	C6	-0,114	N6	-0.587
C7	-0,228	N7	-0,598	C7	-0.228
P8	1,178	C8	-0,240	P8	1.176
O9	-0,624	P9	1,175	O9	-0.625
O10	-0,570	O10	-0,611	O10	-0.570
O11	-0,542	O11	-0,574	O11	-0.543
C12	0,116	O12	-0,552	C12	0.110
C13	-0,122	C13	0,093	C13	-0.141
C14	-0,105	C14	-0,151	C14	-0.131
C15	0,029	C15	-0,102	C15	0.029
C16	0,041	C16	0,334	C16	0.043
H17	0,101	C17	-0,109	H17	0.100
H18	0,098	C18	-0,140	H18	0.098
H19	0,099	C19	0,032	H19	0.099
H20	0,100	C20	-0,339	H20	0.099
H21	0,274	C21	0,045	H21	0.272
H22	0,159	C22	-0,340	H22	0.157
H23	0,110	O23	-0,537	H23	0.109
H24	0,108	C24	-0,094	H24	0.106
H25	0,127	H25	0,092	H25	0.127
H26	0,132	H26	0,096	H26	0.130
H27	0,131	H27	0,097	H27	0.131
H28	0,130	H28	0,098	H28	0.128
C29	-0,339	H29	0,091	C29	-0.339
H30	0,124	H30	0,282	H30	0.124
H31	0,126	H31	0,160	H31	0.126
H32	0,126	H32	0,109	H32	0.126
C33	-0,338	H33	0,102	C33	-0.340
H34	0,125	H34	0,108	H34	0.126
H35	0,123	H35	0,115	H35	0.123
H36	0,125	H36	0,125	H36	0.125
C37	-0,099	H37	0,128	C37	-0.150
H38	0,108	H38	0,123	H38	0.114
C39	-0,138	H39	0,125	C39	-0.136
H40	0,109	H40	0,125	H40	0.113
C41	-0,095	H41	0,131	C41	0.350
C42	-0,113	H42	0,126	C42	-0.113
H43	0,093	H43	0,125	H43	0.092
O44	-0,106	H44	0,125	O44	-0.532
-	-	H45	0,124	C45	-0.093
-	-	H46	0,130	H46	0.127
-	-	H47	0,131	H47	0.127
-	-	H48	0,139	H48	0.135

Tableau IV.3: Charges atomiques de *Mulliken* des trois inhibiteurs protonés étudiés.

Inhibiteurs protonés en phase aqueuse					
Atomes	DEPAMP	Atomes	o-DEPAMP	Atomes	p-DEPAMP
C1	-0.087	C1	-0.082	C1	-0.087
C2	-0.089	C2	-0.092	C2	-0.089
C3	-0.062	C3	-0.063	C3	-0.062
C4	-0.097	C4	-0.090	C4	-0.098
C5	-0.085	C5	-0.092	C5	-0.084
C6	0.176	C6	0.185	C6	0.179
H7	0.119	H7	0.118	H7	0.117
H8	0.134	H8	0.130	H8	0.133
H9	0.133	H9	0.131	H9	0.132
H10	0.134	H10	0.133	H10	0.133
H11	0.147	H11	0.133	H11	0.146
N12	-0.562	N12	-0.578	N12	-0.561
H13	0.338	H13	0.350	H13	0.337
C14	-0.249	C14	-0.262	C14	-0.253
H15	0.190	H15	0.193	H15	0.186
C16	0.081	C16	0.088	C16	0.072
C17	-0.114	C17	-0.120	C17	-0.126
C18	-0.149	C18	0.334	C18	-0.152
C19	-0.079	C19	-0.079	C19	-0.127
H20	0.112	H20	0.115	H20	0.109
C21	-0.086	C21	-0.120	C21	-0.115
H22	0.112	C22	-0.088	C22	0.115
C23	-0.073	H23	0.122	H23	0.369
H24	0.128	H24	0.119	H24	0.119
H25	0.126	P25	1.178	P25	1.131
P26	1.218	O26	-0.529	O26	-0.224
O27	-0.523	O27	-0.523	O27	-0.524
O28	-0.526	C28	0.031	C28	-0.529
C29	0.018	H29	0.134	H29	0.018
H30	0.147	H30	0.129	H30	0.146
H31	0.139	C31	0.026	C31	0.139
C32	0.025	H32	0.144	H32	0.026
H33	0.142	H33	0.141	H33	0.140
H34	0.144	C34	-0.337	C34	0.143
C35	-0.335	H35	0.136	H35	-0.335
H36	0.138	H36	0.137	H36	0.137
H37	0.140	H37	0.135	H37	0.138
H38	0.131	C38	-0.339	C38	0.130
C39	-0.338	H39	0.135	H39	-0.338
H40	0.138	H40	0.136	H40	0.137
H41	0.131	H41	0.137	H41	0.130
H42	0.139	O42	-0.595	O42	-0.137
O43	-0.620	H43	0.360	H43	-0.625
H44	0.361	H44	0.127	H44	-0.098
H45	0.129	O45	-0.586	O45	-0.128
-	-	C46	-0.102	C46	0.129
-	-	H47	0.143	H47	0.154
-	-	H48	0.145	H48	-0.499
-	-	H49	0.147	H49	-0.087

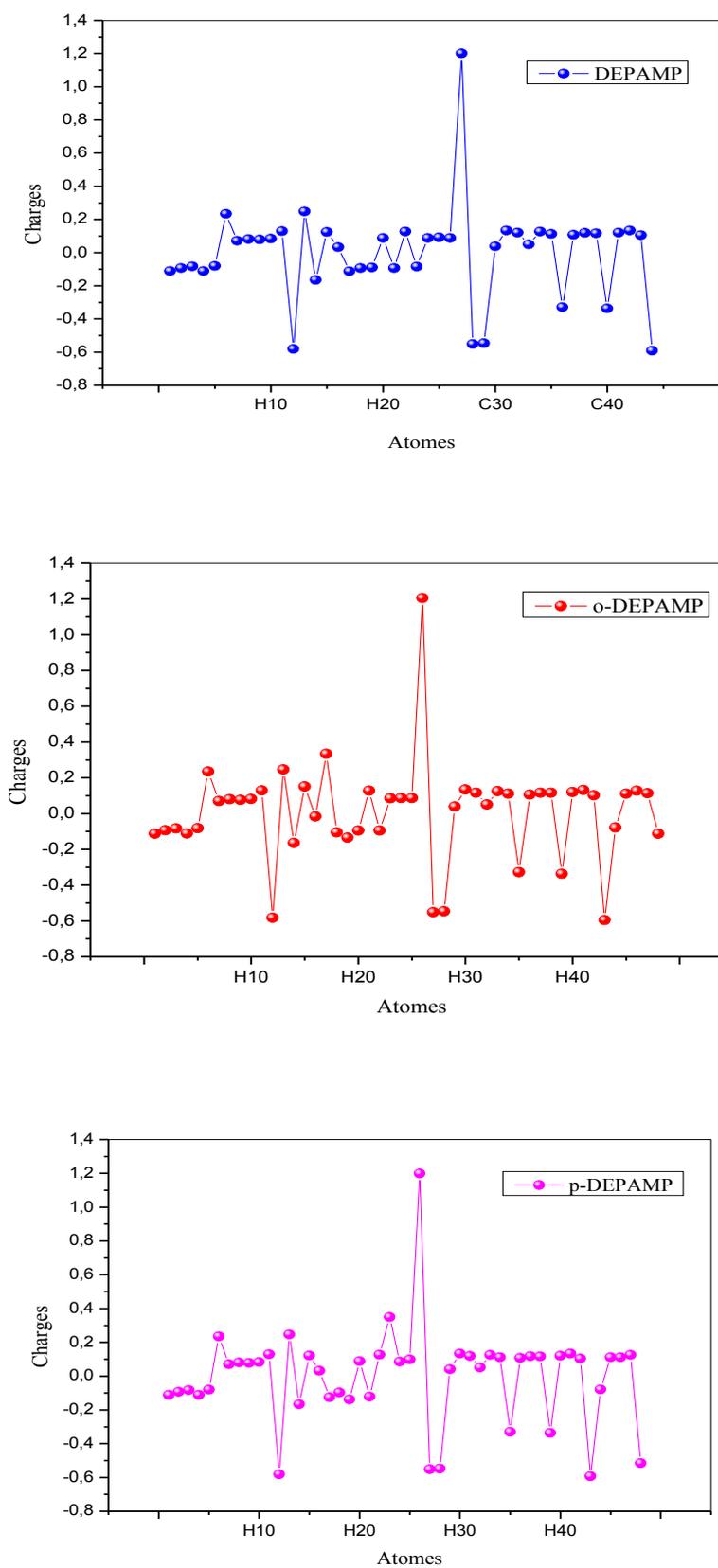


Figure IV.2: Charges atomiques de Mulliken des trois inhibiteurs étudiés en phase gazeuse.

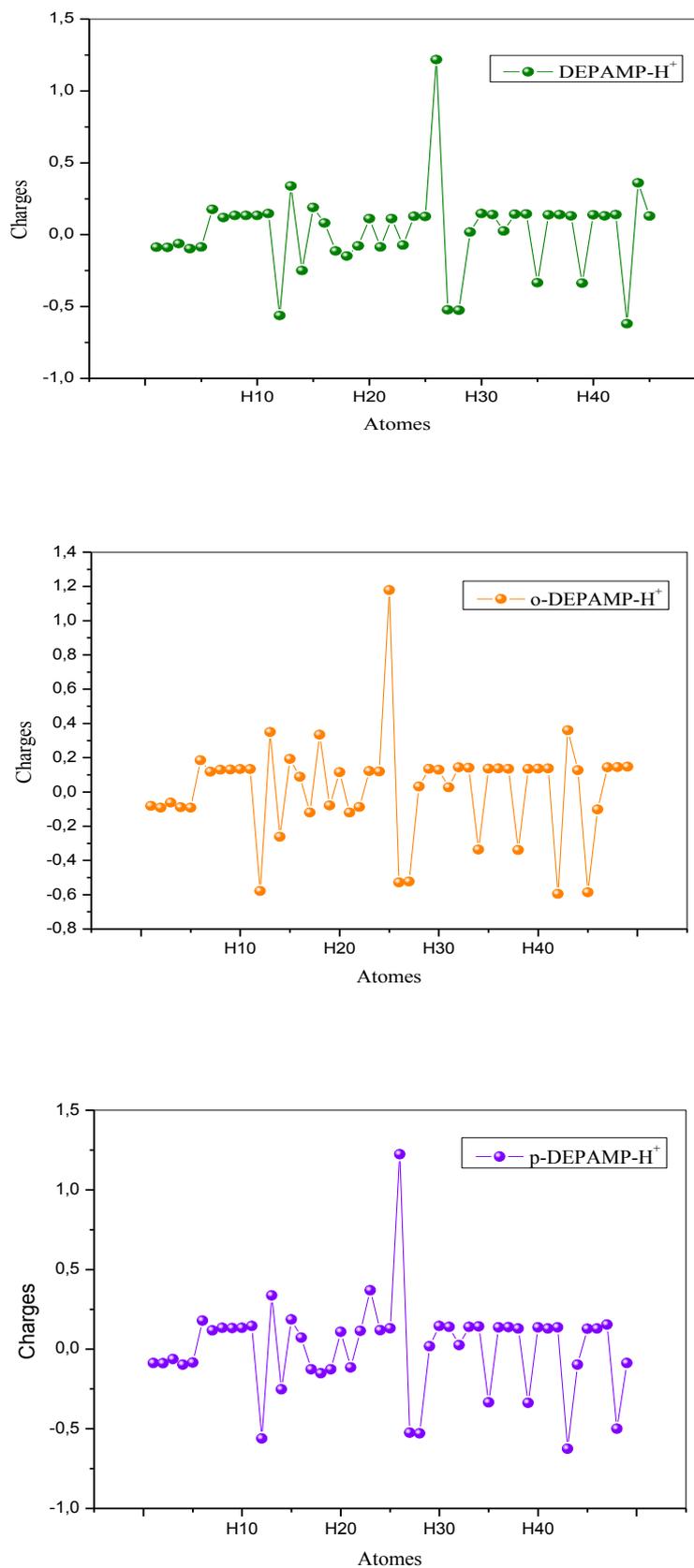


Figure IV.3: Charges atomiques de Mulliken des trois inhibiteurs étudiés à l'état protoné.

Un autre paramètre plus important dans ce calcul quantique c'est les orbitales HOMO et LUMO:

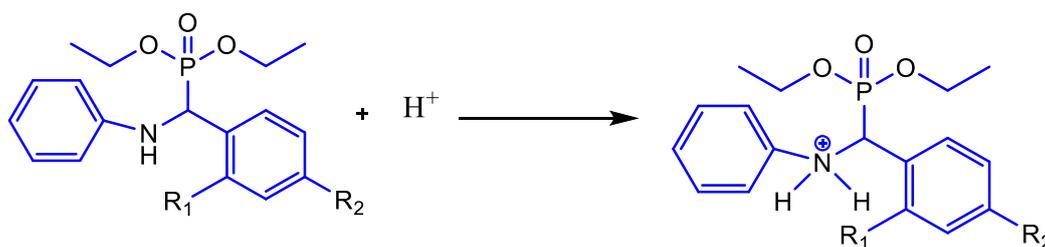
IV.2.1.3. Les orbitales moléculaires frontières (HOMO et LUMO) et leurs énergies

Par définition, E_{HOMO} (l'énergie de la première orbitale moléculaire inoccupée) est souvent associée à l'aptitude de la molécule à donner des électrons. Une grande valeur de l'énergie HOMO facilite la tendance de la molécule à céder des électrons à des espèces acceptrices d'électrons possédant des orbitales moléculaires inoccupées dont le niveau énergétique est bas. Au contraire, E_{LUMO} (l'énergie de la plus haute orbitale moléculaire occupée) indique l'aptitude de la molécule à accepter des électrons. Une faible valeur de E_{LUMO} signifie que la molécule accepte certainement des électrons. $\Delta E = E_{HOMO} - E_{LUMO}$ est l'énergie minimum nécessaire pour exciter un électron dans une molécule. Par conséquent, une faible valeur de ΔE se traduit par une efficacité inhibitrice importante [10-13].

✓ Inhibiteurs protonés

Dans le but de caractériser le mécanisme de l'attaque des molécules organiques en milieu acide chlorhydrique, nous nous sommes intéressés à la protonation des molécules en particulier à la distribution de la densité électronique des orbitales HOMO et LUMO qui prévoit la localisation spatiale de ces orbitales sur quel type d'atome est majoritaire et en déduire leur réactivité. Il en résulte que l'atome d'azote prévoit comme un centre d'attaque, d'où la raison de le considérer comme un site potentiel à la protonation.

La **Figure IV.4** montre la structure de la forme protonée des molécules étudiées.



$R_1=R_2=H$: **DEPAMP-H⁺**, $R_1=OCH_3$, $R_2=H$: **o-DEPAMP-H⁺**, $R_1=H$, $R_2=OCH_3$: **p-DEPAMP-H⁺**.

Figure IV.4: Formation du cation des inhibiteurs dans le milieu 1 M HCl.

La **Figure IV.5** représente la distribution des densités des orbitales moléculaires frontières HOMO et LUMO des molécules étudiées à l'état neutre en phase gazeuse et à l'état

protoné en phase aqueuse et les valeurs des énergies E_{HOMO} , E_{LUMO} , ΔE_{gap} et E_{Tot} sont regroupées dans le **Tableau IV.4**.

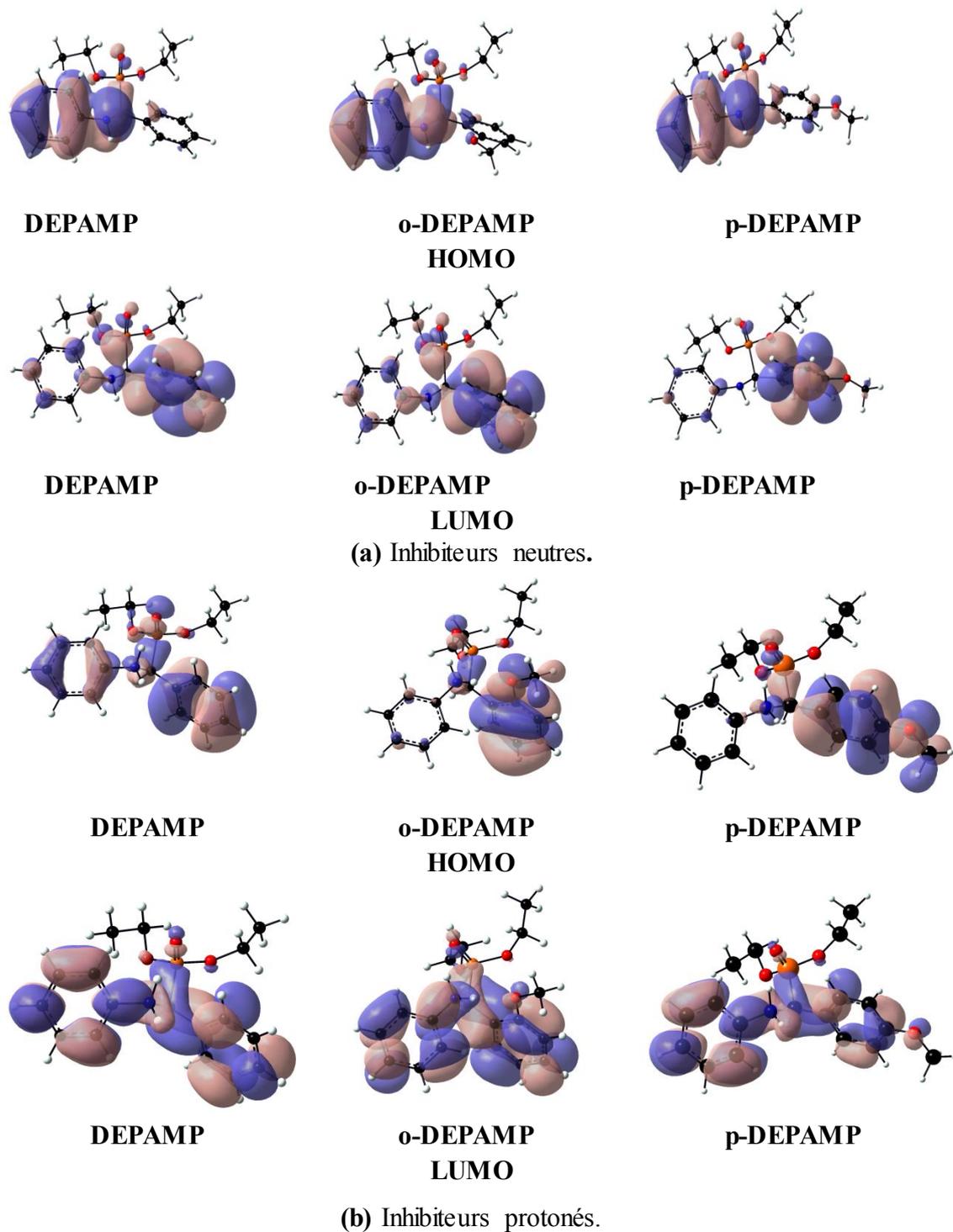


Figure IV.5: Distribution des densités des orbitales moléculaires frontières pour les inhibiteurs étudiés : (a) inhibiteurs neutres et (b) inhibiteurs protonés.

Ces orbitales, également appelées orbitales frontières, permettant de savoir de quelle manière la molécule interagit avec les autres espèces. Sur la base des résultats présentés dans la **Figure IV.5**, les distributions de densité orbitale de LUMO de ces trois aminophosphonates sont similaires les unes aux autres dans la forme, mais la différence est dans les couleurs de HOMO et LUMO, bien que HOMO sont principalement localisée dans la zone de la cycle aromatique (cycle 1) ainsi que sur le groupe N-H pour tous les molécules α -aminophosphonates, inversement au LUMO, qui sont localisées dans le second aromatique (cycle 2). De plus, une petite distribution est observée dans l'atome d'oxygène de - (P = O) pour HOMO et LUMO, ce qui suggère les principaux centres d'adsorption de ces composés.

Par conséquent, plus que la molécule a des centres d'adsorption cela peuvent provoquer une adsorption de direction plate à la surface du Fer. Ainsi, la variation des centres d'adsorption peut être un argument pour un degré plus élevé de couverture de surface et l'efficacité d'inhibition peut être augmenté [14].

Selon la théorie de l'orbitale moléculaire frontière, la formation d'un état de transition est due à une interaction entre l'orbitale moléculaire occupée la plus élevée (HOMO) et l'orbitale moléculaire inoccupée la plus basse (LUMO) des réactifs [15].

Des valeurs élevées d' E_{HOMO} sont susceptibles d'indiquer une tendance de la molécule à donner des électrons à des molécules accepteuses appropriées avec des orbitales moléculaires vides de faible énergie. E_{LUMO} indique la capacité d'accepter des électrons en molécule [16,12].

La différence entre HOMO et LUMO orbitale est appelée écart énergétique ΔE_{gap} . Cet écart énergétique entre LUMO et HOMO est l'énergie minimale nécessaire pour exciter un électron dans une molécule. Plus l'écart énergétique est petit, plus l'efficacité d'inhibition de la corrosion est élevée. D'après le **Tableau IV.4**, on voit que les valeurs de ΔE_{gap} pour les trois inhibiteurs sont dans l'ordre attendu, à savoir: **DEPAMP** < **o-DEPAMP** < **p-DEPAMP**. En conséquence, la diminution de la valeur de ΔE_{gap} augmente la réactivité de la molécule, ce qui facilite l'adsorption et augmente l'efficacité de l'inhibiteur [17-19].

Dans la phase aqueuse, on remarque que dans la valeur de ΔE_{gap} de la position *ortho* est la plus petite. Par contre dans l'état protoné, tous les paramètres HOMO, LUMO et ΔE_{gap} augmente par rapport aux valeurs trouvées dans l'état neutre.

Tableau IV.4: Valeurs des énergies E_{HOMO} , E_{LUMO} , ΔE_{gap} et E_{Tot} calculées pour les inhibiteurs neutres et protonés en phase gazeuse et en phase aqueuse.

Paramètres quantiques	Inhibiteurs neutres							
	Phase gazeuse				Phase aqueuse			
	E_{Tot} (eV)	E_{HOMO} (eV)	E_{LUMO} (eV)	ΔE_{gap} (eV)	E_{Tot} (eV)	E_{HOMO} (eV)	E_{LUMO} (eV)	ΔE_{gap} (eV)
DEPAMP	-34884.99	-5.74	-0.35	5.38	-1282.94	-5.54	-0.39	5.15
o-DEPAMP	-38014.30	-5.60	-0.32	5.28	-1397.47	-5.53	-0.43	5.09
p-DEPAMP	-38014.30	-5.27	-0.16	5.10	-1397.47	-5.52	-0.34	5.17
	Inhibiteurs protonés							
					Phase aqueuse			
DEPAMP-H ⁺	-	-	-	-	-1283.13	-10.12	-4.12	6.00
o-DEPAMP-H ⁺	-	-	-	-	-1397.85	-9.46	-3.85	5.61
p-DEPAMP-H ⁺	-	-	-	-	-1397.84	-9.08	-3.96	5.12

IV.2.1.4. Le moment dipolaire (μ)

Il est intéressant de noter que pour le moment dipolaire (μ), il est dû à la polarité d'une molécule, il est associé à la capacité inhibitrice [20]. Selon la littérature, il y avait une certaine controverse à savoir si le moment dipolaire (μ) peut être adopté pour évaluer l'efficacité d'inhibition de la corrosion des molécules. Certains auteurs ont souligné qu'il n'y a pas de lien remarquable entre le moment dipolaire et l'efficacité d'inhibition [21]. Alors que d'autres chercheurs pensés qu'une valeur de moment dipolaire élevée pouvait améliorer l'efficacité d'inhibition de la corrosion [20, 22].

Pour une molécule complète, le moment dipolaire moléculaire peut être approximativement la somme des moments de liaison dipolaire individuel [23]. De plus, le moment dipolaire élevé augmente l'efficacité de l'inhibition pour atteindre une valeur élevée en raison de l'augmentation des interactions dipôle-dipôle entre les inhibiteurs et la surface métallique [24, 25]. Le moment dipolaire pour les molécules: **DEPAMP**, **o-DEPAMP** et **p-DEPAMP** est respectivement de 4,09 D, 4,34 D et 4,39 D, cela indique que la valeur la plus élevée de (μ) fait référence au meilleur inhibiteur de la position *Para*: **p-DEPAMP**.

En plus on remarque, selon le **Tableau IV.5**, que les valeurs des moments dipolaires des inhibiteurs augmentent lors du passage de la phase gazeuse à la phase aqueuse à l'état neutre, cela peut être expliqué par des interactions entre ces inhibiteurs et le solvant.

Tableau IV.5: Valeurs du moment dipolaire (μ) calculée pour les inhibiteurs neutres et protonés en phase gazeuse et en phase aqueuse.

Paramètres quantiques	μ (Debye)	
	Phase gazeuse	Phase aqueuse
	Inhibiteurs neutres	
DEPAMP	4.09	3.63
o-DEPAMP	4.34	4.91
p-DEPAMP	4.39	4.98
	Inhibiteurs protonés	
	Phase gazeuse	Phase aqueuse
DEPAMP-H⁺	-	2.66
o-DEPAMP-H⁺	-	2.79
p-DEPAMP-H⁺	-	3.20

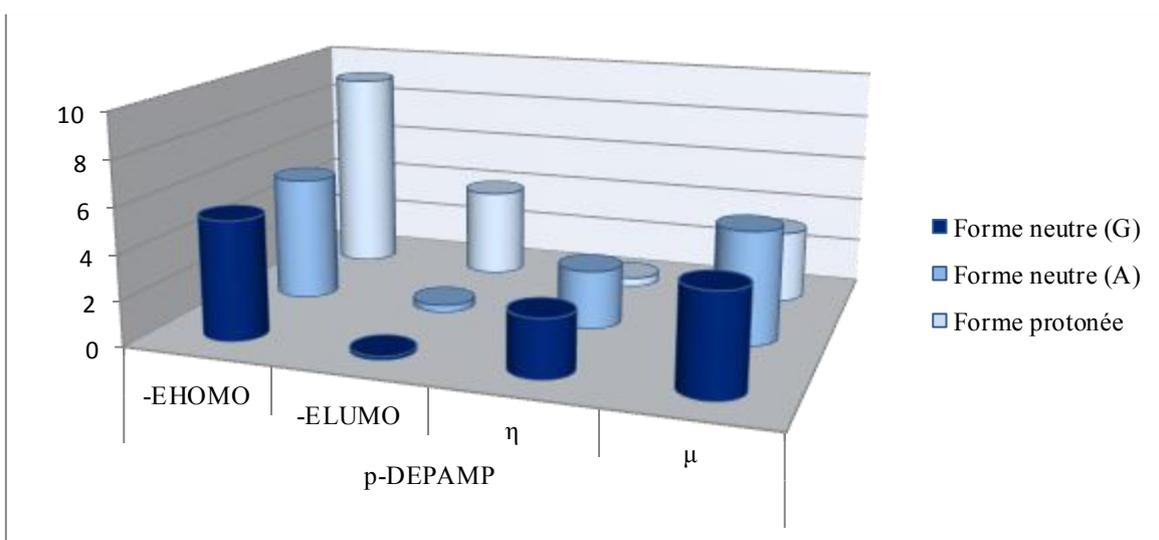
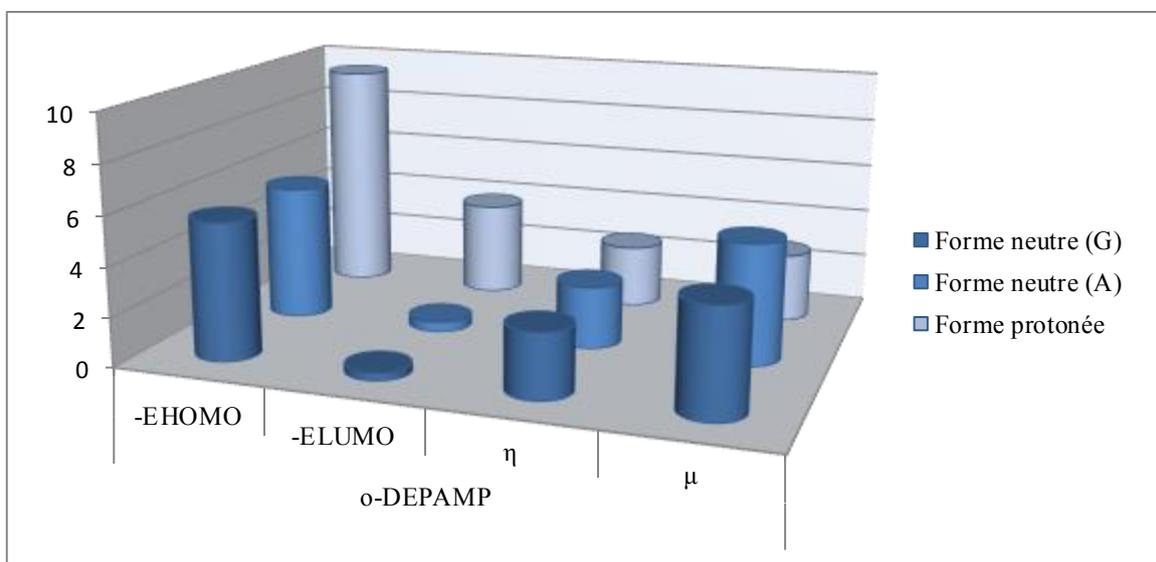
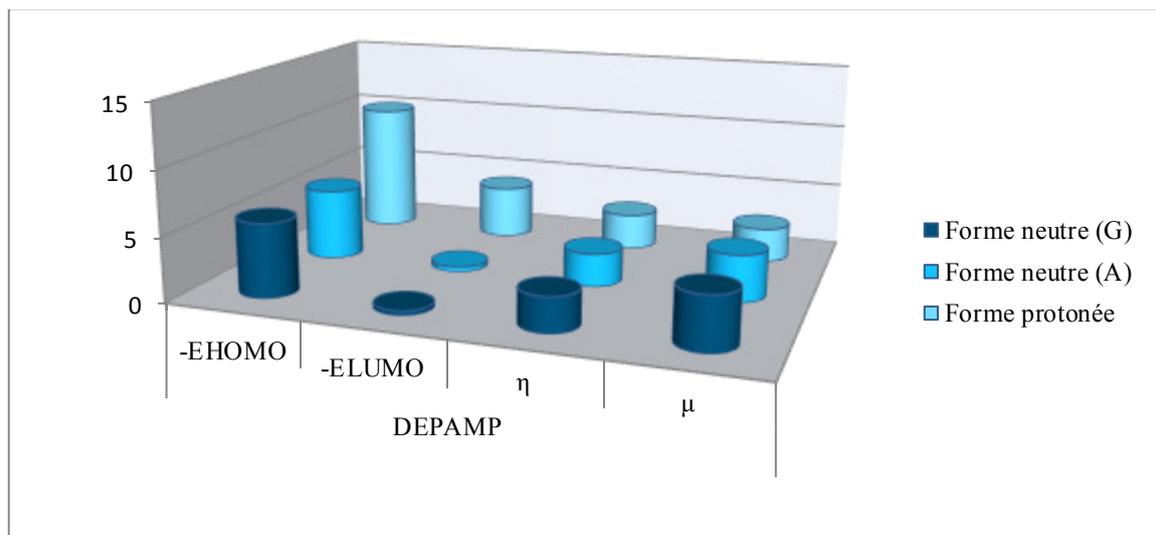


Figure IV.6: Histogrammes comparatifs des paramètres quantiques des trois composés.

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

Deux autres paramètres plus importants qui sont: la dureté globale (η) et la mollesse (σ). La mollesse globale (σ) est également un autre problème important (réciproque de la dureté, $1 / \eta$) dans l'adsorption de la molécule inhibitrice à la surface du fer. On peut voir (voir tableau 7) que les valeurs calculées de la mollesse suivent l'ordre, en décroissant ce qui confirme encore une fois que l'efficacité d'inhibition est dans l'ordre attendu: **p-DEPAMP** > **o-DEPAMP** > **DEPAMP**. La dureté globale est une indication de la résistance à la déformation ou à la polarisation du nuage d'électrons des atomes, ions ou molécules sous petite perturbation de la réaction chimique. Une molécule dure à un grand fossé énergétique et une molécule molle à un petit fossé énergétique [26]. Habituellement, une efficacité d'inhibition élevée pour l'inhibiteur est favorisée par une faible valeur de dureté globale et une valeur élevée de douceur globale [27]. Dans notre étude, il ressort clairement du **Tableau IV.6** que la faible valeur de dureté (2.55 eV) et la valeur élevée de la mollesse globale (0.39 eV) reflètent la grande efficacité d'inhibition de l'inhibiteur synthétisé.

Le **Tableau IV.6** montre clairement que les molécules étudiées présentent une valeur faible de la dureté (2.55 eV) cela pour la molécule **p-DEPAMP** et une valeur élevée de la mollesse (0.39 eV), ce qui explique l'efficacité inhibitrice importante de cette molécule étudiée par rapport au **DEPAMP** et **o-DEPAMP**. Par contre dans le cas protoné il ya pas grandes différences entre ces inhibiteurs.

Tableau IV.6: Valeurs de la dureté (η) et de la mollesse (σ) calculée pour l'inhibiteur neutre et protoné en phase gazeuse et en phase aqueuse.

Paramètres Composés	Inhibiteurs neutres			
	Phase gazeuse		Phase aqueuse	
	η (eV)	σ	η (eV)	σ
DEPAMP	2.69	0.37	2.57	0.38
o-DEPAMP	2.64	0.37	2.54	0.39
p-DEPAMP	2.55	0.39	2.58	0.387
	Inhibiteurs protonés			
	Phase aqueuse			
	η (eV)		σ	
DEPAMP-H⁺	2.80		0.35	
o-DEPAMP-H⁺	2.56		0.37	
p-DEPAMP-H⁺	0.39		0.38	

IV.2.1.6. Autres paramètres quantiques: L'indice global d'électrophilicité (ω), l'électronégativité absolue (χ) et la fraction d'électrons transférés (ΔN)

Le **Tableau IV.7** regroupe les résultats de ses paramètres calculés, signalant que l'indice global d'électrophilicité (ω) représente la capacité des molécules inhibitrices à accepter des électrons et l'efficacité d'inhibition augmente avec la diminution de la valeur de (ω).

Ajoutant à ce paramètre, la fraction des électrons transférés ΔN qui est un indice de la capacité de l'inhibiteur de donner des électrons, les valeurs obtenues de ΔN pour **DEPAMP**, **o-DEPAMP** et **p-DEPAMP** sont inférieures à 3,6, selon *Lukovits* et al, cela signifie que l'efficacité de l'inhibition augmente avec l'augmentation de la capacité de donneuse d'électrons de l'inhibiteur à la surface du métal [28]. Cette augmentation de l'efficacité peut confirmer la formation d'une couche protectrice contre la corrosion.

l'électronégativité, ou le potentiel chimique représente la tendance d'un atome ou d'une molécule à ne pas laisser s'échapper ses électrons. On remarque que paramètre est plus grand dans le cas protoné que neutre pour les trois inhibiteurs. D'après cette interprétation des résultats obtenus, le **Tableau IV.7** regroupe les différents paramètres de ce calcul.

Tableau IV.7: Valeurs de l'électrophilicité (ω), de l'électronégativité (χ) et la fraction d'électrons transférés (ΔN) calculées pour les inhibiteurs neutres en phase gazeuse et en phase aqueuse et les inhibiteurs protonés en phase aqueuse.

Paramètres Composés	Inhibiteurs neutres					
	Phase gazeuse			Phase aqueuse		
	χ (eV)	ω	ΔN	χ (eV)	ω	ΔN
DEPAMP	3.04	1.72	0.73	2.97	1.80	0.80
o-DEPAMP	2.96	0.41	0.76	2.969	0.41	0.86
p-DEPAMP	2.71	1.44	0.83	2.934	1.45	0.88
	Inhibiteurs protonés					
	Phase aqueuse					
	χ (eV)		ω		ΔN	
DEPAMP-H⁺	7.1269		-0.021		0.90	
o-DEPAMP-H⁺	6.657		0.061		0.97	
p-DEPAMP-H⁺	6.525		0.092		0.99	

Le **Tableau IV.8** résume les résultats des paramètres quantiques des α -aminophosphonates obtenus avec le modèle B3LYP / 6-31 + G (d, p) en phases gazeuses et aqueuses.

Tableau IV.8: Résumé des résultats trouvés par les calculs quantiques.

Paramètres Composés	E_{HOMO} (eV)	E_{LUMO} (eV)	ΔE (eV)	η (eV)	χ (eV)	ΔN	μ (Debye)
Forme neutre							
Phase gazeuse							
DEPAMP	-5.74	-0.35	5.38	2.69	3.04	0.73	4.09
o-DEPAMP	-5.60	-0.32	5.28	2.64	2.96	0.76	4.34
p-DEPAMP	-5.27	-0.16	5.10	2.55	2.71	0.83	4.39
Phase aqueuse							
DEPAMP	-5.54	-0.39	5.15	2.57	2.97	0.80	3.63
o-DEPAMP	-5.51	-0.42	5.93	2.54	2.969	0.86	4.91
p-DEPAMP	-5.52	-0.34	5.17	2.58	2.93	0.88	4.98
Forme protonée							
Phase aqueuse							
DEPAMP-H⁺	-10.12	-4.12	6.004	2.80	7.12	0.90	2.66
o-DEPAMP-H⁺	-9.46	-3.85	5.61	2.56	6.65	0.97	2.79
p-DEPAMP-H⁺	-9.08	-3.96	5.12	0.39	6.52	0.99	3.20

Pour mieux voir la différences des différents paramètres obtenus, la **Figure IV. 7** représente des histogrammes qui montre clairement cette différence.

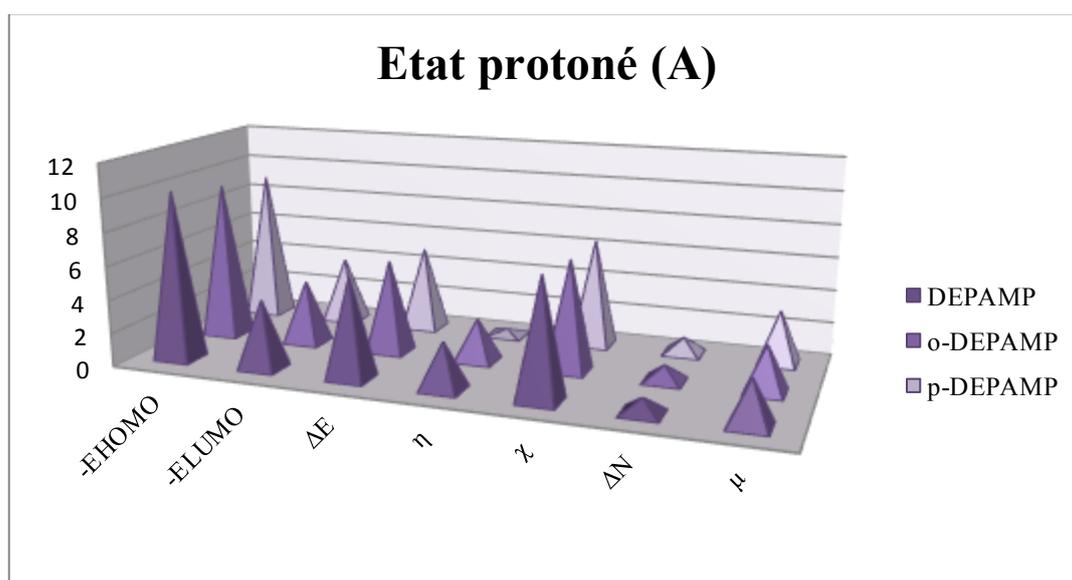
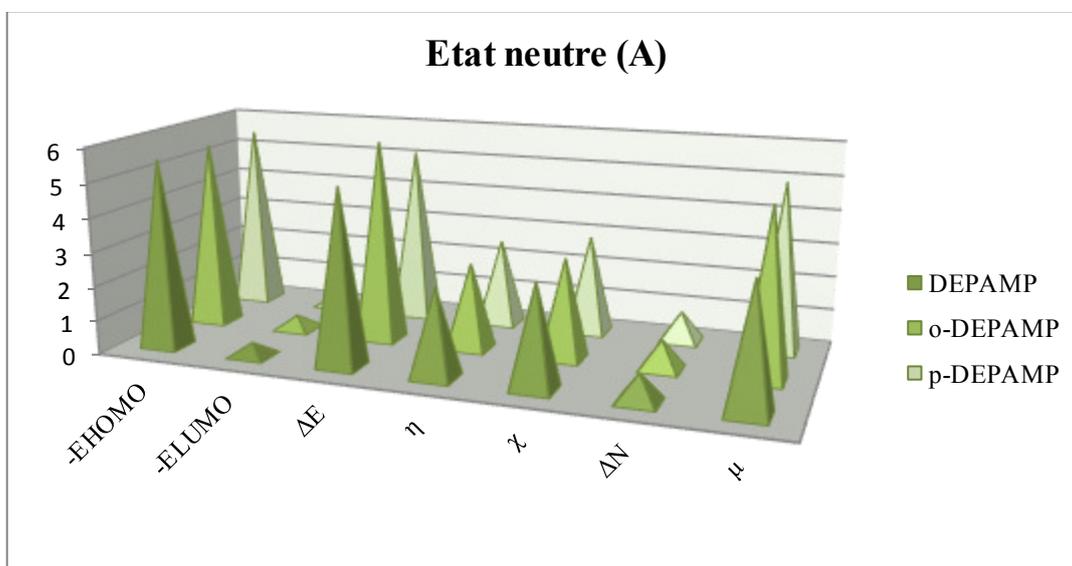
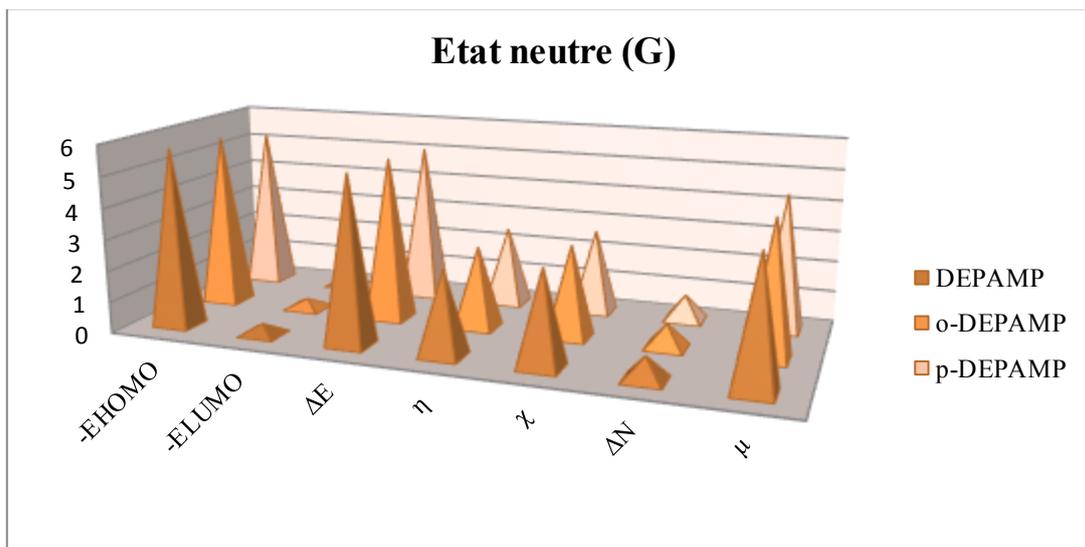


Figure IV.7: Histogrammes des résultats du calcul quantique à l'état neutre et protoné.

IV.2.1.7. Le potentiel électrostatique moléculaire (MEP)

Le MEP est une caractéristique utile pour étudier la réactivité étant donné qu'un électrophile approchant sera attiré vers des régions négatives (où l'effet de distribution d'électrons est dominant). La surface résultante affiche simultanément la taille moléculaire, la forme et la valeur du potentiel électrostatique. La région négative maximale qui est le site préféré pour les indications d'attaque électrophile en tant que couleur rouge est la région positive maximale qui est le site préféré pour les symptômes d'attaque nucléophile en tant que couleur bleue.

Les différentes valeurs du potentiel électrostatique à la surface sont montrées par des couleurs différentes et des augmentations potentielles dans l'ordre rouge <orange <jaune <vert <bleu. Les régions de la molécule avec des valeurs négatives du potentiel électrostatique sont indiquées par la couleur rouge, tandis que la couleur bleue indique des valeurs positives du potentiel. La couleur verte correspond à un potentiel intermédiaire situé entre les deux extrêmes (rouge et bleu foncé). La couleur jaune et bleu clair divise la différence entre la couleur moyenne (vert) et les extrêmes (rouge / bleu foncé) [29].

Comme le montre le MEP présenté par la **Figure IV.8**, la région ayant le potentiel négatif (zone de couleur rouge la plus profonde) est sur tous les atomes d'oxygène et de phosphore et la région ayant le potentiel positif (zone bleu clair la plus profonde) atome localisé une région positive maximale. Le code couleur de ces cartes est compris entre $-6.192 \cdot 10^{-2}$ a.u (rouge le plus profond) à $6.192 \cdot 10^{-2}$ a.u (bleu le plus profond) pour **DEPAMP**, $-6.525 \cdot 10^{-2}$ a.u à $6.525 \cdot 10^{-2}$ a.u pour **o-DEPAMP** et pour **p-DEPAMP** est $-6.339 \cdot 10^{-2}$ a.u à $6.339 \cdot 10^{-2}$ a.u.

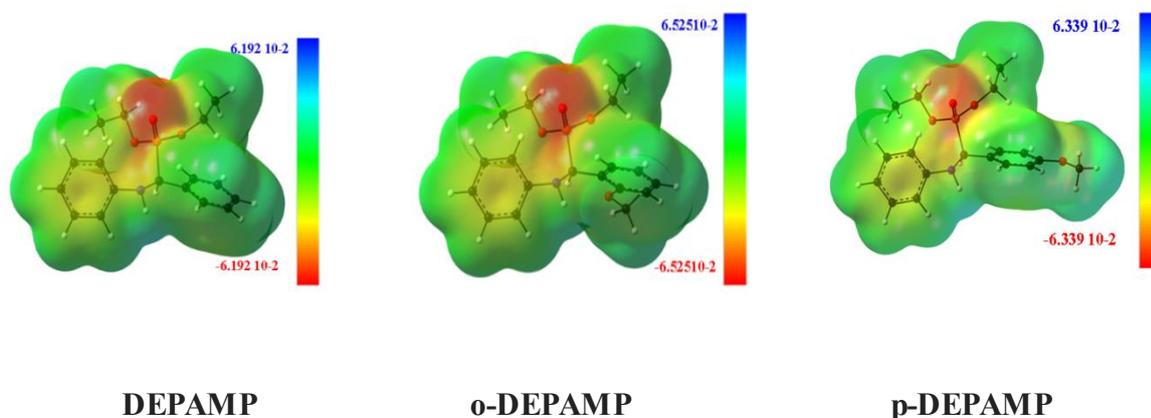


Figure IV.8: Cartographe du potentiel électrostatique moléculaire des inhibiteurs étudiés.

IV.2.1.8. La densité électronique totale

La **Figure IV.9** illustre la densité électronique totale (distribution de charge) des trois composées étudiées, cette figure montre clairement que la densité électronique se distribue tout autour des molécules, ce qui nous donne une estimation préliminaire sur la possibilité de type de la position d'adsorption sur la surface de métal(horizontale, parallèle.. etc).

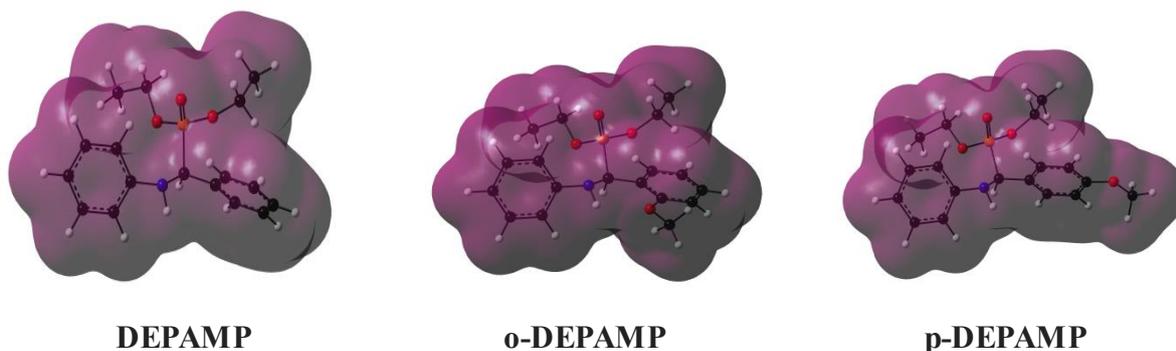


Figure IV.9: Distribution de la densité électronique totale des molécules étudiées.

Après cette étude une corrélation entre l'étude théorique par **Gaussian** et l'expérimentale a été réalisée, et les résultats sont montrés par la **Figure IV.10**

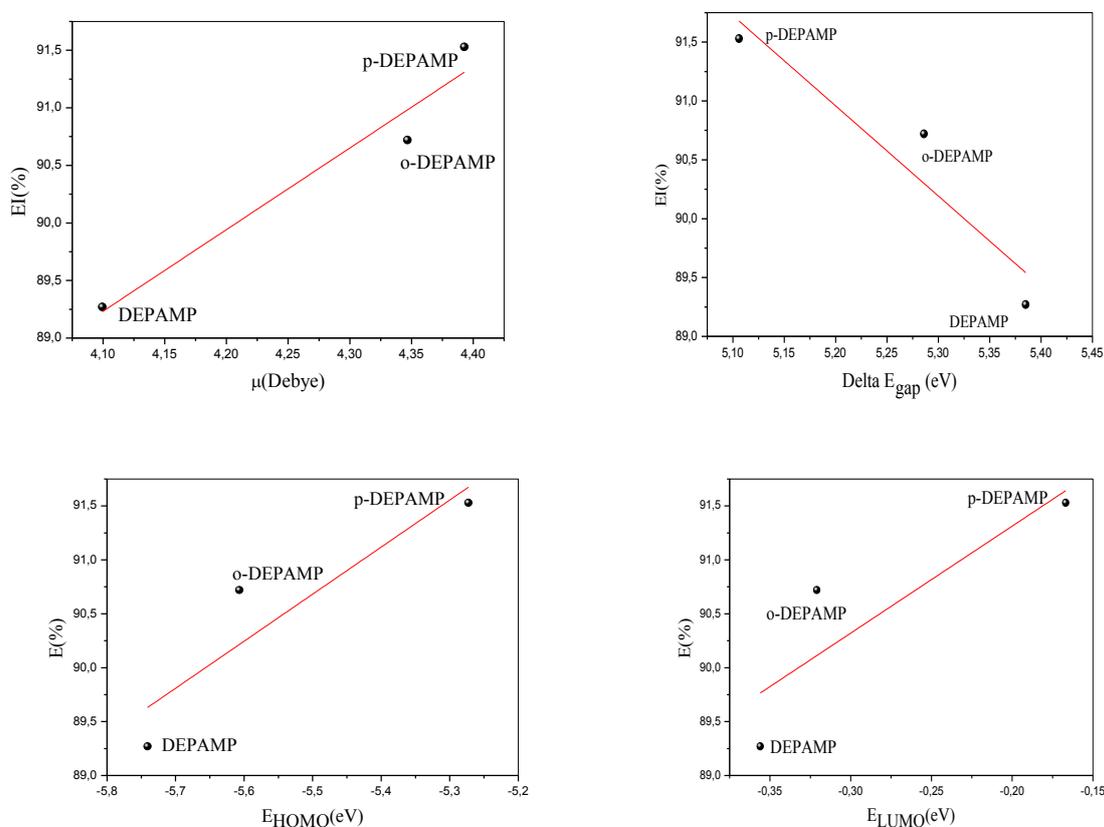


Figure IV.10: Relation entre les paramètres d'efficacité gaussienne et d'inhibitions des inhibiteurs des α -aminophosphonates étudiés.

Cette comparaison nous a permis de confirmer la corrélation entre l'étude expérimentale et l'étude théorique.

IV.2.2. La simulations de la dynamique moléculaire

IV.2.2.1. Conditions opératoires

Les configurations d'adsorption de ces inhibiteurs sur la surface métallique ont été étudiées par les simulations de la dynamique moléculaire (MDS) utilisant Materials Studio 7.0 [30]. De plus, les interactions entre les composés étudiés et la surface de Fe (110) ont été déterminées en deux phases (gaz (G) et aqueux (A)). Les simulations MD ont été réalisées dans une boîte de simulation de dimensions (17,20 × 22,93 × 22,93), avec des conditions aux limites périodiques. Après avoir minimisé la surface de Fe (110) et les inhibiteurs étudiés, le système de corrosion a été construit pour placer les α -aminophosphonates sur la surface de Fe (110) et la plaque à vide avec des épaisseurs de 15 Å a été construite sur la surface de Fe (110) et l'adsorption de ces molécules sur la surface de Fe (110) ont été simulées en utilisant le champ de force COMPASS [31, 32]. Les simulations MD ont été effectuées à 298 K, NVT, avec un pas de temps de 0,1 fs et une période de simulation de 50 ps. La température de simulation a été fixée à 298 K et contrôlée par un thermostat Andersen. Cette simulation donne l'énergie et le mode d'adsorption de ces composés à la surface de l'acier au carbone [33, 34].

IV.2.2.2. Détermination des énergies pour les différentes surfaces avec les trois inhibiteurs

Des simulations de dynamique moléculaire (MDS) ont été réalisées en vue de comprendre le phénomène d'inhibition sur la surface métallique et de trouver les sites d'adsorption à basse énergie à la surface des ions, ainsi de trouver l'adsorption préférentielle des α -aminophosphonates. Cette technique est devenue populaire pour donner les détails sur les sites d'adsorption préférentielles sur les surfaces métalliques [35]. Le système d'interaction en absence du solvant (phase gazeuse (G)) et en présence du solvant (phase aqueuse (A)) a été modélisé dans cette partie.

Avant de faire cette simulation, on a fait des simulations pour savoir le bon système convenable selon la valeur de l'énergie trouvé. Nous étudions la liaison de ces esters aux surfaces de Fe (100), Fe (110) et Fe (111) et on a trouvé que Fe (110) a une surface plus compacte et à une meilleure énergie de stabilisation parmi les autres surfaces comme Fe (100), Fe (111)[36, 37]. Les résultats sont rassemblés dans les **Tableaux IV.9-IV.11** sans et avec l'eau.

Tableau IV.9: Les résultats de MDS du système : Inhibiteur/Fe (100).

Inhibiteurs Fe(100)		Energie Totale	Energie d'adsorption	Energie d'adsorption Rigide	Energie de déformation	dEad/dNi	dEad/dNi H ₂ O
DEPAMP	G	-320,78	-608,64	-655,02	46,37	-608,64	-
	A	-5999,85	-6288,55	-6560,51	272,46	-426,79	-58,70
o-DEPAMP	G	-340,35	-658,48	-719,49	61,00	-658,48	-
	A	-6087,72	-6401,52	-6690,21	287,97	-555,91	-55,90
p-DEPAMP	G	-361,21	-663,30	-734,96	71,65	-663,30	-
	A	-6179,76	-6485,2	-6782,26	298,23	-631,85	-69,89

Tableau IV.10: Les résultats de MDS du système : Inhibiteur/Fe (110).

Inhibitors Fe(110)		Energie Totale	Energie d'adsorption	Energie d'adsorption Rigide	Energie de déformation	dEad/dNi	dEad/dNi H ₂ O
DEPAMP	G	-94,33	-163,13	-175,21	12,08	-163,13	-
	A	-6301.10	-6589.80	-6903.60	314.24	-541.44	-66,26
o-DEPAMP	G	-93,84	-169,344	-191,505	22,16	-169,34	-
	A	-6296.92	-6614.90	-6911.96	297.58	-480.78	-78,54
p-DEPAMP	G	-108,81	-181,013	-193,707	12,69	-181,01	-
	A	-6472.64	-6773.89	-7108.61	332.51	-712.53	-77,17

Tableau IV.11: Les résultats de MDS du système : Inhibiteur/Fe (111).

Inhibitors Fe(111)		Energie Totale	Energie d'adsorption	Energie d'adsorption Rigide	Energie de déformation	dEad/dNi	dEad/dNi H ₂ O
DEPAMP	G	-305,10	-592,96	-631,02	38,05	-592,96	
	A	-5886,88	-6175,58	-6409,88	232,88	-471,71	-45,42
o-DEPAMP	G	-280,24	-596,13	-650,11	53,98	-596,13	
	A	-5865,96	-6183,95	-6434,99	253,40	-562,68	-15,29
p-DEPAMP	G	-344,88	-646,97	-690,93	43,96	-646,97	
	A	-5907,80	-6209,05	-6455,91	246,23	-482,32	-38,89

IV.2.2.3. Mode d'adsorption des trois inhibiteurs pour le modèle: Inhibiteurs/Fe(110)

Les configurations d'équilibre d'adsorption du meilleur inhibiteur, le **p-DEPAMP** sur la surface Fe (110) avec et sans solvant, les résultats de ce type de simulation sont présentés sur la **Figure IV.11**. Nous constatons que l'adsorption des inhibiteurs sur la surface de Fe (110) est en mode parallèle en phase gazeuse et proche du parallèle en phase aqueuse. L'énergie calculée obtenue par MDS impliquant l'énergie totale, l'énergie d'adsorption, l'énergie de déformation rigide sont regroupées dans le **Tableau IV.12**.

L'énergie d'adsorption est constituée de l'énergie rigide, de l'énergie nécessaire pour que l'adsorbant s'adsorbe sur le métal, de l'énergie de déformation et de l'énergie émise lorsque l'adsorbant est relâché sur la surface [38]. Les valeurs calculées des énergies d'adsorption des systèmes d'adsorption à 298 K en phase gazeuse et en phase aqueuse sont données dans le **Tableau IV.13**. Selon le **Tableau IV.13**, l'inhibiteur **p-DEPAMP** présente l'énergie d'adsorption maximale en valeur négative, ce qui explique leur inhibition la plus élevée Efficacité. La somme des énergies à la fois rigide et de déformation représente l'énergie d'adsorption des molécules d'adsorbant, correspondant à l'énergie donnée (ou nécessaire) pour que l'adsorbant s'adsorbe sur le substrat.

Dans la dernière colonne du **Tableau IV.13**, nous calculons le rapport (dE_{ads}/dN_i) qui représente l'énergie des configurations substrat-adsorbant, où l'un des composants adsorbants a été retiré. Ainsi, les composés s'adsorbant sur la surface de Fe en formant des couches stables empêchant ainsi l'acier au carbone de la corrosion. Comme il est montré par le **Tableau IV.13**, que ce soit en phase gazeuse ou en phase aqueuse, les énergies d'adsorption des molécules étudiées sont données dans l'ordre suivant: **DEPAMP** < **o-DEPAMP** < **p-DEPAMP** [39]. La **Figure IV.11** représente les configurations d'équilibre d'adsorption des inhibiteurs étudiée sur la surface de Fe (110) en absence et en présence du solvant. Selon cette Figure, on constate que le mode d'adsorption de ces inhibiteurs sur la surface Fe (110) en mode parallèle et cela pour la phase gazeuse, par contre dans la phase aqueuse, le mode est quasi parallèle cela possible dû à la présence des molécules d'eau qui peut modifier le mode d'adsorption.

Cette adsorption confirme la forte efficacité des trois molécules **DEPAMP**, **o-DEPAMP**, **p-DEPAMP** pour la protection de l'acier contre la corrosion par la formation d'une forte liaison chimique Fe-N entre les molécules et la surface du Fer . Ils ont également mis en évidence les effets des interactions dipôle-dipôle et un transfert électronique de l'adsorbat vers le substrat. D'autre part, les interactions physiques entre les molécules

inhibitrices et la surface métallique entraînées par les forces de dispersion de Van Der Waals, peut être contribuées à l'attraction de la surface de la molécule nette [38].

Nous avons également effectuait des simulations de dynamique moléculaire, pour simuler l'adsorption sur la surface de Fer, nous nous sommes intéressés à l'adsorption de ces molécules dans la phase aqueuse (H_2O), et savoir le mécanisme de cette adsorption et les résultats obtenus sont représentés par la **Figure IV.11** (c). Cette figure montre clairement que ces inhibiteurs en solution aqueuse ont changé le mode d'adsorption, ils sont adsorbés sur la surface Fe (110) avec un mode non parallèle (quasi parallèle).

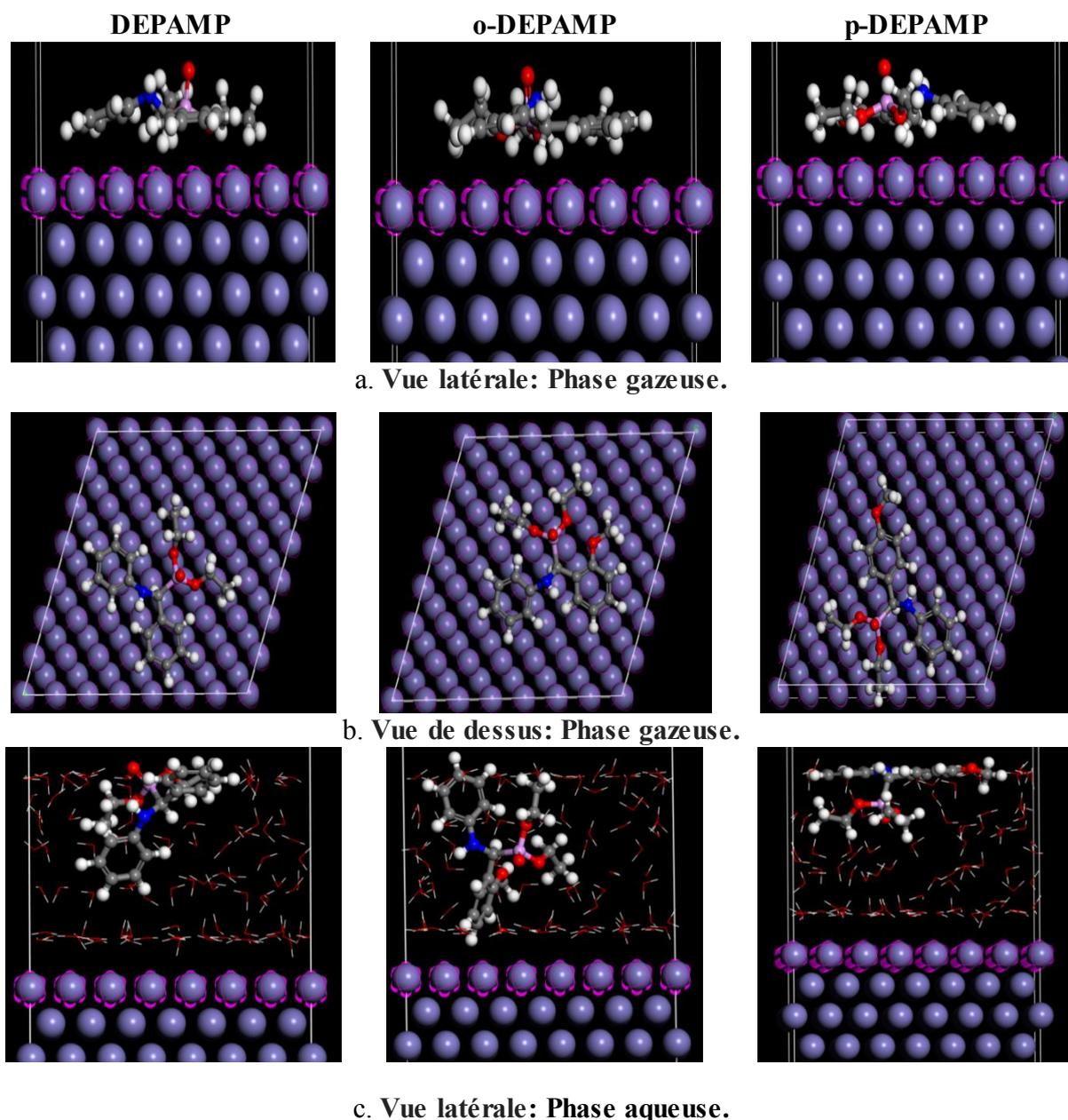


Figure IV.11: Les configurations d'équilibre d'adsorption de la molécule inhibitrice sur la surface Fe (110) : (a) Phase gazeuse et (b) Phase gazeuse. À gauche: vue de dessus et (c) Vue latérale: Phase aqueuse.

IV.2.2.5. Distribution d'énergie totale

La Figure IV.13 et IV.14 rassemble le digramme des différentes énergies telles que: L'énergie totale, l'énergie totale moyenne, l'énergie de Van Der Waals, l'énergie électrostatique et l'énergie intramoléculaire pour les deux milieux (gazeuse et aqueuse).

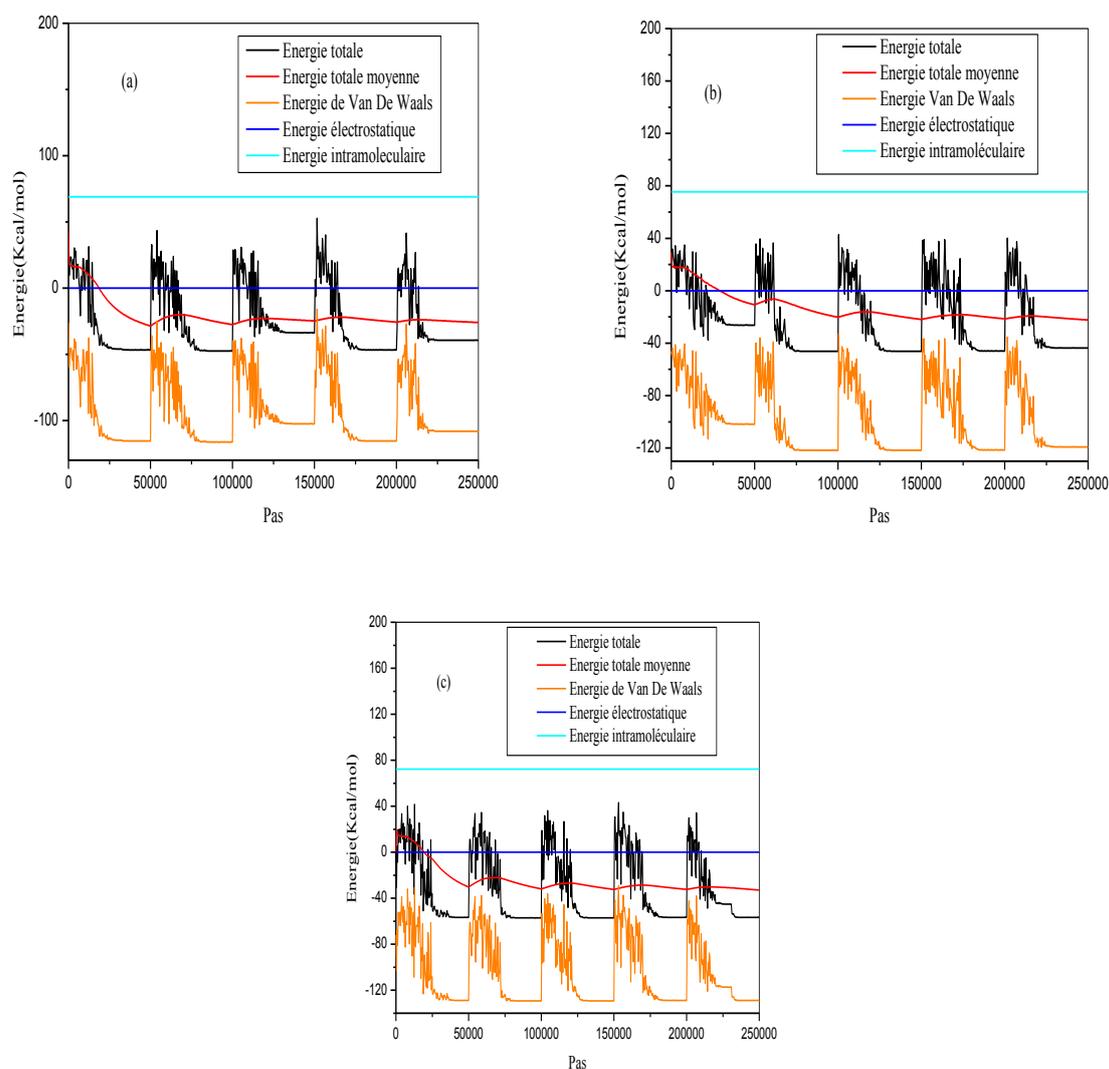


Figure IV.13: Distribution d'énergie totale pour le système (a) *DEPAMP* / Fer, (b) *o-DEPAMP* / Fer, (c) *p-DEPAMP* / Fer dans la phase gazeuse.

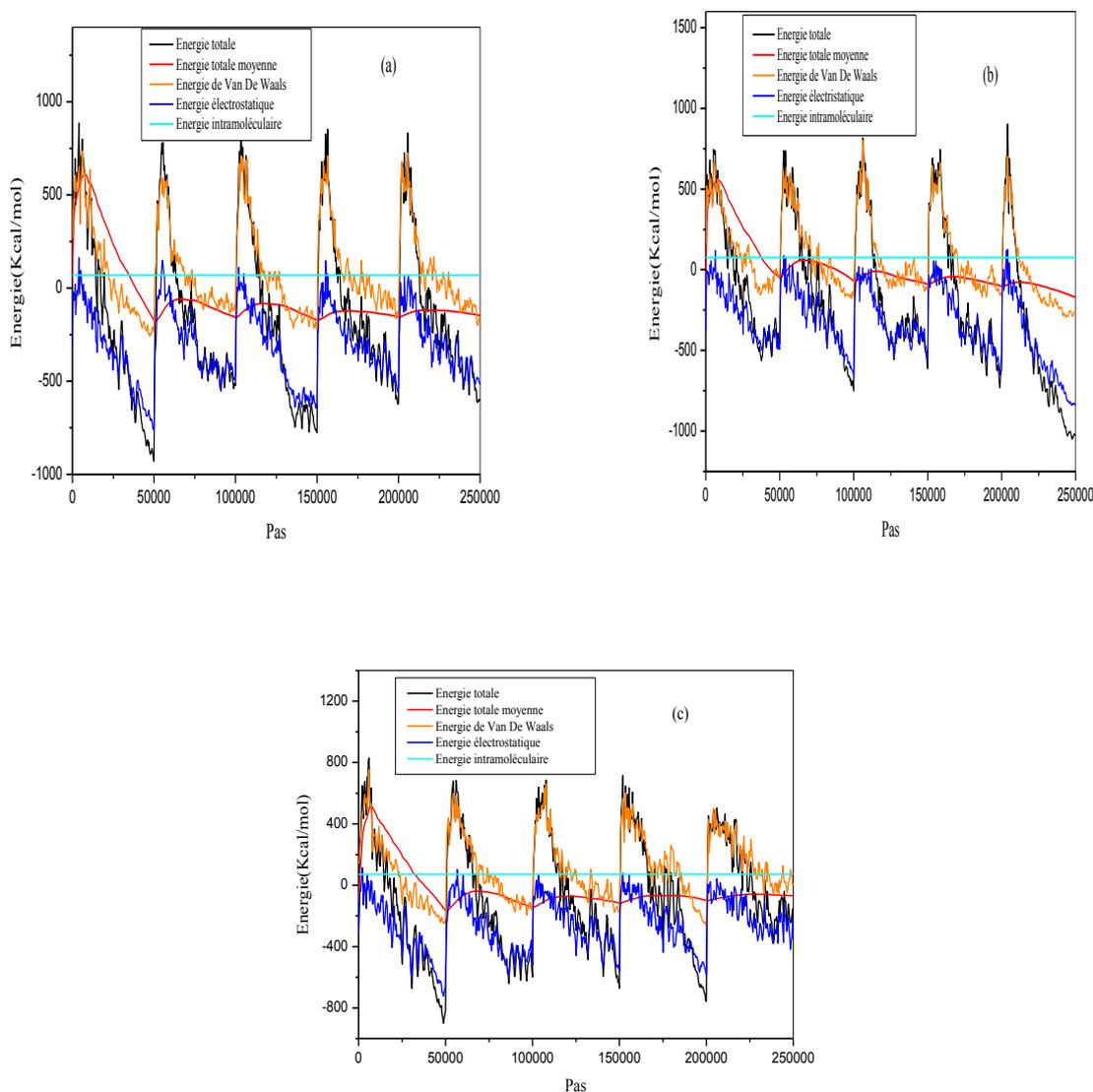


Figure IV.14: Distribution d'énergie totale pour le système (a) *DEPAMP* / Fer, (b) *o-DEPAMP* / Fer, (c) *p-DEPAMP* / Fer dans la phase aqueuse sur la surface de Fe(110).

IV.2.2.6. La densité d'adsorption

Les densités d'adsorption de tous les inhibiteurs sur le substrat Fe (110) en phase gazeuse sont représentées graphiquement sur la **Figure IV.15**. Tous les inhibiteurs ont la capacité d'être adsorbés à la surface de Fe(110) avec une énergie d'adsorption élevée (**Tableau IV.13**) pour former une couche d'adsorption organique stable qui peut être considérée comme une barrière protectrice du fer contre la corrosion. Nous notons également que l'inhibiteur *p-DEPAMP* a l'énergie de liaison la plus élevée à la surface de Fe.

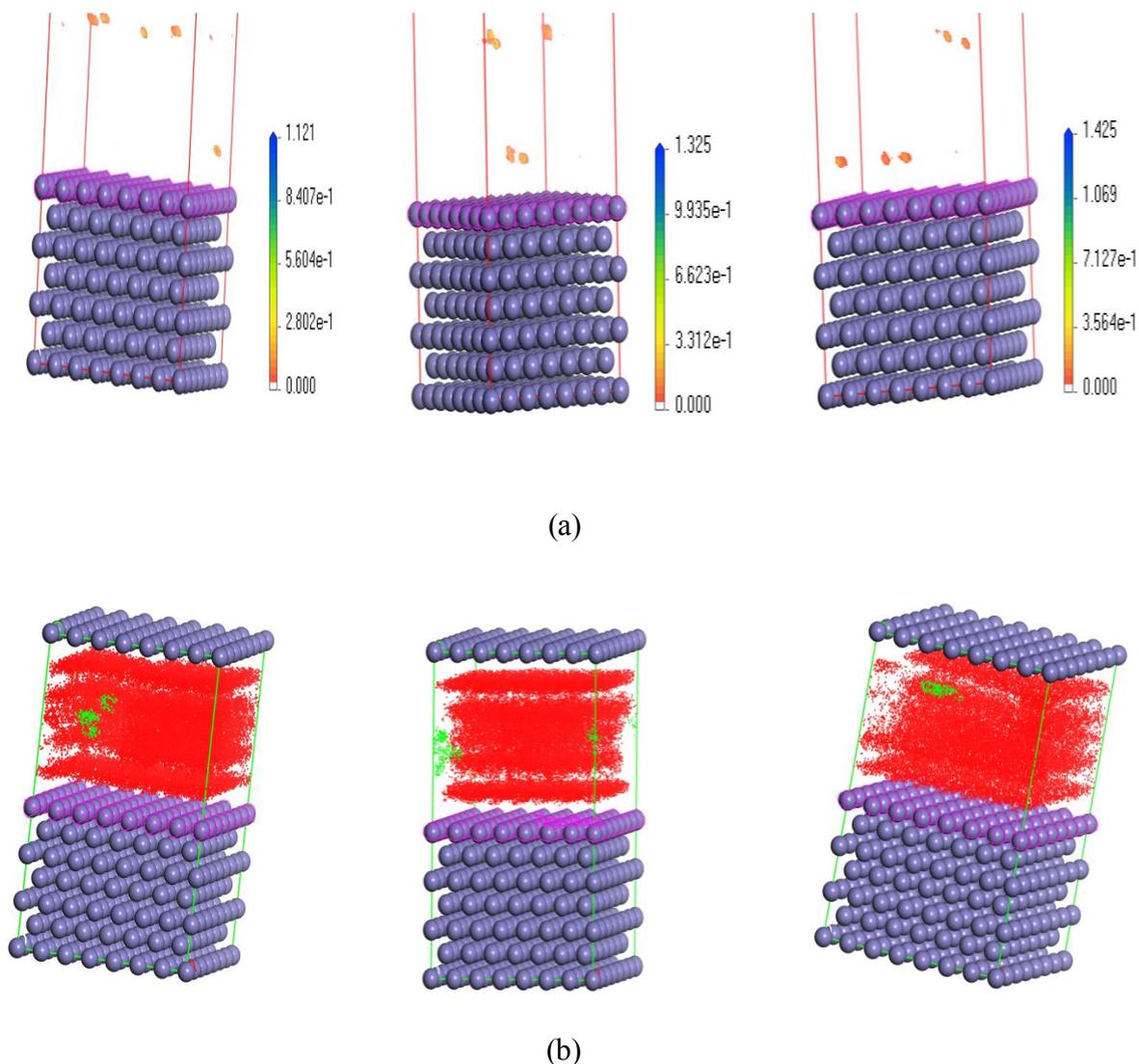


Figure IV.15: Champ de densité d'adsorption de l'inhibiteur étudié sur la surface de Fe(110). (a): En absence d'eau. (b): En présence d'eau.

IV.3. Conclusion

D'après ce calcul, on a obtenu les paramètres suivants: E_{HOMO} , E_{LUMO} , ΔE_{gap} , μ , σ , ΔN , ω et η et ils sont en bon accord et confirment les résultats expérimentaux de l'étude du pouvoir inhibiteur de corrosion. Ajoutant l'étude de la simulation de la dynamique moléculaire (MDS), qui nous informe sur le mode d'adsorption par rapport à la surface de l'acier au carbone XC48, et que tous les esters sont adsorbés en mode parallèle en phase gazeuse par contre en mode quasi parallèle en phase aqueuse, cela est un signe des fortes interactions entre ces composés et le Fer. L'inhibition est dans l'ordre de : **p-DEPAMP** > **o-DEPAMP** > **DEPAMP**.

Références:

- [1] K. Elfi, C. Dieter, Computer Design of Anticancer Drugs. A New Eneidyne Warhead, *J. Am. Chem. Soc.*, 12, (2000) 8245–8264. DOI: 10.1021/ja001017k.
- [2] M.A. Quraishi, R. Sardar, Corrosion inhibition of mild steel in acid solutions by some aromatic oxadiazoles, *Mater. Chem. Phys.*, 78 (2002) 425–431. DOI:10.1016/S0254-0584(02)00299-7.
- [3] E. Stupnišek-Lisac, S. Podbršček, T. Sorić, Non-toxic organic zinc corrosion inhibitors in hydrochloric acid, *J. Appl. Electrochem.*, 24 (1994) 779–784. DOI:10.1007/BF00578094.
- [4] J. Frisch, G.W. Trucks, H.B. Schlegel, G.E. Scuseria, M.A. Robb, J.R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G.A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H.P. Hratchian, A.F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J.L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J.A. Montgomery Jr., J.E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J.J. Heyd, E. Brothers, K.N. Kudin, V.N. Staroverov, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J.C. Burant, S.S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J.M. Millam, M. Klene, J.E. Knox, J.B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R.E. Stratmann, O. Yazyev, A.J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J.W. Ochterski, R.L. Martin, K. Morokuma, V.G. Zakrzewski, G.A. Voth, P. Salvador, J.J. Dannenberg, S. Dapprich, A.D. Daniels, O. Farkas, J.B. Foresman, J.V. Ortiz, J. Cioslowski, D.J. Fox, Gaussian 09, Revision A.02, Gaussian, Inc., Wallingford, CT, 2009.
- [5] P. Geerlings, F.D. Proft, W. Langenaeker, Conceptual Density Functional Theory, *Chem. Rev.*, 103 (2003)1793–1873. DOI:10.1021/cr990029p.
- [6] C. Lee, W. Yang, R.G. Parr, Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density, *Phys. Rev. B*, 37 (1988) 785–789. DOI: 10.1103/PhysRevB.37.785.
- [7] G.A. Petersson, A. Bennett, T.G. Tensfeldt, M.A. Al-Laham, W.A. Shirley, J. Mantzaris, A complete basis set model chemistry. I. The total energies of closed-shell atoms and hydrides of the first-row elements, *J. Chem. Phys.*, 89 (1988) 2193–2218. DOI:10.1063/1.455064.
- [8] V.S. Sastri, J.R. Perumareddi, Molecular Orbital Theoretical Studies of Some Organic Corrosion Inhibitors, *Corrosion*, 53 (1997) 617–622. DOI:10.5006/1.3290294.
- [9] I.B. Obot, D.D. Macdonald, Z.M. Gasem, Density functional theory (DFT) as a powerful tool for designing new organic corrosion inhibitors. Part 1: an overview, *Corros. Sci.* 99 (2015) 1–30. DOI:10.1016/j.corsci.2015.01.037.
- [10] O. Benali, L. Larabi, M. Traisnel, L. Gengenbre, Y. Harek, Electrochemical, theoretical and XPS studies of 2-mercapto-1-methylimidazole adsorption on carbon steel in 1 M HClO₄ *Appl. Surf. Sci.*, 253 (2007), 6130-6139. DOI: 10.1016/j.apsusc.2007.01.075.

- [11] M. A. Amin, K. F. Khaled, Q. Mohsen H.A. Arida, A study of the inhibition of iron corrosion in HCl solutions by some amino acids, *Corrosion Science.*, 52 (2010) 1684–1695. DOI: 10.1016/j.corsci.2010.01.019.
- [12] M. Ozcan, I. Dehri, 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 (2004) 155–164. DOI: 10.1016/j.apsusc.2004.04.017.
- [13] A.S. Fouda, A.S. Ellithy, Inhibition effect of 4-phenylthiazole derivatives on corrosion of 304L stainless steel in HCl solution, *Corrosion Science.*, 51 (2009) 868–875. DOI: 10.1016/j.corsci.2009.01.011.
- [14] Y. Tang, X. Yang, W. Yang, R. Wan, Y. Chen, X. Yin, A preliminary investigation of corrosion inhibition of mild steel in 0.5 M H₂SO₄ by 2-amino-5-(*n*pyridyl)- 1,3,4-thiadiazole: polarization, EIS and molecular dynamics simulations, *Corrosion Science*, 52 (2010) 1801–1808. DOI: 10.1016/j.corsci.2010.01.028.
- [15] D.F.V. Lewis, C. Ioannides, D.V. Parke, Interaction of a series of nitriles with the alcohol-inducible isoform of P450: Computer analysis of structure-activity relationships. *Xenobiotica* 24, (1994) 401-408. DOI: 10.3109/004982594994043243.
- [16] H. Ashassi-Sorkhabi, B. Shaabani, D. Seifzadeh. Effect of some pyrimidinic Schiff bases on the corrosion of mild steel in hydrochloric acid solution. *Electrochim Acta*, 50 (2005) 3446–3452. DOI: 10.1016/j.electacta.2004.12.019.
- [17] Fleming, I., *Molecular Orbitals and Organic Chemical Reactions*—Reference Edition, John Wiley & Sons, 2010, Chichester, United Kingdom.
- [18] Boufàs, W., Dupont, N., Berredjem, M., Berrezag, K., Becheker, I., Berredjem, H., and Aouf, N.E., , Synthesis and antibacterial activity of sulfonamides. SAR and DFT studies, *J. Mol. Struct.*, 1074, (2014),180–185. DOI: 10.1016/j.molstruc.2014.05.066.
- [19] Cheloufi, H., Bechlem, K., Boufàs, W., Barbey, C., Bouzina, A., Belhani, B., Dupont, N., Aouf, N.E., and Berredjem, M., , Synthesis, X-ray crystallographic and DFT studies of two new N-acylsulfonamides, *J. Mater. Environ. Sci.*, 8, (2017), 997–1003.
- [20] Y. Qiang, S. Zhang, S. Xu, W. Li, Experimental and theoretical studies on the corrosion inhibition of copper by two indazole derivatives in 3.0% NaCl solution, *J. Colloid Interface Sci.*, 472 (2016) 52–59. DOI: 10.1016/j.jcis.2016.03.023.
- [21] N. Khalil, Quantum chemical approach of corrosion inhibition, *Electrochim. Acta*, 48 (2003) 2635–2640. DOI: 10.1016/S0013-4686(03)00307-4.
- [22] I.B. Obot, N.O. Obi-Egbedi, Theoretical study of benzimidazole and its derivatives and their potential activity as corrosion inhibitors, *Corros. Sci.*, 52 (2010) 657-660. DOI: 10.1016/j.corsci.2009.10.017.
- [23] O. Kikuchi, Systematic QSAR procedures with quantum chemical descriptors, *Quant . Struct.-Act. Relat.* 6 (1987) 179–184. DOI: 10.1002/qsar.19870060406.

- [24] N. Soltani, M. Behpour, E.E. Oguzie, M. Mahluji, M.A. Ghasemzadeh, Pyrimidine-2-thione derivatives as corrosion inhibitors for mild steel in acidic environments, *RSC Adv.* 5 (2015) 11145-11162. DOI: 10.1039/c4ra11642a.
- [25] Lukman O. Olasunkanmi, Ime B. Obot, Mwadham M. Kabanda, Eno E. Ebenso, Some quinoxalin-6-yl derivatives as corrosion inhibitors for mild steel in hydrochloric acid: experimental and theoretical studies, *J. Phys. Chem. C* 119, (2015), 16004-16019. DOI:10.1021/acs.jpcc.5b03285.
- [26] Obi-Egbedi NO, Obot IB, El-Khaiary MI, Umoren SA, Ebenso EE,. Computational simulation and statistical analysis on the relationship between corrosion inhibition efficiency and molecular structure of some phenanthroline derivatives on mild steel surface. *Int J Electrochem Sci* 6, (2011), 5649–5675.
- [27] Ebenso EE , Isabirye DA , Eddy NO . Adsorption and quantum chemical studies on the inhibition potentials of some thiosemicarbazides for the corrosion of mild steel in acidic medium. *Int J Mol Sci* 11, (2010), 2473–2498.
- [28] I. Lukovits, E. Klamann, F. Zucchi, Corrosion Inhibitors—Correlation between Electronic Structure and Efficiency, *Corrosion*, 57, (2001), 3–8. DOI:10.5006/1.3290328.
- [29] K. Otmane Rachedi, R. Bahadi, M. Aissaoui, T. Ben Hadda, B. Belhani, A. Bouzina, M. Berredjem, DFT Study, POM Analyses and Molecular Docking of Novel Oxazaphosphinanes: Identification of Antifungal Pharmacophore Site , *Indones. J. Chem.*, , 20, (2020), 440 –450. DOI: 10.22146/ijc.46375.
- [30] Materials Studio 7.0, Accelrys Inc., San Diego, CA, 2013.
- [31] H. Sun, COMPASS. An ab Initio force field optimized for condensed-phase applications – overview with details on alkane and benzene compounds, *J. Phys. Chem. B* 102 (1998) 7338–7364.
- [32] Sun H, Ren P, Fried JR, The COMPASS force field: parameterization and validation for phosphazenes, *Comput Theor Polym Sci* 8, (1998), 229–246. DOI: 10.1016/S1089-3156(98)00042-7.
- [33] K. F. Khaled, Experimental, density function theory calculations and molecular dynamics simulations to investigate the adsorption of some thiourea derivatives on iron surface in nitric acid solutions, *Appl. Surf. Sci.*, 256 (2010) 6753–6763. DOI: 10.1016/j.ap.susc.2010.04.085.
- [34] K. F. Khaled, Monte Carlo simulations of corrosion inhibition of mild steel in 0.5 M sulphuric acid by some green corrosion inhibitors, *J. Solid State Electrochem*, 13 (2009) 1743–1756. DOI: 10.1007/s10008-009-0845-y.
- [35] K. Soura, A.H; Saha, R. C. Additi, Kr. Aditya. N. C. Lohar, I. Murmu and B. Priyabrata, Molecular Dynamics and Density Functional Theory Study on Corrosion Inhibitory Action of Three Substituted Pyrazine Derivatives on Steel Surface, *Canadian Chemical Transactions*, 2 (2014) 489–503. DOI:10.13179/canchemtrans.2014.02.04.0137.
- [36] Sourav Kr. Saha, Pritam Ghosh, Abhiram Hens, Naresh Chandra Murmu, Priyabrata Banerjee, Density functional theory and molecular dynamics simulation study on

- corrosion inhibition performance of mild steel by mercapto-quinoline Schiff base corrosion inhibitor, *Physica E* 66 (2015) 332–341.
- [37] Sourav Kr. Saha, Abhiram Hens, Naresh Chandra Murmu, Priyabrata Banerjee, A comparative density functional theory and molecular dynamics simulation studies of the corrosion inhibitory action of two novel N-heterocyclic organic compounds along with a few others over steel surface, *Journal of Molecular Liquids* 215 (2016) 486–495.
- [38] K.F. Khaled, A El-Maghraby, Experimental, Monte Carlo and molecular dynamics simulations to investigate corrosion inhibition of mild steel in hydrochloric acid solutions, *Arabian Journal of Chemistry*, 7 (2014) 319–326.
- [39] N. Khalil, Quantum chemical approach of corrosion inhibition, *Electrochim. Acta* 48 (2003) 2635-2640,

CONCLUSION GÉNÉRALE

L'étude présentée dans cette thèse de Doctorat s'est portée sur la **synthèse** d'une famille des organophosphorés et **les étudiées** comme inhibiteurs de corrosion. Nous avons décrit les différentes familles de ces composés, et les différentes définitions utiles cela est présenté dans le premier chapitre. Après cette partie bibliographique, résultats et discussion sont répartis en trois chapitres qui inclut dans le dernier chapitre une étude comparative pour la partie expérimentale par les calculs numériques en utilisant des logiciels de calculs pour améliorer les résultats obtenus.

Les résultats montrés bien que:

✓ *Méthode de synthèse*

La méthode adoptée pour la synthèse de ces composés: Diethyl(phenyl(phenylamino) methyl)phosphonate(**DEPAMP**), Diethyl(((2-methoxyphenyl)amino)(phenyl)methyl)phosphonate (**o-DEPAMP**), Diethyl(((4-methoxyphenyl)amino)(phenyl)methyl)phosphonate(**p-DEPAMP**), Diethyl((phenylamino)(thiophen-2-yl)methyl) phosphonate(**α -EPATMP**). Diethyl(furan-2-yl(phenylamino) methyl) phosphonate (**α -EFPAMP**), présente bien une simple méthode et rapide avec un bon rendement dans tous la série de cette famille.

✓ *Résultat de la caractérisation*

Les structures des molécules synthétisées ont été déterminées par les méthodes classiques physicochimiques telles que: UV-Vis, ATR-FT-IR, RMN H¹, C¹³ et P³¹ et analyse élémentaire.

✓ *Application dans la corrosion*

- D'après cette étude, les composés étudiés présentent une efficacité importante, cette efficacité augmente avec l'augmentation de la concentration dans HCl 1M.
- Le composé **p-DEPAMP** présente une meilleure efficacité inhibitrice qui atteint 98%.
- On milieu acide tout les trois esters aminophosphonates sont des inhibiteurs mixtes.
- Le type de l'adsorption sur la surface du métal est trouvé: L'isotherme de Langmuir.
- Les valeurs de l'énergie libre obtenues pour les inhibiteurs étudiés montrent d'une part que le processus d'adsorption est spontané et indiquent d'autre part que le type de l'adsorption est à chimisorption, ceci est traduit par des fortes interactions entre les inhibiteurs et l'acier.
- La morphologie de la surface de l'acier XC48 a été étudiés par AFM, qui montre que **p-DEPAMP** est le meilleur inhibiteur pour la protection.

Les composés suivons la séquence par diminution: **p-DEPAMP**>**o-DEPAMP**> **DEPAMP**.

✓ Calcul quantique

L'utilisation des logiciels nous guide généralement à :

- Tous les paramètres de la chimie quantique sont calculé tel que: E_{LUMO} , E_{HOMO} , ΔE_{gap} , μ , σ , η , ω et ΔN et ils sont en bon accord avec les résultats expérimentaux de l'étude du pouvoir inhibiteur de corrosion.

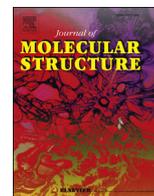
✓ Simulation dynamique

- Le mode d'adsorption de ses composés est un mode parallèle en phase gazeuse et quasi-parallèle en phase aqueuse par rapport à la surface de l'acier au carbone XC48 ce résultat a été réalisé par la simulation de la dynamique moléculaire.
- Cette adsorption confirme les interactions entre les composés synthétisés et les atomes de Fer.
- **p-DEPAMP** présente une énergie négative et aussi la plus élevée ce qui confirme que ce composé est le meilleur inhibiteur.

Cette étude de calcul est en corrélation avec les résultats expérimentaux.

A partir de ces résultats un certain nombre des perspectives peuvent être envisagées:

- La synthèse d'une nouvelle séries alpha aminophosphonates avec une autre substitution notamment l'effet de la position.
- L'hydrolyse de ces composés pour avoir les acides qui peuvent être plus efficace.
- Etude de ces composés dans d'autres milieux tels que: H_2SO_4 , HNO_3 , $NaOH$ et d'autres aciers tels que XC52, N80 etc.
- L'étude de l'activité biologique de ces composés et antibactérienne.
- Autres calculs à proposer en utilisant d'autres base et d'autres conditions, cela pour une corrélation.



Synthesis, structural and anticorrosion properties of diethyl (phenylamino) methyl phosphonate derivatives: Experimental and theoretical study

Ouahiba Moumeni^a, Salah Chafaa^{a,*}, Rachida Kerkour^{a,b}, Khalissa Benbouguerra^{a,c}, Nadjib Chafai^a

^a Laboratory of Electrochemistry of 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 Technology, Faculty of Science and Technology, Abdelhafid University Center BOUSSOUF-Mila, BP 26, Mila, Algeria

^c Department of Chemistry University Bachir Ibrahim Bourdj Bouairdji, Algeria

ARTICLE INFO

Article history:

Received 8 September 2019

Received in revised form

13 December 2019

Accepted 4 January 2020

Available online 7 January 2020

Keywords:

Synthesis

Diethyl (phenylamino)methyl phosphonate

Corrosion

DFT

AFM

ABSTRACT

In this work, we have synthesized three diethyl (phenylamino) methyl phosphonate derivatives: Diethyl(phenyl(phenylamino)methyl)phosphonate(**DEPAMP**), Diethyl(((2-methoxyphenyl(phenylamino)methyl)phosphonate (**o-DEPAMP**), Diethyl(((4-methoxyphenyl(phenylamino)methyl)phosphonate (**p-DEPAMP**), whose the yields were 92%, 86% and 88% respectively. After confirmation of their structures by UV-Vis, FT-IR and NMR spectroscopic methods, the synthesized compounds were investigated as corrosion inhibitors of XC48 carbon steel in 1 mol L⁻¹ HCl medium. The results show that the *Para* position is a better inhibitor in 10⁻³ mol L⁻¹. Atomic Force Microscopy (AFM) was required for metallic surface characterization and the quantum chemical parameters were calculated using the Density Functional Theory (DFT) method. The adsorption energies of the inhibitors on Fe (110) surface in gas and aqueous phases were premeditated adopting the Molecular Dynamics Simulation (MDS) method. This study described the successful performance of these compounds in corrosion using weight loss measurements, Potentiodynamic Polarization and Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS), and discusses the correlation between experimental and theoretical, presumed DFT and MDS finding. The adsorption studies on surface were in agreement with the Langmuir adsorption isotherm model. The effects of position of OCH₃ group located at *ortho* and *para* or without in chemical structure of amino-phosphonates on the corrosion inhibition efficiencies of the compounds were also investigated.

© 2020 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

The carbon steel is universally used in different branches of industry and can be exploited in different media, especially in acid medium; this variation of domain in its applications can cause the corrosion of this metal in many ways [1]. In nature, the processes of corrosion are mostly electrochemical or a combination of physical/chemical. The corrosion of the metal takes place, for the metal in order to interact with its environment, consequently, the loss of essential properties of materials. Considering corrosion phenomena, we primarily focused on the stabilization of the metal in its

environment, and secondly, the rate of the corrosion process [2]. The aggressive solutions are notoriously used in industry, such as hydrochloric acid, which is generally needed for the sweep of undesirable oxidants in industrial processes [3].

The surface treatments are the best way to fight this loss. Furthermore, the use of these inhibitors to protect the metal surface from acid aggressiveness has been found to have overwhelming applications in several industries [4].

Various methods of corrosion prevention and control have been practiced, with its use as an organic inhibitor being the most dominant [5]. This prevention has increased significantly in industrial acid cleaning, oil well acidification, acid pickling and desalting processes [6]. The popular employment of organic molecules as corrosion inhibitors, including functional groups with π electrons in their structure, is one of the most practical methods for

* Corresponding author.

E-mail address: Chafaa_s@yahoo.fr (S. Chafaa).

protecting metals [7–12]. This can be explained by the existence of a basic polar group of the molecule, which is adsorbed over the anodic/cathodic sites of the steel surface immersed in the corrosive environment. Moreover, the molecular structures of phosphonates and its derivatives have been studied by many authors for years, such phosphorus compounds as, for example, aminomethylene phosphonates [13], phosphonic acids [14], and also α -amino-phosphonates [15], and nitrogen-containing compounds as imidazolines, amides, amines, amidoamines [16], and pyrazine derivatives [17] and many others are widely used as corrosion inhibitors.

Kalman et al. [18] studied the effect of 1-hydroxy-ethane-1,1-diphosphonic acid (HEDP) on the carbon steel corrosion as a function of inhibitor concentration, by a precipitation mechanism forming insoluble iron complexes and repairing the porous oxide layer formed on the metal surface. Now, the synthesis and evaluation of inhibitors are undertaken experimentally. Even so, there are few cases to design and synthesize directly according to the corrosion environment. Therefore, analysis of the relationship between the inhibitor structure and its corresponding efficiency will offer important theoretical instruction for the inhibitor [19]. In addition, The most important in the inhibitor molecule, that have sites capable of forming bonds with the metal surface by electron transfer. For this, the metal can be an electrophile, against the inhibitor molecule can be considered as a Lewis base (nucleophile), capable of sharing the electrons to form a bond. Aouniti and Khaled [20] have studied a correlation between the inhibition efficiency and chemical structure of some amino acids.

For this aim, the organic compounds containing Nitrogen, Oxygen, Sulphur, Phosphorus, unsaturated bonds (such as double or triple bonds) and planar conjugated system, including all kinds of aromatic cycles which can accept and donate electron density, have been used as inhibitors. Their structures have been efficient corrosion inhibitors [21–31]. Several phosphonates were widely used as anticorrosion for different metals and alloys in aggressive solutions [32–34]. The presence of the phosphonic groups ($R-PO(OH)_2$ or $R-PO(OR)_2$), an aromatic ring, the electronegative nitrogen, oxygen and sulphur atoms in the structure of these compounds phosphonates help the increasing in corrosion inhibition [35].

Recently, several researches were realized in our laboratory concerning the use of α -aminophosphonates such as inhibitors effective corrosion [36,37]. Through these researches, authors have been applied new molecules α -aminophosphonates as inhibitors in corrosion for XC48 in 0.5 M H_2SO_4 and the efficiency reach 90%. The choice of the synthesis and the study of the corrosion inhibitory efficiency of these molecules were based on the molecular structure considerations, such as, the number of active centers and type of substituent's present in these compounds. The **o-DEPAMP** and **p-DEPAMP** compounds have the same number of active centers and only differ in the position of the donor substituent, while the **DEPAMP** has not been substituted. Hence, if a difference in the inhibition efficiency is observed, it should be predominately attributed to the difference in the electronic effect of the position of donor substituent. In other words, the electronic structure is responsible for the inhibitory action on the carbon steel surface. This can be observed by the highest occupied molecular orbital energy (HOMO) and the lowest unoccupied molecular orbital energy (LUMO) [38,39]. The objective of this paper is to compare the corrosion inhibiting effects of **DEPAMP**, **o-DEPAMP** and **p-DEPAMP**. So a diethyl (phenyl (phenylamino) methyl) phosphonate derivatives were synthesized starting from aldehyde, aniline and triethylphosphite. Also, the molecular structures of the synthesized molecules have been determined by UV–Vis, FT-IR and NMR spectroscopy. The anticorrosion effect was studied exploiting

weight loss measurements, EIS, electrochemical polarization and AFM. Moreover, quantum chemical calculations using DFT with B3LYP/6-31G (d, p) basis, were performed to determine the relationship between inhibition efficiency of these studied compounds and their molecular structures. The interaction between the synthesized inhibitors and the Fe (110) surface in gas and aqueous phases were also investigated using molecular dynamics simulations.

2. Materials and methods

2.1. Reagents and materials

The basic reagents used in the synthesis of diethyl (phenyl (phenylamino) methyl) phosphonate derivatives are: Aniline ($C_6H_5NH_2$) $\geq 99.0\%$ Sigma-Aldrich, 2-Dimethoxybenzaldehyde, $((CH_3O)_2C_6H_3CHO)$ 98%, 4-Dimethoxybenzaldehyde $((CH_3O)_4C_6H_3CHO)$ 98% Sigma-Aldrich and Triethylphosphite ($P(OC_2H_5)_3$) 98% Sigma-Aldrich. All reagents were used without treatment beforehand.

2.2. Chosen specimen

The study of the corrosion was carried out on XC48 carbon steel of the chemical composition (wt. %): C = 0.51; Mn = 0.59; Si = 0.20; Mo = 0.024; P = 0.017; S = 0.019; Ni = 0.034; Cr = 0.32; Cu = 0.011; Al = 0.015 and balance Fe. The carbon steel samples were treated with emery papers (400–4000) prior to manipulate and degreased by immersion in acetone and rinsed with distilled water, the exposed area used in all manipulation is 1.28 cm^2 .

2.3. General procedure for synthesizing of compounds

The molecules: Diethyl (phenyl (phenylamino) methyl) phosphonate (**DEPAMP**), Diethyl (((2-methoxyphenyl(phenylamino) methyl)phosphonate (**o-DEPAMP**), Diethyl (((4-methoxy phenyl (phenylamino)methyl)phosphonate (**p-DEPAMP**), were synthesized by mixing equimolar amount of aniline (1 mmol, 0.093 mg), aldehyde (1 mmol, 0.138 mg) and triethylphosphite (1 mmol, 0.166 mg) via Kabachnik-Fields reaction, the obtained mixture was refluxed at $75\text{ }^\circ\text{C}$ while stirring for 30 min in presence of $CoCl_2$ as a catalyst, then it was cooled at room temperature, the remaining solvent was evaporated under vacuum and the obtained solids were washed with ethanol and dried in air. The evolution of the reactions and the purity of the prepared products were followed by chromatography (TLC) on Merck pre-coated GF254 silica plates. The spectroscopic characterization was carried out using a UV–Vis spectrophotometer (V-650, Jasco), an infrared spectrometer (FT/IR-4200, Jasco) and NMR spectrometer (300 and 400 MHz Bruker).

2.4. Study of corrosion inhibition efficiency

The corrosion inhibition efficiency of the synthesized compounds was studied by Weight loss and two electrochemical methods, polarization curves and electrochemical impedance spectroscopy (EIS) The electrochemical tests were carried out by the system (Voltalab 40, Radiometer Analytical, PGZ 301, equipped with the Voltmaster software 4, in an acid medium 1 mol L^{-1} HCl prepared by dilution of 37% HCl with distilled water, the exploited concentration range in inhibitors varied between 10^{-6} to $10^{-3}\text{ mol L}^{-1}$.

2.4.1. Gravimetric measurements

For the weight loss measurements, each test was carried out in a glass container containing 50 ml of hydrochloric acid 1 mol L^{-1} ,

without and with inhibitor, using a cylindrical sample of 1 cm in height and 3 cm in diameter. Prior to each experiment, the exposed carbon steel surface was abraded using emery papers (400–4000) and degreased by immersion in the acetone and rinsed with the distilled water and dried with cool air.

The weight of each specimen was measured before and after cleaning, the weighed carbon steel was completely immersed at inclined position in the vessel. After 24 h of immersion, the specimens were taken out, rinsed with distilled water for several times, washed with ethanol, dried using a stream of air and weighted accurately. The weight loss was reported and used to calculate the corrosion rate (A_{corr}) in grams per square centimeter per hour ($\text{g}/\text{h}\cdot\text{cm}^2$).

2.4.2. Electrochemical proceedings

The measurements were effected in an electrochemical cell consisting of three electrodes, using the Voltalab 40, Radiometer Analytical, PGZ 301 system, equipped with the Voltmaster software 4. The working electrode was prepared from a cylindrical carbon steel bar such that the area exposed to the solution was 1.28 cm^2 , the saturated calomel electrode (SCE) was adopted as a reference and a platinum sheet was used as a counter electrode. Potentiodynamic polarization was obtained by the immersion of the working electrode in the studied solution through 30 min. The potential range determined at a scan rate of 0.5 mV/s , varies from -800 mV/SCE to -200 mV/SCE .

2.4.3. Surface analysis by atomic force microscope (AFM)

The surface of XC48 carbon steel was analyzed by atomic force microscopy (AFM), the roughness's of the surface were determined after immersing the sample in 1 mol L^{-1} hydrochloric acid solution for 24 h at 298 K without and with an inhibitor. The three-dimensional AFM micrographs established using AFFF's Asylum Research MFP-3D system, were invested.

2.5. Theoretical investigation

2.5.1. Quantum chemical calculations

At the optimal geometries, the Gaussian 09 programs [40] were carried to study the quantum chemical calculations operating with density functional theory (DFT) with the non-local hybrid density functional B3LYP [41], combining Becke's three-parameter hybrid exchange functional with the correlation functional of Lee and al [42], at basis sets 6-31G (d,p) [43].

The following quantum chemical parameters were discussed: the energies of the highest occupied, lowest unoccupied molecular orbital (E_{HOMO} and E_{LUMO}), HOMO-LUMO energy difference (ΔE_{gap}), softness (σ), electrophilicity (ω), chemical hardness (η), electronic chemical potential (μ) and dipole moment (μ). These parameters were determined using the following equations [44]:

$$\chi = -\frac{E_{\text{LUMO}} + E_{\text{HOMO}}}{2} \quad (1)$$

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

The inverse of the global hardness (γ) is designated as the softness (σ) as follows:

$$\sigma = \frac{1}{\gamma} \quad (3)$$

$$P_i = -\chi \quad (4)$$

The fraction of transferred electrons (ΔN) was calculated using

the equation:

$$\Delta N = \frac{\chi_{\text{Fe}} - \chi_{\text{inh}}}{2(\gamma_{\text{Fe}} + \gamma_{\text{inh}})} \quad (5)$$

where χ_{Fe} and χ_{inh} are the absolute electronegativity of metal and inhibitor molecules respectively; γ_{Fe} and γ_{inh} are the absolute hardness of metal and the inhibitor molecules, respectively. Using a theoretical value of $\chi_{\text{Fe}} = 7.0 \text{ eV}$ and $\gamma_{\text{Fe}} = 0$ for the computation of the fraction of transferred electrons [45].

2.5.2. Molecular dynamics simulations (MDS)

The adsorption configurations of the studied inhibitors on the metal surface have been investigated by the molecular dynamics simulations (MDS) employing Materials Studio 7.0 [46]. Also, the interactions between the studied compounds and Fe (110) surface were determined in two phases (gas (G) and aqueous (A)). The MD simulations were realized in a simulation box of dimensions' ($17.20 \text{ \AA} \times 22.93 \text{ \AA} \times 22.93 \text{ \AA}$), with periodic boundary conditions. After minimizing the Fe (110) surface and the studied inhibitors, the corrosion system was built to place the α -aminophosphonates on Fe (110) surface and the vacuum slab with 15 \AA thicknesses was built on the Fe (110) surface and the adsorption of these molecules on the Fe (110) surface were simulated using the COMPASS force field [47, 48]. The MD simulations were performed at 298 K, NVT ensemble, with a time step of 0.1 fs and simulation period of 50 ps . The simulation temperature was set at 298 K and controlled by an Andersen thermostat. This simulation gives the energy and the mode of the adsorption of these compounds in the surface of carbon steel [49,50].

3. Results and discussion

3.1. Spectral and structural properties of prepared compounds

The diethyl (phenyl (phenylamino) methyl) phosphonate derivatives presented in this work were synthesized via the Kabachnik-Field reaction [51–53] by refluxing aniline, aldehyde and triethylphosphite at $75 \text{ }^\circ\text{C}$, Fig. 1 the illustrated structures in Table 1 were proposed according to the spectroscopic analysis data carried out by UV–Vis, FT-IR, and by ^1H NMR, ^{13}C NMR and ^{31}P NMR.

3.1.1. Diethyl(phenyl(phenylamino)methyl)phosphonate (DEPAMP)

Yield: 92% of white powder, melting point $98.6 \text{ }^\circ\text{C}$; **UV–Vis** (JASCO V-650, in MeOH): $\lambda_{\text{max}(1)}$ (203 nm), $\lambda_{\text{max}(2)}$ (232 nm), $\lambda_{\text{max}(3)}$ (278 nm); **IR**[ATR JASCO 4000 (FT/IR-4200) cm^{-1}]: $\nu_{\text{N-H}}$ (3290), $\nu_{\text{C-H(aromatic)}}$ (3133), $\nu_{\text{C-H(aliphatic)}}$ (2989), $\nu_{\text{C=C(aromatic)}}$ (1601 and 1525), $\nu_{\text{P-CH}_2}$ (1380) $\nu_{\text{C-O}}$ (1317), $\nu_{\text{P=O}}$ (1234, 1161), $\nu_{\text{N-C(aliphatic)}}$ (1017), $\nu_{\text{C-C(aliphatic)}}$ (949), $\nu_{\text{P-O}}$ (748), $\nu_{\text{C-P}}$ (748) and $\nu_{\text{P-O-C}}$ (692); **^1H NMR (300 MHz Bruker, MeOD, TMS), δ (ppm)**: 1.12 ppm (3 H, t, $J = 7.1 \text{ Hz}$, $-\text{CH}_2-\text{CH}_3$), 1.23 ppm (3 H, t, $J = 7.0 \text{ Hz}$, $-\text{CH}_2-\text{CH}_3$), 3.81 ppm (m, $-\text{CH}$), 3.94 ppm (4 H, $-\text{CH}_2-\text{CH}_3$), 4.08 ppm (4 H, $-\text{CH}_2-\text{CH}_3$), 4.93 ppm (1H, br s, $-\text{NH}$) 6.59 ppm (3H, t, J 7.1 Hz, CHAr), 6.68 ppm (2H, d, J 8.5 Hz, CHAr), 6.68 ppm (2H, d, J 8.5 Hz, CHAr), 7.02 ppm (3H, t, J 7.1, Hz, CHAr), 7.48 ppm (2H, d, J 8.5 Hz, CHAr); **^{13}C NMR (400 MHz Bruker, MeOD, and TMS), δ (ppm)**: 15.17 ppm (d, $-\text{CH}_2-\text{CH}_3$), 15.34 ppm (d, $-\text{CH}_2-\text{CH}_3$), 53.90 ppm (d, $-\text{CH}_2-\text{CH}_3$), 56.05 ppm (d, $-\text{CH}_2-\text{CH}_3$), 113.68 ppm (CHAr), 117.69 ppm (CHAr), 127.9 ppm (CHAr), 136.22 ppm (CHAr), 146.88 ppm (CHAr); **^{31}P NMR (400 MHz Bruker, DMSO- d_6 , TMS), δ (ppm)**: 23.18 ppm (C- $\text{PO}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$).

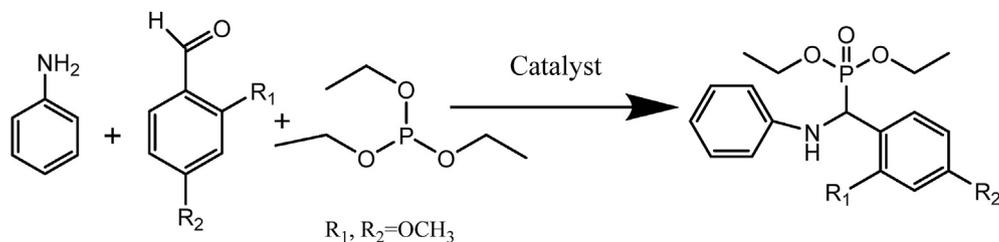


Fig. 1. Synthesis process of molecules: Aniline, 2-Dimethoxybenzaldehyde, 4-Dimethoxybenzaldehyde, Triethylphosphite, Diethyl((phenyl((phenylamino)methyl))phosphonate (DEPAMP), $R_1 = R_2 = H$, Diethyl(((2-methoxyphenyl((phenylamino)methyl))phosphonate.

Table 1

Basic characters of the studied molecules: the IUPAC nomenclature, the molar mass, the abbreviation and the structures of synthesized molecules.

Molecules	Molar mass (g/mole)	Abbreviation	Compounds structures
Diethyl((phenyl((phenylamino)methyl))phosphonate	319	DEPAMP	
Diethyl(((2-methoxyphenyl)amino)(phenyl)methyl)phosphonate	349	o-DEPAMP	
Diethyl(((4-methoxyphenyl)amino)(phenyl)methyl)phosphonate	349	p-DEPAMP	

3.1.2. Diethyl(((2-methoxyphenyl)amino)(phenyl)methyl)phosphonate (o-DEPAMP)

Yield 86% of white powder, melting point 102.4 °C; **UV-Vis** (JASCO V-650, in MeOH): $\lambda_{\max(1)}$ (205 nm), $\lambda_{\max(2)}$ (244 nm), $\lambda_{\max(3)}$ (292 nm); **IR**[ATR JASCO 4000 (FT/IR-4200) cm^{-1}]: $\nu_{\text{N-H}}$ (3296), $\nu_{\text{C-H(aromatic)}}$ (3119), $\nu_{\text{C-H(aliphatic)}}$ (2987), $\nu_{\text{C=C(aromatic)}}$ (1604 and 1524), $\nu_{\text{P-CH}_2}$ (1369) $\nu_{\text{C-O}}$ (1318), $\nu_{\text{P=O}}$ (1220, 1157), $\nu_{\text{N-C(aliphatic)}}$ (1025), $\nu_{\text{C-C(aliphatic)}}$ (967), $\nu_{\text{P-O}}$ (750), $\nu_{\text{C-P}}$ (750) and $\nu_{\text{P-O-C}}$ (687); **$^1\text{H NMR}$ (300 MHz Bruker, MeOD, TMS), δ (ppm):** 1.05 ppm (3 H, t, $J = 7.1$ Hz, $-\text{CH}_2-\text{CH}_3$), 1.33 ppm (3 H, t, $J = 7.0$ Hz, $-\text{CH}_2-\text{CH}_3$), 3.95 ppm (d, $-\text{OCH}_3$), 5.38 ppm (m, $-\text{CH}$), 3.63(4 H, $-\text{CH}_2-\text{CH}_3$), 4.20 ppm (4 H, $-\text{CH}_2-\text{CH}_3$), 5.46 ppm (1H, s, $-\text{NH}$), 6.59 ppm (3H, t, J 7.1 Hz, CHAr), 6.65 ppm (2H, d, J 8.5 Hz, CHAr), 7.11 ppm (3H, t, J 7.1, Hz, CHAr), 7.47 ppm (2H, d, J 8.5 Hz, CHAr); **$^{13}\text{C NMR}$ (400 MHz Bruker, MeOD, and TMS), δ (ppm):** 16.11 ppm (d, $-\text{CH}_2-\text{CH}_3$), 15.45 ppm (d, $-\text{CH}_2-\text{CH}_3$), 55.15 ppm (s, $\text{O}-\text{CH}_3$), 55.81 ppm (d, $-\text{CH}_2-\text{CH}_3$), 63.40 ppm (d, $-\text{CH}_2-\text{CH}_3$), 113.92 ppm (CHAr), 128.86 ppm (CHAr), 146.40 ppm (CHAr), 157.31 ppm (CHAr); **$^{31}\text{P NMR}$ (400 MHz Bruker, DMSO- d_6 , TMS), δ (ppm):** 23.17 ppm ($\text{C-PO}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$).

3.1.3. Diethyl(((4-methoxyphenyl)amino)(phenyl)methyl)phosphonate (p-DEPAMP)

Yield 88% of white powder, melting point: 117.7 °C; **UV-Vis** (JASCO V-650, in MeOH) $\lambda_{\max(1)}$ (204 nm), $\lambda_{\max(2)}$ (244 nm), $\lambda_{\max(3)}$ (279 nm). **IR**[ATR JASCO 4000 (FT/IR-4200) cm^{-1}]: $\nu_{\text{N-H}}$ (3291), $\nu_{\text{C-H(aromatic)}}$ (3113), $\nu_{\text{C-H(aliphatic)}}$ (2987), $\nu_{\text{C=C(aromatic)}}$ (1609

and 1512), $\nu_{\text{P-CH}_2}$ (1392) $\nu_{\text{C-O}}$ (1312), $\nu_{\text{P=O}}$ (1232, 1158), $\nu_{\text{N-C(aliphatic)}}$ (1025), $\nu_{\text{C-C(aliphatic)}}$ (967), $\nu_{\text{P-O}}$ (755), $\nu_{\text{C-P}}$ (755) and $\nu_{\text{P-O-C}}$ (698). **$^1\text{H NMR}$ (300 MHz, MeOD, TMS), δ (ppm):** 1.14 ppm (3 H, t, $J = 7.1$ Hz, $-\text{CH}_2-\text{CH}_3$), 1.28 ppm (3 H, t, $J = 7.0$ Hz, $-\text{CH}_2-\text{CH}_3$), 3.32 ppm (s, $-\text{OCH}_3$), 3.81 ppm (m, $-\text{CH}$), 3.94 ppm (4 H, $-\text{CH}_2-\text{CH}_3$), 4.08 ppm (4 H, $-\text{CH}_2-\text{CH}_3$), 4.93 ppm (1H, br s, $-\text{NH}$), 6.59 ppm (3H, t, J 7.1 Hz, CHAr), 6.68 ppm (2H, d, J 8.5 Hz, CHAr), 6.68 ppm (2H, d, J 8.5 Hz, CHAr), 7.03 ppm (3H, t, J 7.1, Hz, CHAr), 7.38 ppm (2H, d, J 8.5 Hz, CHAr);

$^{13}\text{C NMR}$ (400 MHz Bruker, MeOD, and TMS), δ (ppm): 15.17 ppm (d, $-\text{CH}_2-\text{CH}_3$), 15.28 ppm (d, $-\text{CH}_2-\text{CH}_3$), 54.28 ppm (s, $\text{O}-\text{CH}_3$), 63.09 ppm (d, $-\text{CH}_2-\text{CH}_3$), 63.27 ppm (d, $-\text{CH}_2-\text{CH}_3$), 113.42 ppm (CHAr), 128.53 ppm (CHAr), 146.62 ppm (CHAr), 159.62 ppm (CHAr); **$^{31}\text{P NMR}$ (400 MHz Bruker, DMSO- d_6 , TMS), δ (ppm):** 23.09 ppm ($\text{C-PO}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$).

According to the UV-Vis data analysis, the molecular absorption spectra of the synthesized diethyl (phenylamino) methyl) phosphonate derivatives are all characterized by two intense bands and a low intensity wide band in the UV region attributed to the transitions $\pi \rightarrow \pi^*$ (203–205 nm), and $n \rightarrow \pi^*$ (232–292 nm) due to a conjugation in an unsaturated system or with a system containing a lone pair of electrons respectively [54]. The spectral shape and the displacements of the absorption bands reveal the effect of the substituent and its position on the molecular structures and also show that these products are transparent in the visible region, Fig. S1. see supplementary materiel.

The structure of the compounds DEPAMP, o-DEPAMP and p-

DEPAMP were confirmed by analytical and spectral data (see supplementary material for details). IR spectra illustrated in Fig. S2, showed intense band in the region of 3193–3445 cm^{-1} of the ν (N–H) stretching vibrations, all the compounds showed absorption bands of the saturation carbon (sp^3) at 2290 cm^{-1} . While the absorption bands at the 1250–1165 cm^{-1} region are due to the P=O groups and absorption bands within the 680–690 cm^{-1} region are attributed to the P–O–C groups. The disappearance of the characteristic carbonyl peaks ν (C = O) in 1700 cm^{-1} of the aldehyde and the imprinting of the primary amine group (NH_2) on all the synthesized compounds, are regarded as positive evidence for the formation of compounds. ^1H , ^{13}C , and ^{31}P NMR spectra were recorded at 300 and 400 MHz. Chemical shifts are referenced to internal standard TMS (^1H NMR), to solvent (MeOD, DMSO- d_6 , ^1H NMR, ^{13}C NMR) and to external standard 85% H_3PO_4 (^{31}P NMR). J values are given in Hz. The analysis of the synthesis compounds were carried out by ^1H NMR, the spectra is present in supplementary material (S3–S5), ^1H NMR spectra showed four principal characteristic types of protons in each product (CH_2 – CH_3 , P–CH, N–H and aromatic). As expected, in the spectrum, the first type is the protons of two new sets of quartet and triplet were observed between $\delta = 1.12$ – 1.17 ppm suggesting the presence of CH_2 – CH_3 . $\delta = 3.5$ – 3.6 ppm of CH_2 – CH_3 and While the second type is a peak located at $\delta = 6.59$ ppm is for the proton of N–H. The third type is the proton of P–CH which was at $\delta = 5$ ppm. The fourth type is the protons of the aromatic rings located between $\delta = 6.5$ – 7.5 ppm. For the proton of the $-\text{OCH}_3$ group in the both compounds **o-DEPAMP** and **p-DEPAMP** was found at $\delta = 3.95$ – 3.32 ppm respectively. The ^{13}C NMR analyses of the all compounds indicate the presence of the new signals of the carbon atoms characteristic of the P–CH groups which appear at 63 ppm, and for P–O– CH_2 – CH_3 it's appear between 16 ppm and 55 ppm and $-\text{OCH}_3$ at 54 ppm. In addition, the C atoms of the aromatic nuclei which was between the region $\delta = 113$ – 130 ppm. Finally, The phosphorus atom was resonated as a single at $\delta = 23.0$ ppm approximately, in the ^{31}P NMR spectrum characterized in all the synthesized compounds. These results, confirm the obtaining of the α -aminophosphonates (**DEPAMP**, **o-DEPAMP** and **p-DEPAMP**) compounds targeted in this study. We compare the analysis spectroscopic ^1H NMR for the **DEPAMP**, **o-DEPAMP** and **p-DEPAMP**, we found the disappearance of the peak OCH_3 for the **DEPAMP**.

3.2. Weight loss measurements

In presence of various concentrations of the studied α -aminophosphonates, the corrosion rate (A_{corr}), the recovery rate (θ) and inhibitor effectiveness η_w (%) were studied by weight loss measurements. The results after 24 h of insertion in 1 mol.L $^{-1}$ HCl solutions in the nonexistence and existence of different concentrations of inhibitors are regrouped in Table 2.

In this case, η_w (%) is calculated by applying the following equation:

$$\eta_w(\%) = \left[\frac{A_{\text{corr}}^\circ - A_{\text{corr}}}{A_{\text{corr}}^\circ} \right] \times 100 \quad (6)$$

where A_{corr}° and A_{corr} are the corrosion rate of carbon steel in the absence and presence of inhibitor molecule.

It is apparent from the data presenting in Table 2 and Fig. 2, that the investigated compounds inhibit the corrosion of carbon steel in 1 mol L $^{-1}$ HCl at all concentrations, the corrosion rate decreases with augmentation additive concentration at 298 K. The corrosion inhibiting effectiveness η_w (%) achieved 98% for p-DEPAMP at 10 $^{-3}$ mol L $^{-1}$. This suggested that this compound is a better

Table 2

Corrosion rate and inhibition effectiveness data determined from weight loss measurements for XC48 carbon steel in 1 mol.L $^{-1}$ HCl solutions in the absence and the presence of various concentrations of the three α -aminophosphonates compounds at room temperature.

Inhibitors	C(mol.L $^{-1}$)	$\Delta W(\text{g})$	$A_{\text{corr}}(\text{g}/\text{cm}^2.\text{h})$	θ	η_w (%)
DEPAMP	Blank	0.7881	0.001394	–	–
	10 $^{-6}$	0.1642	2.9051 10 $^{-4}$	0.7915	79.1595
	10 $^{-5}$	0.1105	1.9550 10 $^{-4}$	0.8597	85.9751
	10 $^{-4}$	0.0581	1.0279 10 $^{-5}$	0.9262	92.6258
	10 $^{-3}$	0.0328	5.8032 10 $^{-5}$	0.9558	95.5837
o-DEPAMP	Blank	0.2655	29.35010 $^{-5}$	–	–
	10 $^{-6}$	0.0799	8.835 10 $^{-5}$	0.6998	69.9896
	10 $^{-5}$	0.0367	4.058 10 $^{-5}$	0.8617	86.1727
	10 $^{-4}$	0.0248	2.742 10 $^{-5}$	0.9065	90.6562
	10 $^{-3}$	0.0105	1.161 10 $^{-5}$	0.9604	96.0439
p-DEPAMP	Blank	0.7881	0.001394	–	–
	10 $^{-6}$	0.3025	5.352 10 $^{-4}$	0.6160	61.6006
	10 $^{-5}$	0.2449	4.332 10 $^{-4}$	0.6891	68.916
	10 $^{-4}$	0.0504	8.917 10 $^{-5}$	0.9360	93.360
	10 $^{-3}$	0.0141	2.4947 10 $^{-5}$	0.9821	98.210

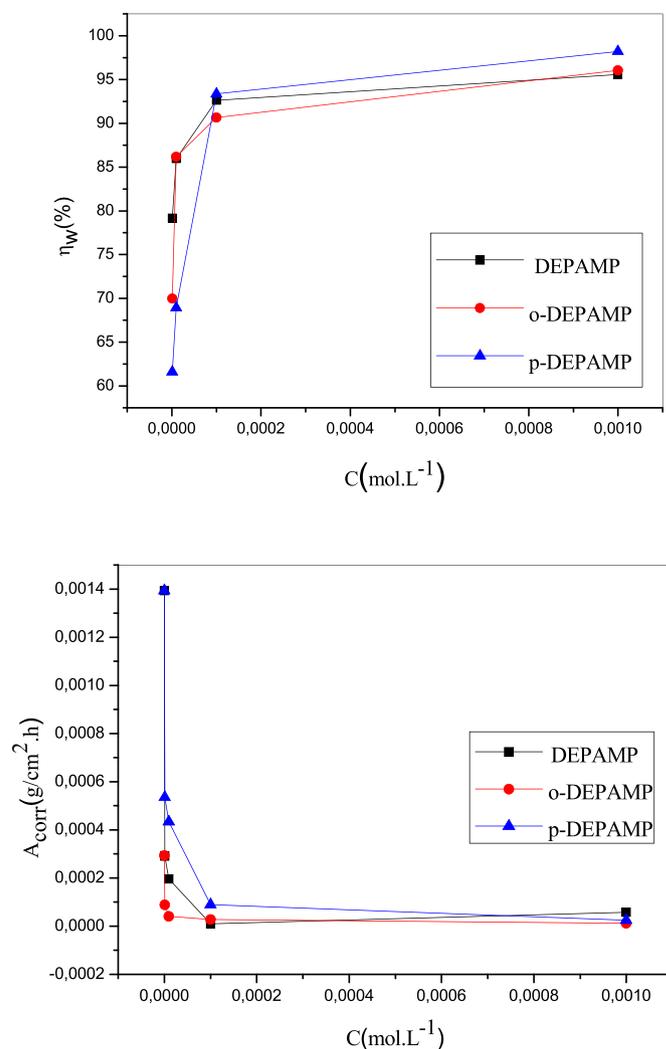


Fig. 2. Graphic presentation of the relationship between the corrosion rate, the inhibition efficiency and the concentration of the studied inhibitors at room temperature.

inhibitor for the carbon steel and the obtained η_w (%) were found to be in the following order: p-DEPAMP > o-DEPAMP > DEPAMP. The difference in their inhibitive action can be explained on the basis of

donor groups $-(\text{OCH}_3)$ and $-(\text{OCH}_2\text{CH}_3)$ present in these molecules structures. This adsorption can be contributed to the donor acceptor bond between the vacant orbitals of the metal surface and electron pair.

3.3. Potentiodynamic polarization curves

The polarization measurements have been carried out to understand the kinetics of anodic and cathodic reactions; it is used to determine the corrosion rate. The polarization plots for carbon steel in $1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ HCl solution of uninhibited and inhibited solution of various concentrations of the inhibitors are presented in Fig. 3.

In order to obtain the information about the kinetics of the

corrosion, some electrochemical parameters as: corrosion potential (E_{corr}), corrosion current density (i_{corr}), anodic and cathodic Tafel slopes (β_a and β_c) were determined. So, the different parameters of this manipulation were regrouped in Table 3.

The corrosion inhibition efficiency η_p (%) and the degree of surface coverage (θ) were calculated using equations (7) and (8) [55,56].

$$\eta_p\% = \frac{i_{\text{corr}}^{\circ} - i_{\text{corr}}}{i_{\text{corr}}^{\circ}} \times 100 \quad (7)$$

$$\theta = \frac{i_{\text{corr}}^{\circ} - i_{\text{corr}}}{i_{\text{corr}}^{\circ}} \quad (8)$$

where i_{corr}° and i_{corr} are the corrosion current density values in absence and presence of inhibitor, respectively.

From the data presented in Fig. 3 and Table 3 and in comparison between the uninhibited and the inhibited solution, it was found that the corrosion potentials (ΔE_{corr}) in the presence of 10^{-6} , 10^{-5} , 10^{-4} , and 10^{-3} mol L^{-1} of inhibitors were: 64.9, -21.2, -21.9, and -18 mV for DEPAMP, -14.5, -74, -74.2, and +37 mV for o-DEPAMP and -71.1, -68.3, -61.3 and -8 mV for p-DEPAMP. According to Riggs [57], if the displacement in E_{corr} on addition of inhibitor is higher than 85 mV with respect to corrosion potential of the blank, the inhibitor can be classified as cathodic or anodic type and if the displacement is less than 85 mV, the inhibitors can be considered as mixed-type, so in our case the studied inhibitors are a mixed type.

Additionally, the cathodic and anodic branches of the polarization curves are shifted to lower current values with a similar degree. This behavior confirms that the synthesized α -aminophosphonates inhibits corrosion by controlling both the anodic and cathodic reactions (mixed-type inhibitor) without changing the anodic dissolution of the metal and the cathodic evolution of hydrogen [37]. Furthermore, with the addition of the inhibitor, it was found that, raising inhibitors concentration reduced i_{corr} and risen $\eta_p(\%)$, significantly at all studied concentrations with the three inhibitors, this can be explained by the adsorption of the α -aminophosphonates on carbon steel interface.

The values of inhibitory efficiency increasing as follows: p-DEPAMP > o-DEPAMP > DEPAMP, so the great inhibition efficiency is attributed to the great surface coverage of the inhibitor molecule which is for p-DEPAMP more than o-DEPAMP and DEPAMP.

On the other hand, these results suggest that, the donor groups $-(\text{OCH}_3)$ including in the structure of the inhibitor o-DEPAMP and p-DEPAMP, can increase the inhibition efficiency [58]. Additionally, this is clearly from the results presented in Table 3, which illustrate the maximum values of the inhibition efficiency is 90% for o-DEPAMP and 91% for p-DEPAMP at 10^{-3} mol L^{-1} , this higher efficiency confirms the adsorption of the inhibitors on the metal with the large surface coverage of the carbon steel with forming a film barrier. This film behavior reduces the reaction area on the corroding metal surface, leading therefore to the reduction of the anodic carbon steel dissolution and to the retardation of the cathodic hydrogen reaction [37,59]. The adsorption of the inhibitor molecules on the electrode surface can be explained by the donor acceptor interaction between π -electrons of donor atoms N and aromatic rings of the inhibitor and the vacant "d" orbitals of iron surface atoms [60]. The results are in close agreement with the ones obtained from weight loss measurements.

3.4. Electrochemical impedance measurements (EIS)

Nyquist plots for carbon steel in $1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ HCl, in the presence of

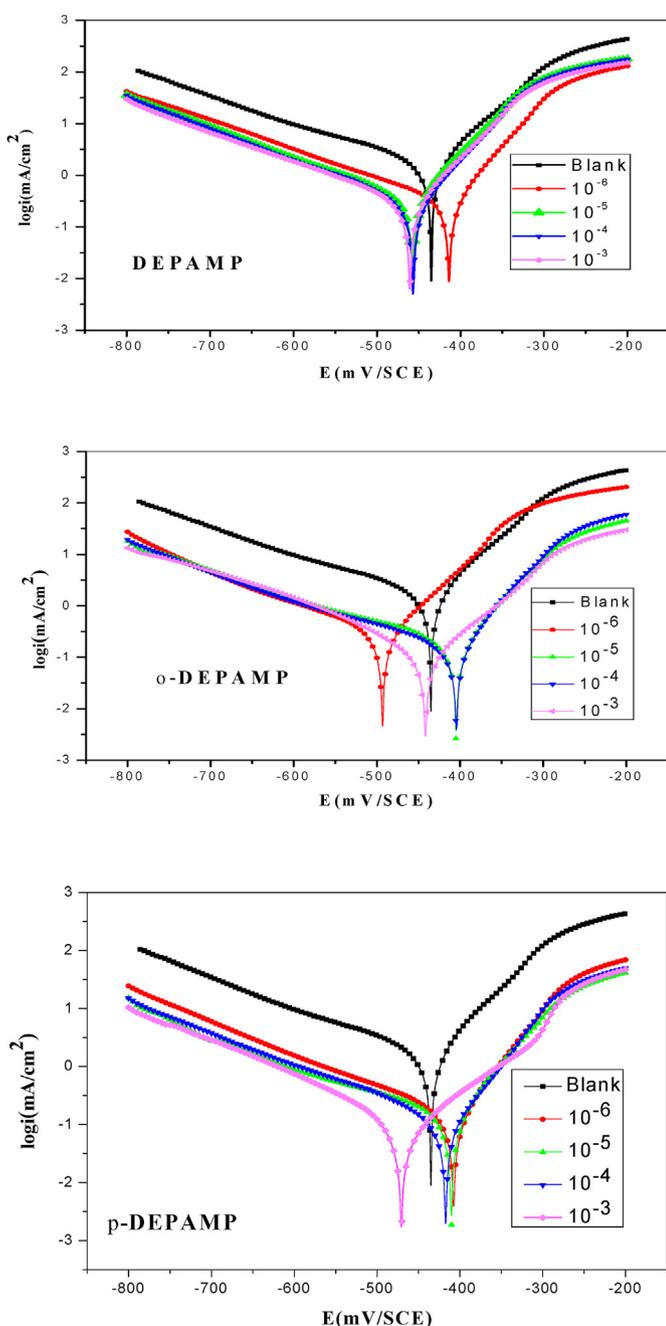


Fig. 3. Potentiodynamic polarization curves of the XC48 carbon steel established in $1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ HCl media at different inhibitors concentration and at 298 K.

Table 3

Polarization parameter values for the corrosion of carbon steel in 1 mol L⁻¹ hydrochloric acid solution in the absence and the presence of various concentrations of the investigated inhibitors at room temperature.

Inhibitors	C _{inh} (mol.L ⁻¹)	i _{corr} (mA/cm ²)	-E _{corr} (mV/SCE)	-βc (mVdec ⁻¹)	βa (mVdec ⁻¹)	θ	η _p %
DEPAMP	Blank	1.1143	478.6	59.9	125.5	–	–
	10 ⁻⁶	0.3026	413.7	180.5	58.6	0.72	72.84
	10 ⁻⁵	0.2375	457.4	116.8	52.3	0.78	78.68
	10 ⁻⁴	0.2170	456.7	122.6	59.3	0.80	80.52
	10 ⁻³	0.1995	460.6	110.2	57.6	0.89	89.27
o-DEPAMP	10 ⁻⁶	0.2945	493.1	178.5	79.8	0.73	73.57
	10 ⁻⁵	0.1841	404.6	205.7	63.5	0.83	83.47
	10 ⁻⁴	0.1489	404.4	196.9	57.2	0.86	86.63
	10 ⁻³	0.1033	441.6	127.3	89.1	0.90	90.72
	10 ⁻²	0.1405	407.5	64.8	165.4	0.87	87.39
p-DEPAMP	10 ⁻⁶	0.1281	410.3	63.8	185.8	0.88	88.50
	10 ⁻⁵	0.1030	417.3	68.2	154.0	0.90	90.75
	10 ⁻⁴	0.1030	417.3	68.2	154.0	0.90	90.75
	10 ⁻³	0.0948	470.6	124.6	138.8	0.91	91.53
	10 ⁻²	0.0948	470.6	124.6	138.8	0.91	91.53

different concentrations of DEPAMP, o-DEPAMP and p-DEPAMP, which are performed over a frequency range from 100 kHz to 10 Hz and are exhibited in Fig. 4.

We can observe in Fig. 4, that the impedance response plots of carbon steel has significantly changed after the addition of the α-aminophosphonates in 1 mol L⁻¹ HCl, and the impedance of the inhibited system increased with inhibitors concentrations. Furthermore, the highest inhibitor concentration of all inhibitors (10⁻³ mol L⁻¹) gives rise to much larger semicircle diameter than other for lower concentrations of the inhibitors, Fig. 4.

The general form of the diagrams is analogous for all specimens, which indicates that, there is no change in the corrosion mechanism of XC48 carbon steel in 1 mol L⁻¹ HCl solution.

Nyquist diagrams in Fig. 4 are depressed into the real axis and not perfect semi-circles as a result of the roughness and other inhomogeneities of the metal surface [61]. Maybe associated to the augmentation of surface coverage of inhibitive compounds on carbon steel surface.

The parameters founded from the Nyquist curves, are included as charge transfer resistance R_t (Ω.cm²), double layer capacitance C_{dl} (μF.cm²), solution resistance R_s (Ω.cm²) and inhibitor efficiency values η_{EIS} (%) are summarized in Table 4. The inhibition efficiency η_{EIS} (%) was calculated by the charge transfer resistance values obtained from impedance measurements as follows:

$$\eta_{EIS}(\%) = \frac{R_{ct(inh)} - R_{ct}}{R_{ct(inh)}} \times 100 \quad (9)$$

The high efficiency of the studied inhibitors, may be due the presence of heteroatom's in the structures of the inhibitors such as the aminophosphonic ester group -(O=P-(OC₂H₅)₂), and the -(OCH₃) donor and N, which can increase the back donation of the inhibitors, consequently the inhibition performance [36].

All the results of the electrochemical manipulation as the Tafel curves, impedance diagrams and weight loss are in accordance.

3.5. Adsorption isotherm

The augmentation of the inhibition efficiency with the concentration of the inhibitor with the organic compounds can be explained by the adsorption of the inhibitor on the surface of the metal, this phenomenon can be explained by the interaction between the metal and the inhibitor. However the study of Lorenz and Mansfield [62] indicates that there are two types of adsorption: chemisorption and physisorption. In general, the adsorption isotherms can provide additional information on the properties of the tested compounds. In order to obtain the adsorption isotherm, the degree of surface coverage of the inhibitors must be calculated.

In this study, we have tested a variety of adsorption isotherms including Langmuir, Frumkin, and Temkin isotherms, given by equations (10)–(12), to fit the results obtained from Tafel plots.

The Langmuir isotherm gives the best description for the adsorption of the three α-aminophosphonates inhibitors.

$$\frac{\theta}{1 - \theta} = K_{ads}C \quad (\text{Langmuir isotherm}) \quad (10)$$

$$\left(\frac{\theta}{1 - \theta}\right) \exp(2a\theta) = K_{ads}C \quad (\text{Frumkin isotherm}) \quad (11)$$

$$\exp(-2a\theta) = K_{ads}C \quad (\text{Temkin isotherm}) \quad (12)$$

where θ, the degree of the coverage, C is the molar concentration of the compounds, K_{ads} is the equilibrium constant of adsorption process of corrosion inhibitor and (a) is the molecular interaction parameter.

The plots of (C_{inh}/θ) with θ, represented by equation (13), revealed straight lines; Fig. 5(a) with correlation coefficient (R²) values close to 0.9982, 0.99989 and 1 for DEPAMP, o-DEPAMP and p-DEPAMP, respectively.

As we can observe with nearly unit slope and the best fits are obtained with the Langmuir adsorption isotherm.

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

where C_{inh} is the inhibitor concentration, K_{ads} is the equilibrium constant of the adsorption process and θ is the degree of coverage by inhibitor.

From Fig. 5(a), we use the value of the intercepts, to calculate the constant of adsorption K_{ads} and the results are regrouped in Table 5.

These values were used to calculate standard Gibbs free energy of adsorption (ΔG°_{ads}) according to equation (14) [63]:

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

where R is the universal gas constant (8.314 J/mol.K), T is the thermodynamic temperature in K°, and the value 55.5 is the molar concentration of water in the solution given in mole. L⁻¹. The energy values were assembled in Table 5. These values were used to calculate standard Gibbs free energy of adsorption (ΔG°_{ads}) according to the equation.

As we can observe from Table 5 that the values of K_{ads} are larger and higher, this means the highest interaction between the surface of the carbon steel and the α-aminophosphonates compounds. The higher value obtained is for the inhibitor p-DEPAMP, this means

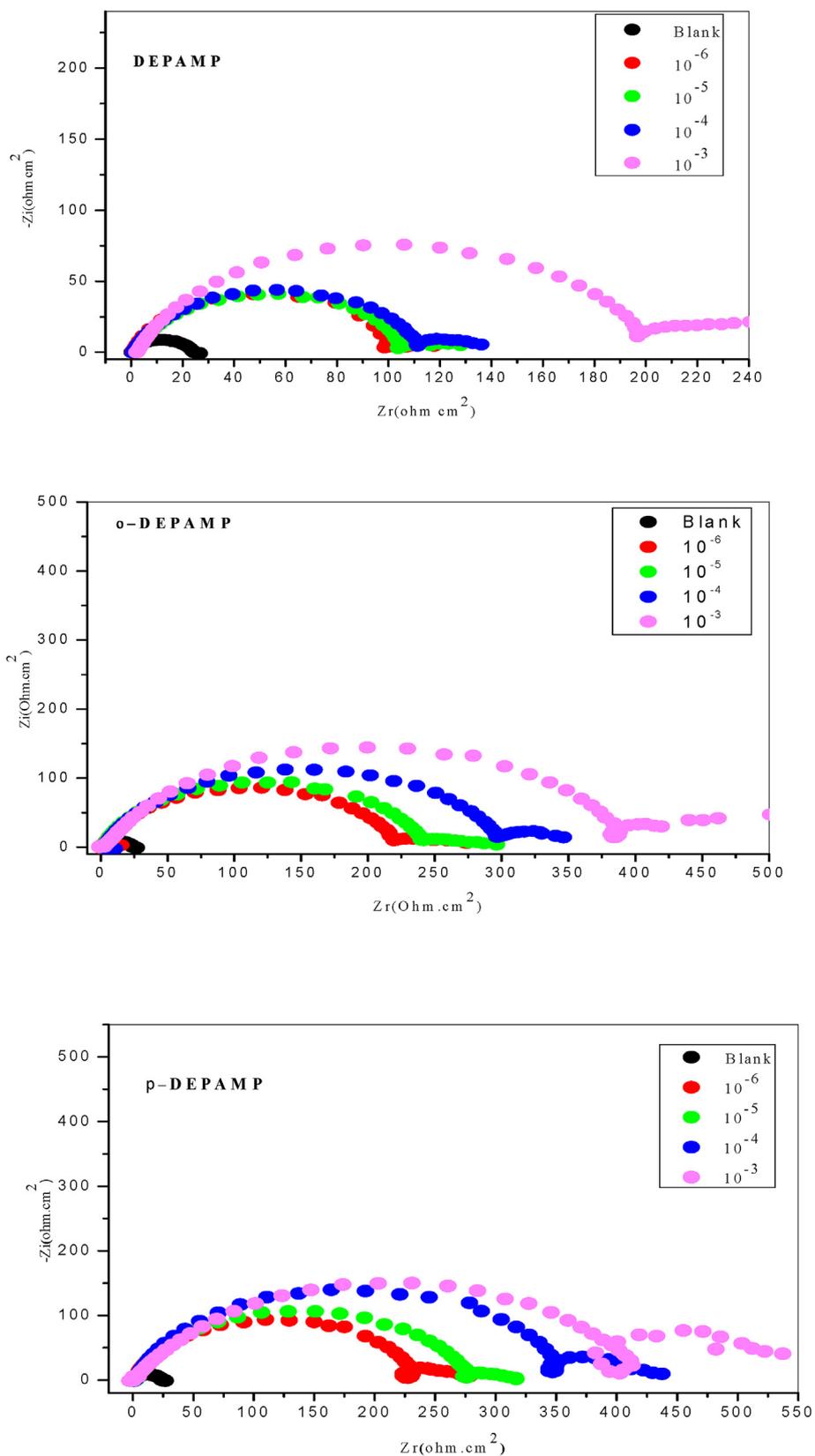


Fig. 4. Nyquist plots of carbon steel in 1 mol L⁻¹ HCl in the absence and the presence of the Diethyl(phenyl(phenylamino)methyl)phosphonate, Diethyl(((2-methoxyphenyl)amino)(phenyl)methyl)phosphonate and Diethyl(((4-methoxyphenyl)amino)(phenyl)methyl) phosphonate.

Table 4

Impedance parameter values obtained from the EIS curves for the corrosion of carbon steel in 1 mol L⁻¹ hydrochloric acid solution in the absence and the presence of various concentrations of the investigated inhibitors at room temperature.

Inhibitors	C _{inh} (mol.L ⁻¹)	R _t (Ω.cm ²)	R _s (Ω.cm ²)	C _{dl} (μF.cm ²)	θ	η _{EIS} (%)
DEPAMP	Blank	23.85	0.303	840.0	–	–
	10 ⁻⁶	101.3	0.696	840.0	0.764	76.45
	10 ⁻⁵	105.2	1.043	157	0.773	77.32
	10 ⁻⁴	112.2	0.892	238.9	0.787	78.74
	10 ⁻³	199.5	2.385	178.6	0.880	88.04
o-DEPAMP	10 ⁻⁶	220.8	2.643	90.82	0.891	89.19
	10 ⁻⁵	241.7	2.276	82.95	0.901	90.13
	10 ⁻⁴	300.8	3.044	66.66	0.920	92.07
	10 ⁻³	394.2	3.078	50.86	0.939	93.94
	10 ⁻⁶	233.5	1.427	68.14	0.897	89.78
p-DEPAMP	10 ⁻⁵	277	1.936	57.44	0.913	91.38
	10 ⁻⁴	295.4	1.912	53.86	0.919	91.92
	10 ⁻³	419.1	2.563	30.37	0.943	94.30

that this molecules are more efficiency adsorption and therefore better inhibition efficiently or this perhaps refers to the presence of more donor groups in the structure [-(OCH₃), 2(-(OC₂H₅))].

The calculated values of ΔG^o_{ads} for DEPAMP, o-DEPAMP and p-DEPAMP are:

–40.2790 kJ/mol, –42.4430 kJ/mol and –45.8139 kJ/mol, respectively. The negative sign of ΔG^o_{ads} confirms the spontaneity adsorption process on the carbon steel surface highly stable [64]. In the other hand the short difference of ΔG^o_{ads} values show that the o-DEPAMP and p-DEPAMP are analogous inhibitors in 1mol.L⁻¹ HCl. Additionally, it is reported that the absolute values of ΔG^o_{ads} about of –20 kJ/mol or less indicate the interactions between the charged molecules and charge metal, implying physisorption [65,66]. The ΔG^o_{ads} adjacent or greater imply chemisorptions between the inhibitor and the iron metal in the form of the coordinate bonds. However, in our study, the three inhibitors present the values of ΔG^o_{ads} from –40 kJ/mol, this explaining that this molecules adsorbed on the metal surface with an association of a chemical adsorption. Generally, the value of ΔG^o_{ads} depends on the size of the molecules and the number of electron donating groups they bear. The efficiency of an organic compound as corrosion inhibitor depends on the structure of the inhibitor itself, the molecule size and projected area of the inhibitor on the metallic surface [67].

3.6. Morphology surface analysis

The surface morphology of carbon steel XC48 was elaborated with Atomic Force Microscopy, the surface was observed after 24 h of immersion in 1 mol.L⁻¹HCl at the 298 K. The images of the polished carbon steel (Fig. 6 a), carbon steel in a 1 mol.L⁻¹HCl solution uninhibited (Fig. 6 b) and inhibited carbon steel specimen are given in Fig. 6 c-e.

It is clearly seen from Fig. 6 that the carbon steel sample shows a rough surface due to acid corrosion. However, the presence of DEPAMP, o-DEPAMP and p-DEPAMP retarded the corrosion and the surface of the inhibited specimen gets smoothed as shown in Fig. 6 (b) in 1mol.L⁻¹HCl.

The averages roughness of XC48 carbon steel sample before and after immersion in 1mol.L⁻¹ HCl solution without inhibitor illustrated in Table 6, were found as 37.837 and 127.032 nm. However, the averages roughness of DEPAMP, o-DEPAMP and p-DEPAMP are 107.089 nm, 89.584 nm and 84.233 nm, respectively.

The lower value of the roughness in the presence of p-DEPAMP (Fig. 6 (c)) was compared to the roughness observed after immersion of the sample in the aggressive solution without inhibitor, which leads to the conclusion that the p-DEPAMP is the inhibitor that further reduces the rate of corrosion and is more resistant to

deterioration of the iron surface. This is apparently due to the formation of a protective film adsorbed on the surface of the carbon steel.

3.7. Quantum studies

In general, the quantum chemical methods have originally proved to be used in the determination of geometry optimization structure and the reactive centers [68]. Several researches note that the inhibition effect mostly depends of the electronic density of donor atoms, steric effects and orbital character of donating electrons, and others [69,70]. For this reason Density Functional Theory (DFT) was used in order to clarify the correlation between the molecule structure of the studied α-aminophosphonates and their inhibition effect.

The compounds structures were optimized, and the HOMO, LUMO orbitals of the DEPAMP, o-DEPAMP and p-DEPAMP are illustrate in Fig. 7, and all the calculations were carried out with the help of complete geometry optimization, these orbitals, also called the frontier orbitals, help to know in which way the molecule interacts with other species.

Based on the results shown Fig. 7 that the orbital density distributions on LUMO of these three aminophosphonates are similar to each other in the form, but its differ in the colors of HOMO and LUMO, although the HOMO is mainly localized in the area of the benzene ring (ring1) as well as on the N–H group for all α-aminophosphonates molecules, inversely to the LUMO, which are localized in the second aromatic (ring 2). Moreover a small distribution can be seen in the oxygen atom of –(P=O) for HOMO and LUMO, this suggesting the principal adsorption centers of these compounds.

Consequently, more adsorption centers can cause flat direction on the surface of iron. So the variation of the adsorption centers can be an argument for the higher degree of surface coverage and inhibition efficiencies can be seen [71]. According to the frontier molecular orbital theory, the formation of a transition state is due to an interaction between the highest occupied molecular orbital (HOMO) and the lowest unoccupied molecular orbital (LUMO) of reactants [72]. The energy of the HOMO is directly related to the ionization potential and the energy of the LUMO is directly related to the electron affinity.

E_{HOMO} is frequently correlated with the electron donating ability of the molecule. High values of E_{HOMO} are likely to indicate a tendency of the molecule to donate electrons to appropriate acceptor molecules with low-energy, empty molecular orbitals. E_{LUMO} indicates the ability of accepting electrons to molecule. This energy is the capability of molecule to donate electron to an acceptor with

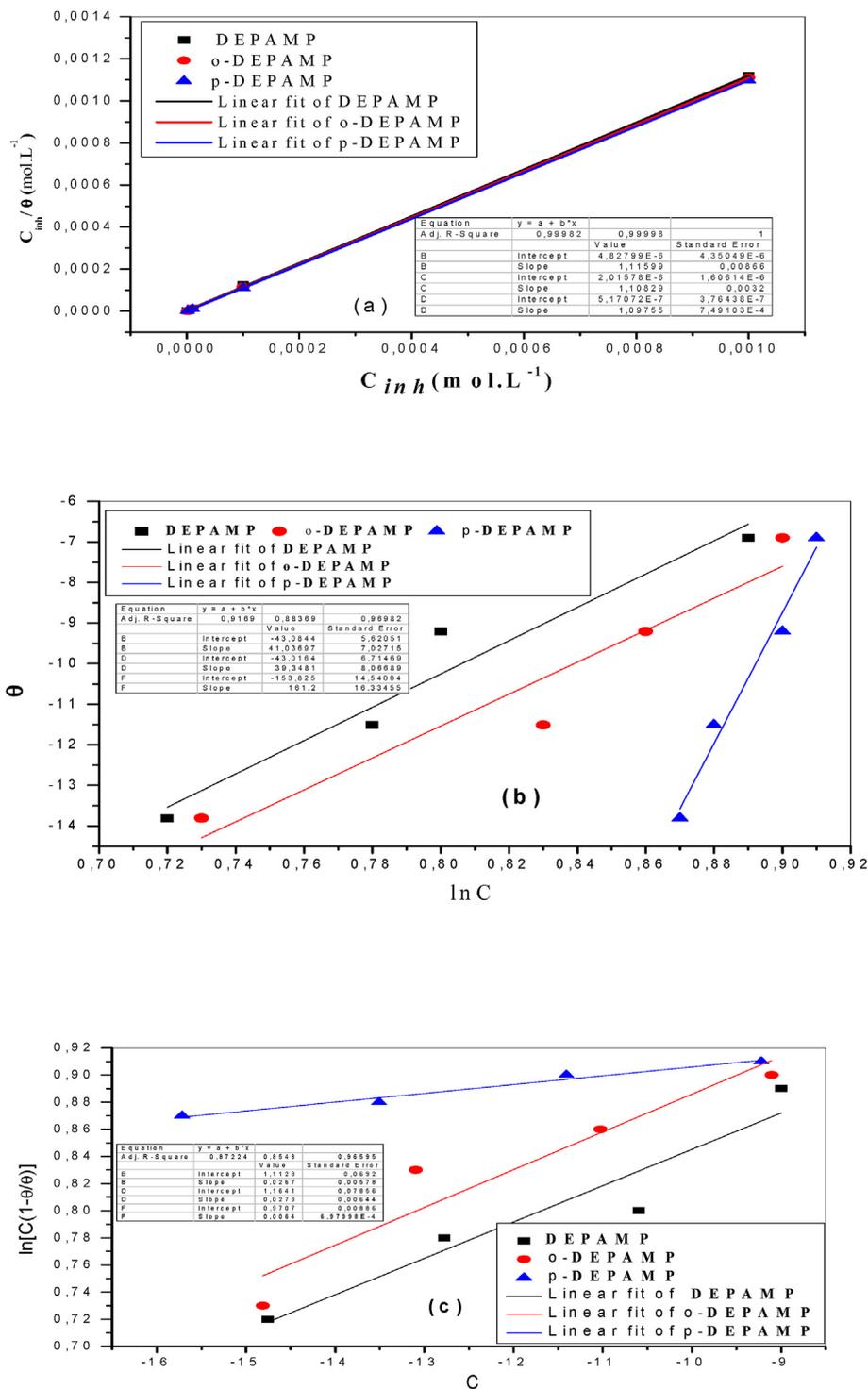


Fig. 5. Isotherm curves for XC48 carbon steel in aggressive solution containing different concentrations of DEPAMP, o-DEPAMP and p-DEPAMP.

Table 5
Thermodynamic parameters for the adsorption isotherm of the studied inhibitors on XC48 steel surface in aggressive solution room temperature.

Inhibitors	Intercepts	Slopes	$K_{ads}(M^{-1})$	R^2	ΔG^0_{ads} (KJ/mol)
DEPAMP	$4.82799 \cdot 10^{-6}$	1.11599	$2.07 \cdot 10^5$	0.99982	-40.27
o-DEPAMP	$2.01578 \cdot 10^{-6}$	1.10829	$4.96 \cdot 10^5$	0.99989	-42.44
p-DEPAMP	$5.17072 \cdot 10^{-7}$	1.09755	$1.93 \cdot 10^6$	1.00000	-45.81

low energy. The facilitate adsorption means higher inhibition efficiency, it is due to the rising in values of this energy (E_{LUMO}) [73,74].

The difference between HOMO and LUMO orbital is called as energy gap ΔE . This energy gap between LUMO and HOMO indicates that the smaller energy gap results in a high corrosion inhibition implying soft-soft interaction. It is well established in the literature that the higher the HOMO energy of the inhibitor, the greater the tendency of offering electrons to unoccupied d orbital of the metal, and the higher the corrosion inhibition efficiency.

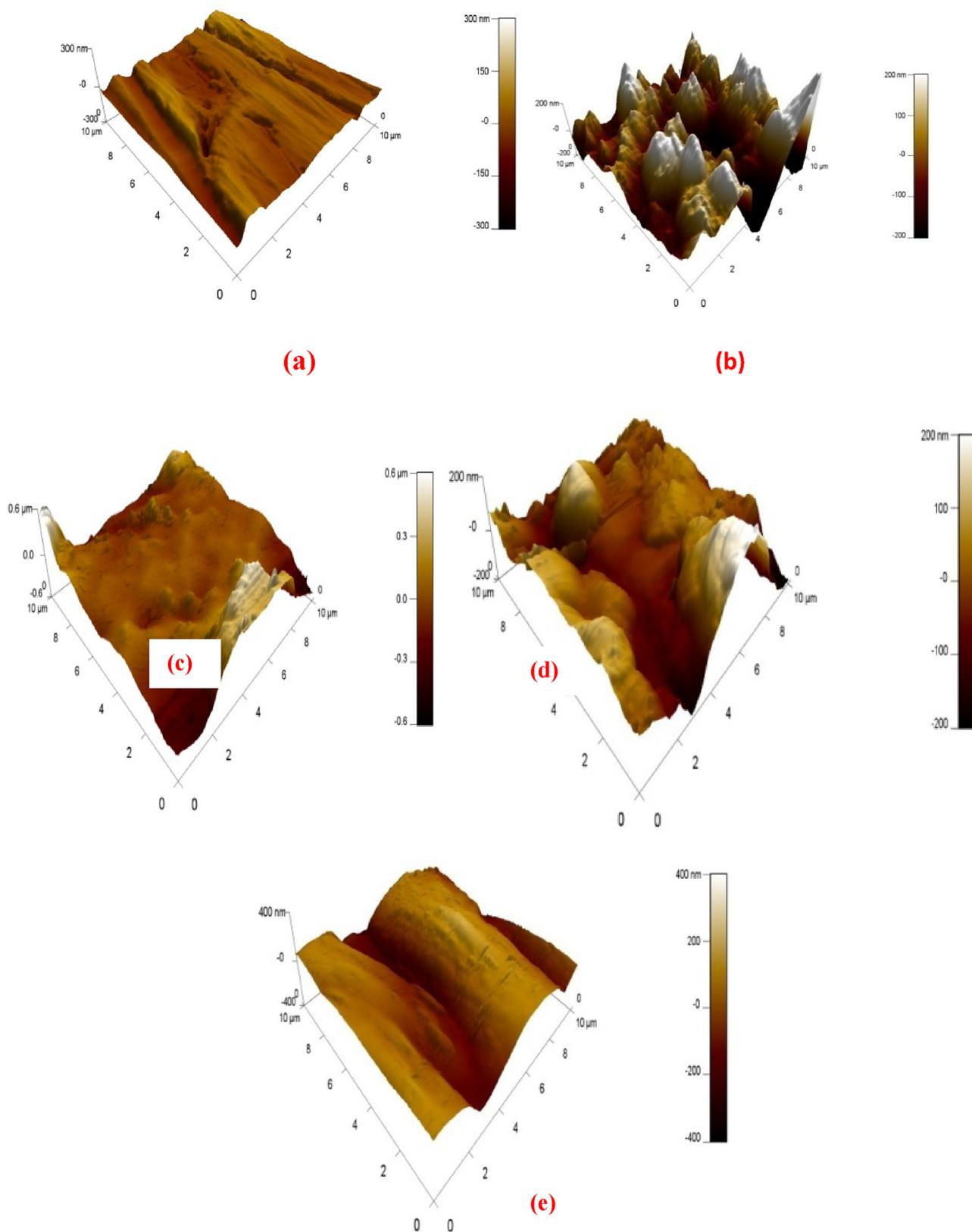


Fig. 6. AFM micrographs of carbon steel surface (a) polished carbon steel (b) carbon steel in 1 mol L^{-1} HCl solution (c) with $10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ of DEPAMP (d) with $10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$.

Table 6
The roughness values determined by the analysis of the surfaces of carbon steel samples made by AFM in a solution of hydrochloric acid in the absence and in the presence of the studied inhibitors.

AFM data	Polished Carbon steel	Blank 1 mol L ⁻¹	10 ⁻³ mol L ⁻¹ DEPAMP	10 ⁻³ mol L ⁻¹ o-DEPAMP	10 ⁻³ mol L ⁻¹ p-DEPAMP
Roughness (nm)	37.83	127.03	107.08	89.58	84.23

The different calculated parameters such as the energies of the highest occupied and lowest unoccupied molecular orbitals (E_{HOMO} and E_{LUMO}), HOMO-LUMO energy difference (ΔE_{gap}), softness (σ), electrophilicity (ω), chemical hardness (η), electronic chemical potential (P_i) and dipole moment (μ), were listed in Table 7. A correlations between the dipole moment, energy gap, E_{HOMO} and the inhibitory efficiencies were determined and the result is present in Fig. 8.

According to Fig. 8 and Table 7 we observe that the found fundamental values of E_{HOMO} are: 5.741eV, -5.607eV and -5.2727eV for DEPAMP, o-DEPAMP and p-DEPAMP respectively, the E_{HOMO} increase with increasing of the inhibition efficiency in absolute values and the highest value of -5.741 eV attributed to the best inhibitor p-DEPAMP, while E_{LUMO} energy decreases with increase of η % and the low value of E_{LUMO} is assigned to high inhibition efficiency [75], to defined the polarity of molecule we can use the dipole moment (μ). This parameter is defined by measuring the polarity of a polar covalent bond. It is the product of the charge on the atoms and also the distance between two bonded atoms. For a complete molecule, the molecular dipole moment may be approximately the sum of the individual dipolar bonding moments [76]. In addition, the high dipole moment increases the efficiency of the inhibition to reach a high value due to the increase in dipole-dipole interactions between the inhibitors and the metal surface [77,78]. The dipole moment for the molecules: DEPAMP, o-DEPAMP and p-DEPAMP is 4.0994 D, 4.3467 D and 4.3928 D respectively, this indicates that the highest value of μ is refers to the best inhibitor p-DEPAMP.

Another parameter is the HOMO-LUMO energy difference (ΔE_{gap}), it is also a vital factor in determining the reactivity trends of organic inhibitor molecules. The reactivity of the molecules increases as ΔE decreases, because the energy is needed to take away an electron from the HOMO molecular orbital it can be less. Thus, the smaller the HOMO-LUMO energy difference (ΔE_{gap}) the more polarizable can it be and better be the transport of electrons. From Table 7, it is seen that ΔE values for all three inhibitors are in expected order i.e.: DEPAMP < o-DEPAMP < p-DEPAMP. Therefore, the high inhibition efficiency of a molecule can be attributed to the high value of dipole moment and low value of ΔE . The results of the high dipole moment and the low energy gap indicate that electron transfer from p-DEPAMP to the surface takes place during adsorption to the metal surface. Global softness (σ) is also another important issue (reciprocal of hardness, $1/\eta$) in the adsorption of inhibitor molecule on the iron surface. It can be seen (vide Table 7) that the calculated values of softness follow the order, in decreasing which once again confirms that the inhibition efficiency is in the expected order: p-DEPAMP > o-DEPAMP > DEPAMP. The global hardness is an indication of the resistance towards the deformation or polarization of the electron cloud of the atoms, ions or molecules under small perturbation of the chemical reaction. A hard molecule has a large energy gap and a soft molecule has a small energy gap [79]. Usually, a high inhibition efficiency for inhibitor is favored by a low value of global hardness and a high value of global softness [80]. In our study, it's clear from Table 7 that the low hardness value (0.04339 eV) and the high value of the global softness (23.047 eV), reflect the high inhibition efficiency of the synthesized inhibitor. We observed from Table 7, that p-DEPAMP has the smallest HOMO-LUMO energy difference (ΔE_{gap}) value, this explaining its higher

inhibition efficiency in comparison with DEPAMP and o-DEPAMP. Furthermore, HOMO-LUMO energy difference (ΔE_{gap}) relates to the softness and hardness of a molecule, both parameters are important properties of the molecule indicating its stability and reactivity. A hard molecule has a large energy gap and a soft molecule is associated with a small energy gap [79]. In literature, the inhibition efficiency increases with increasing softness and decreases on increasing the hardness of the inhibitor molecules [81,82].

The comparison between the experimental inhibition efficiency and the quantum chemical parameters led us to observe that the higher inhibitive property of p-DEPAMP is explained by some chelating mechanism that can occur by electron donation from the p-DEPAMP molecule to the iron surface. The electron pair of Nitrogen and Oxygen in p-DEPAMP may transfer electron to the vacant "d" orbitals of iron to form iron complex, improving therefore the corrosion resistance of carbon steel in 1mol.L⁻¹ HCl medium.

The obtained values of ΔN for DEPAMP, o-DEPAMP and p-DEPAMP are less than 3.6, according to Lukovits et al., this means that the efficiency of inhibition increases with increasing electron donating ability of the inhibitor at the metal surface [83].

The Molecular electrostatic potential (MEP) is a useful feature to study the reactivity, given that an approaching electrophile will be attracted to negative regions (where the electron distribution effect is dominant). The resulting surface simultaneously displays molecular size, shape and electrostatic potential value. The maximum negative region, which is the preferred site for electrophilic attack indicated as a red color and the maximum positive region which is the preferred site for nucleophilic attack is indicated as blue color. The different values of the electrostatic potential at the surface are shown by different colors and potential increases in the order: Red < Orange < Yellow < Green < Blue.

As seen from the MEP shown in Fig. 7, the region having the negative potential (deepest red colored area) are all over oxygen and phosphorus atoms, while the region having the most positive potential (deepest light blue colored area) are all over hydrogen atoms. The color code of these maps is in the range between -6.192 10⁻² a. u. (deepest red) to 6.192 10⁻² a. u. (deepest blue) for DEPAMP, -6.525 10⁻² a. u. to 6.525 10⁻² a. u. for o-DEPAMP and for p-DEPAMP is -6.339 10⁻² a. u. to 6.339 10⁻² a. u.

3.8. Molecular dynamics simulations (MDS)

Molecular dynamics simulations (MDS) were carried with a view to comprehend the inhibition phenomenon over metallic surface and to find the low energy adsorption sites on the ion surface so found the preferential adsorption of α -amino-phosphonates. This technique has become popular towards filling the preferential adsorption sites on the metal surfaces [84].

The adsorption equilibrium configurations of the best inhibitor, the p-DEPAMP on the surface Fe (110) with and without solvent, results of this type of simulation are presented in Fig. 9. We find that the adsorption of the inhibitors on the surface of Fe (110) is in parallel mode in gas phase and close to the parallel in aqueous phase.

The calculated energy obtained by MDS involving the total energy, the adsorption energy, the rigid energy and the deformation are grouped in Table 8.

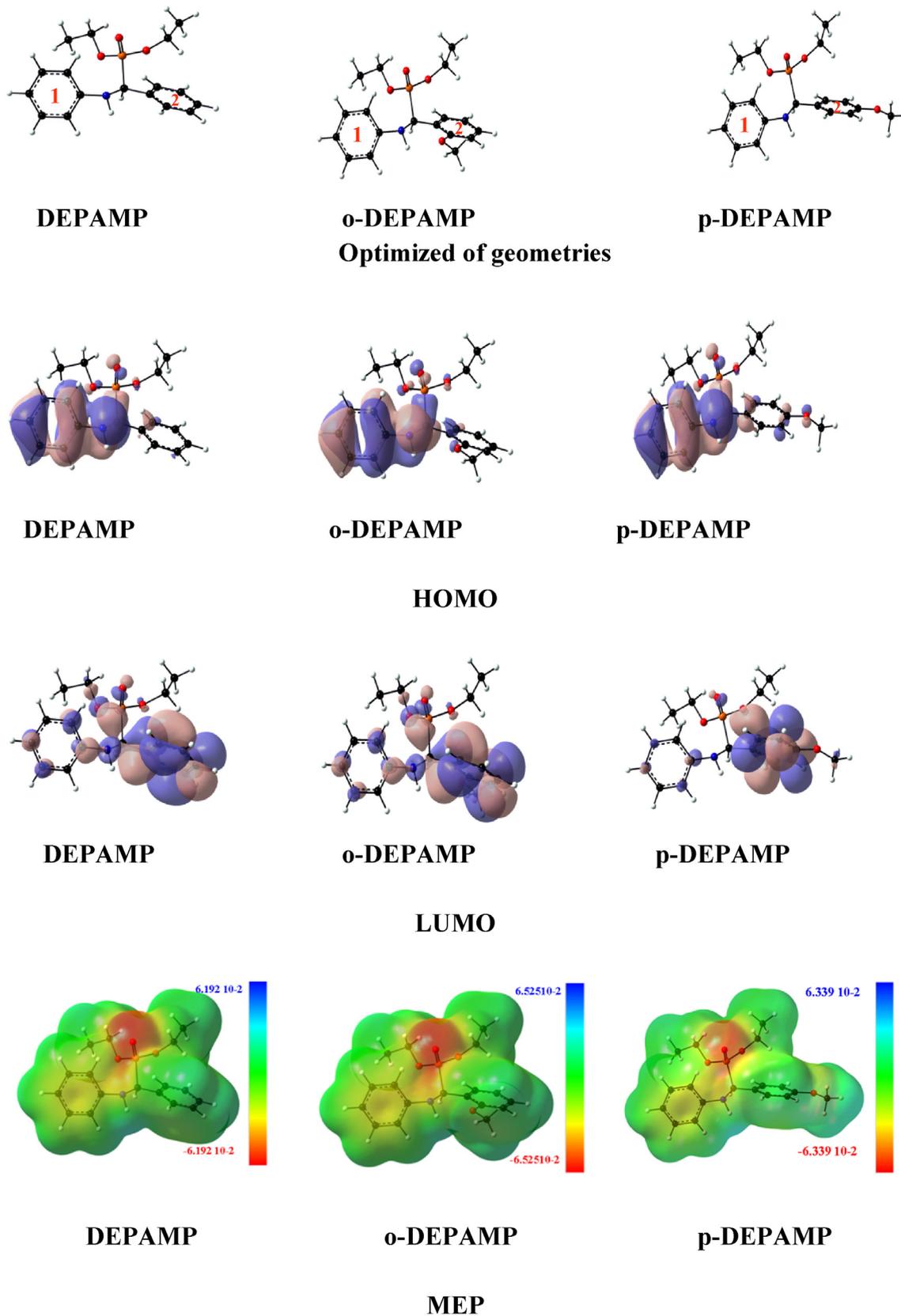


Fig. 7. Gas phase optimized molecular structures, molecular orbitals density distributions, and the MEP maps of the DEPAMP, o-DEPAMP and p-DEPAMP.

Table 7
Calculated parameters for inhibitors studied using DFT quantum chemical methods.

	DEPAMP	o-DEPAMP	p-DEPAMP
Total energy (eV)	-34884.99	-38014.30	-38014.30
E_{LUMO} (eV)	-0.35	-0.32	-0.16
E_{HOMO} (eV)	-5.74	-5.60	-5.27
$\Delta E_{gap} = E_{LUMO} - E_{HOMO}$ (eV)	5.38	5.28	5.10
Dipole moment μ (Debye)	4.09	4.34	4.39
Ionization Potential (I), $I = -E_{HOMO}$ (eV)	5.74	5.60	5.27
Electron affinity (A), $A = -E_{LUMO}$ (eV)	0.35	0.32	0.16
Global Hardness (η) (eV)	2.69	2.64	2.55
Global Softness (σ)	0.37	0.37	0.39
Electrophilicity (ω)	1.72	0.41	1.44
Electronegativity (χ) (eV)	3.04	2.96	2.71
portion of electrons transported (ΔN)	0.73	0.76	0.83
Pi	-3.04	-2.96	-2.71

The adsorption energy consists of the rigid energy, the energy necessary for the adsorbent to adsorb onto the metal, the deformation energy and the energy issued when the adsorbent is relaxed onto the surface [85]. The calculated adsorption energies values of the adsorption systems at 298 K in gas phase and in aqueous phase are given in Table 8. According to Table 8, the inhibitor p-DEPAMP presents the maximum adsorption energy in negative value, this explain their highest inhibition efficiency. The sum of the both rigid and deformation energies represents the adsorption energy of the adsorbent molecules, corresponding to the energy given (or needed) for the adsorbent to adsorb on the substrate.

In the last column of Table 8, we find the report (dEads/dNi)

which represents the energy of the substrate-adsorbent configurations, where one of the adsorbent components has been removed. Thus, the compounds adsorb onto the Fe surface forming stable layers thus inhibiting the carbon steel from corrosion. As is clear in Table 8, whether in gas phase or aqueous phase, the adsorption energies of the studied molecules is given in the following order: DEPAMP < o-DEPAMP < p-DEPAMP [86]. The adsorption densities of all inhibitors on the Fe (110) substrate in gas phase are graphically represented in Fig. 9(d). All inhibitors have the ability to be adsorbed on the surface of Fe (110) with high adsorption energy (Table 8) to form a stable organic adsorption layers that can be considered as protective barriers of iron against the corrosion. We also note that the inhibitor p-DEPAMP has the highest binding energy at the Fe surface area.

The results of the theoretical calculations converge perfectly with the experimental results found by the different techniques.

4. Brief comparison between the inhibitory powers of different compounds

The comparison of the inhibitory efficacy of different families of compounds such as Schiff bases and organophosphorus compounds on carbon steel XC48 in 1 M HCl medium, shows that the compounds DEPAMP, o-DEPAMP and p-DEPAMP developed and studied in this work have an inhibition that reaches more than 94%, and that they are clearly more effective than the other inhibitors. Table S1.

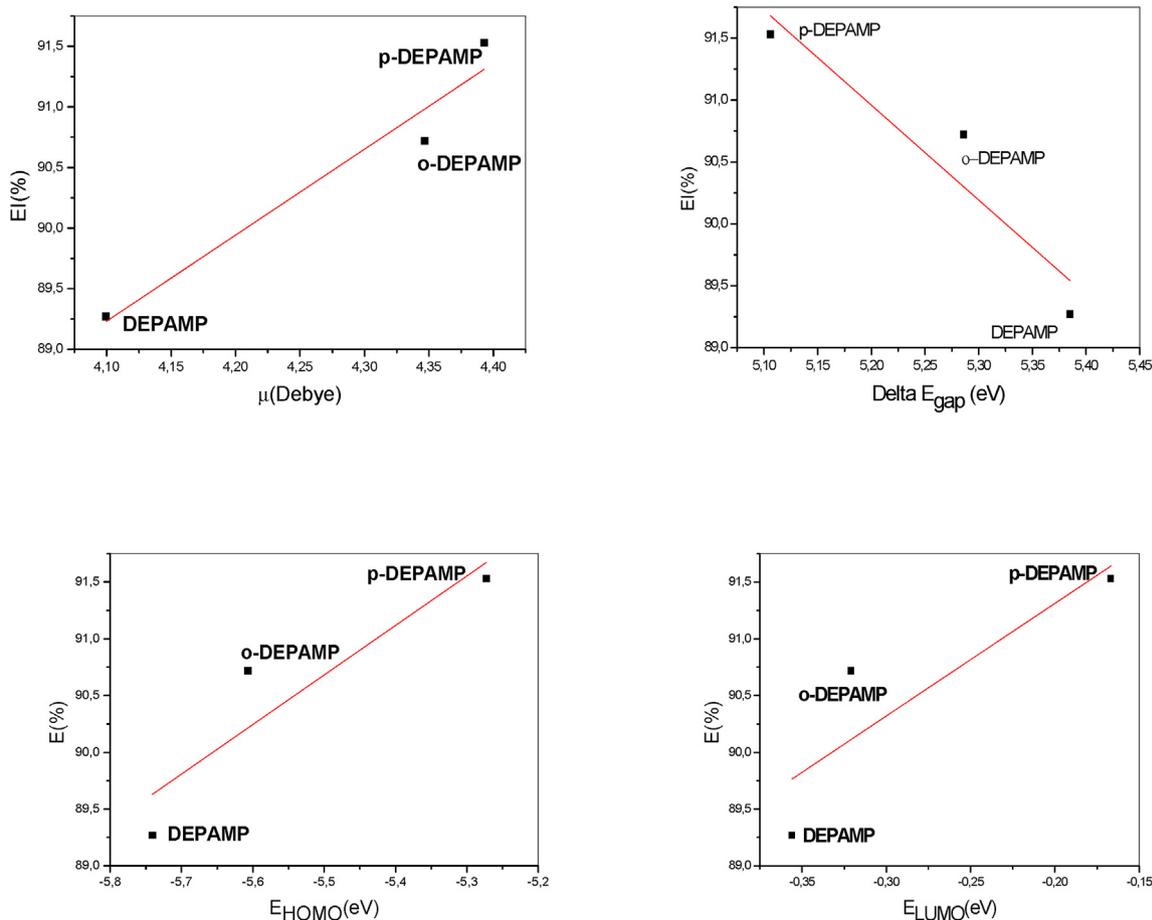


Fig. 8. The relationship between the Gaussian and inhibitions efficiencies parameters. of the studied α -aminophosphonates inhibitors.

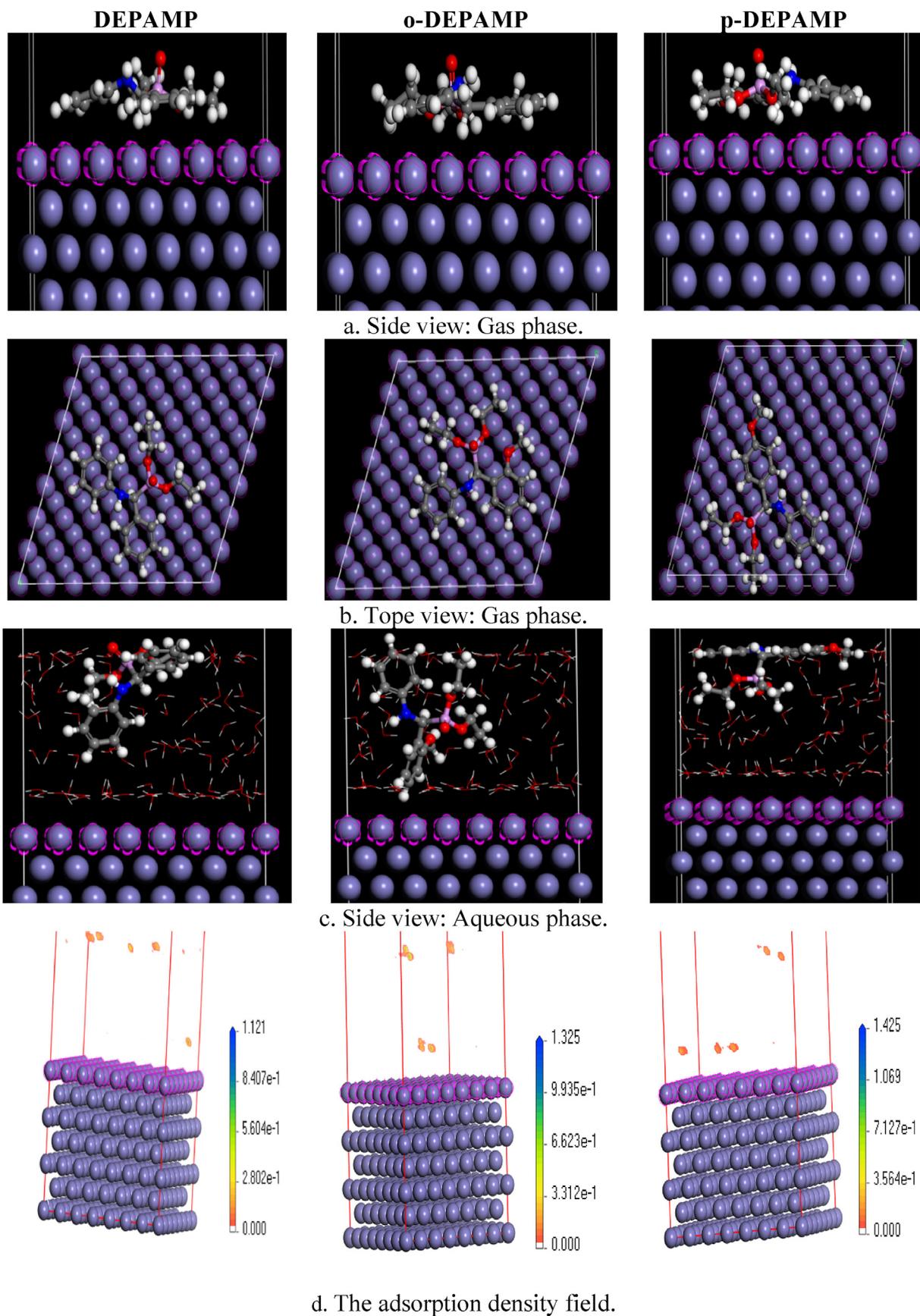


Fig. 9. Equilibrium adsorption configuration of inhibitors in (a, b): Gas phase, (c): Aqueous phase (d) the adsorption density field of α -aminophosphonates molecules on the Fe (1 1 0) substrate.

Table 8
Outputs and descriptors calculated by MDS for the molecules DEPAMP, o-DEPAMP and p-DEPAMP on the Fe (110) (in KJ mol⁻¹). G: gas phase, A: aqueous phase.

Inhibitors	phase	Total energy	Adsorption energy	Rigid adsorption energy	Deformation energy	dEad/dNi
DEPAMP	G	-394.69	-682.55	-733.11	50.55	-682.55
	A	-6301.10	-6589.80	-6903.60	314.24	-541.44
o-DEPAMP	G	-392.64	-708.53	-801.25	92.72	-708.53
	A	-6296.92	-6614.90	-6911.96	297.58	-480.78
p-DEPAMP	G	-455.27	-757.35	-810.47	53.10	-757.35
	A	-6472.64	-6773.89	-7108.61	332.51	-712.53

5. Conclusion

In this work, we prepared a series of three α -amino-phosphonates, in addition to obtaining their various characterization data, UV-Vis, IR, NMR spectroscopy methods. The evaluation of the anticorrosion efficiencies of the investigated compounds is studied in 1 mol.L⁻¹HCl solution. The synthesized compounds reveal a perfect inhibition for the corrosion of XC48 carbon steel in 1 mol.L⁻¹ HCl solution, this inhibition rises with increasing the compound concentrations. The inhibition capability of the studied compounds is adopted in the order of p-DEPAMP > o-DEPAMP > DEPAMP, this inhibitive efficiency has been elaborated by weight loss, polarization and EIS methods and they are in good agreement. The p-DEPAMP shows that the Para position is more efficient than Ortho and unsubstituted position in 1 mol.L⁻¹ HCl medium. The inhibition efficiency of p-DEPAMP in Para position reaches up to 94% at 10⁻³ mol L⁻¹. The three α -aminophosphonates obey to Langmuir adsorption isotherm at 298 K. The adsorption process is spontaneous and chemically adsorbed (chemisorptions) onto the carbon steel surface, this adsorption forms a protecting layer on the carbon steel surface which blocked its active sites. The distributions of the frontier molecular orbital density (HOMO and LUMO) show that the three α -aminophosphonates adsorbed through the active centers which are nitrogen, oxygen and π electrons of the benzene ring. The important key to the corrosion problem, is the comprehension of adsorption processes on the metal surface, this adsorption was investigated with molecular dynamics simulations, and can help to find the most stable adsorption sites for a large range of iron. Also, all the studied compounds are adsorbed mostly parallel mode on the Fe (110) surface in gas phase and almost parallel in aqueous phase.

Author contribution

- 1) Ouahiba Moumeni (PhD student): This work is part of a doctoral thesis under preparation by Melle O. Moumeni; she carried out the main work, synthesis, experimental and theoretical study and she contributed to the writing of the manuscript.
- 2) Salah Chafaa (professor): director of doctoral thesis of Miss O. Mmoumeni, he proposed the research topic; he directed the experimental and theoretical work and he contributed to the writing and the correction of the manuscript.
- 3) Rachida Kerkour (PhD student): She contributed to the realization of the electrochemical study and to the interpretation of the different electrochemical phenomena.
- 4) Khalissa Benbouguerra (Doctor): She contributes to the synthesis of the molecules presented in this work and to the interpretation of spectroscopic and structural phenomena.
- 5) Nadjib Chafai (Doctor): He contributed in particular to the theoretical study, the preparation and the correction of the manuscript

Declaration of competing interest

Authors: Ouahiba Moumeni (PhD student), Salah Chafaa (professor), Rachida Kerkour (PhD student), Khalissa Benbouguerra (Doctor) and Nadjib Chafai (Doctor). Electrochemical Laboratory of Molecular Materials and Complexes, University of Setif – 1, Algeria, declare that there is no conflict of interest concerning this work, financial or scientific.

Appendix A. Supplementary data

Supplementary data to this article can be found online at <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2020.127693>.

References

- [1] K.F. Khaled, N.S. Abdel-Shafi, Chemical and electrochemical investigations of L- arginine as corrosion inhibitor for steel in hydrochloric acid solutions, *Int. J. Electrochem. Sci.* 8 (2013) 1409–1421.
- [2] P. Hammonds, An introduction to corrosion and its prevention, *Compr. Chem. Kinet.* 28 (1989) 233–279.
- [3] Y. Kharbach, F.Z. Qachchachi, A. Haoudi, M. Tourabi, A. Zarrouk, C. Jama, L.O. Olasunkanmi, E.E. Ebenso, F. Bentiss, Anticorrosion performance of three newly synthesized isatin derivatives on carbon steel in hydrochloric acid pickling environment: electrochemical, surface and theoretical studies, *J. Mol. Liq.* 246 (2017) 302–316.
- [4] E.S. Ferreira, C. Giacomelli, F.C. Giacomelli, A. Spinelli, Evaluation of the inhibitor effect of l-ascorbic acid on the corrosion of mild steel, *Mater. Chem. Phys.* 83 (2004) 129–134, <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2003.09.020>.
- [5] H. Mirghasem, F.L.M. Stijn, G. Mohammed, R.A. Mohammed, Asymmetrical Schiff bases as inhibitors of mild steel corrosion in sulphuric acid media, *Mater. Chem. Phys.* 78 (2003) 800–808, [https://doi.org/10.1016/S0254-0584\(02\)00390-5](https://doi.org/10.1016/S0254-0584(02)00390-5).
- [6] A.A. Mohammed, S.A.E. Sayed, E.E.F. El-Sherbini, S.B. Rady, The inhibition of low carbon steel corrosion in hydrochloric acid solutions by succinic acid Part I. Weight loss, polarization, EIS, PZC, EDX and SEM studies, *Electrochim. Acta* 52 (2007) 3588–3600, <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2006.10.019>.
- [7] K.F. Khaled, Corrosion control of copper in nitric acid solutions using some amino acids –A combined experimental and theoretical study, *Corros. Sci.* 52 (2010) 3225–3234, <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2010.05.039>.
- [8] I.B. Obot, Synergistic effect of Nizoral and Iodide ions on the corrosion inhibition of mild steel in sulphuric acid solution, *Port. Electrochim. Acta* 27 (2009) 539–553, <https://doi.org/10.4152/pea.200905539>.
- [9] I.B. Obot, N.O. Obi-Egbedi, Adsorption properties and inhibition of mild steel corrosion in sulphuric acid solution by ketoconazole: experimental and theoretical investigation, *Corros. Sci.* 52 (2010) 198–204, <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2009.09.002>.
- [10] O. Benali, M. Ouazene, Inhibition of cold rolled steel corrosion in sulphuric acid solution by 2-mercapto-1-methylimidazole: time and temperature effects treatments, *Arab. J. Chem.* 4 (2011) 443–448, <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2010.07.016>.
- [11] A.S. Fouda, M. Abdallah, I.S. Ahmed, M. Eissa, Corrosion inhibition of aluminum in 1 M H₃PO₄ solutions by ethanolamines, *Arab. J. Chem.* 5 (2012) 297–307, <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2010.08.020>.
- [12] S. Ramazan, Investigation of the inhibition effect of 5-((E)-4-phenylbuta-1,3-dienylideneamino)-1,3,4-thiadiazole-2-thiol Schiff base on mild steel corrosion in hydrochloric acid, *Corros. Sci.* 52 (2010) 3321–3330, <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2010.06.001>.
- [13] Konstantinos D. Demadis, Antonia Ketssetzi, Degradation of phosphonate-based scale inhibitor additives in the presence of oxidizing biocides: 'collateral damages' in industrial water systems, *Separ. Sci. Technol.* 42 (7) (2007) 1639–1649, <https://doi.org/10.1080/01496390701290532>.
- [14] M. Prabakaran, K. Vadivu, S. Ramesh, V. Periasamy, Corrosion protection of mild steel by a new phosphonate inhibitor system in aqueous solution, *Egypt. J. Pet.* 23 (4) (2014) 367–377, <https://doi.org/10.1016/j.ejpe.2014.09.004>.

- [15] Neeraj Kumar Gupta, Chandrabhan Verma, R. Salghi, H. Lgaz, A.K. Mukherjee, M.A. Quraishi, New phosphonate based corrosion inhibitors for mild steel in hydrochloric acid useful for industrial pickling processes: experimental and theoretical approach, *New J. Chem.* 41 (21) (2017) 13114–13129, <https://doi.org/10.1039/c7nj01431g>.
- [16] J.M. Richmond, Cationic surfactants, *Org. Chem.: Surfactant Sci. Ser.* 24 (1990) 73–75.
- [17] I.B. Obot, S.A. Umoren, N.K. Ankan, Pyrazine derivatives as green oil field corrosion inhibitors for steel, *J. Mol. Liq.* 277 (2019) 749–761, <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2018.12.108>.
- [18] E. Kálmán, B. Várhegyi, I. Bakó, I. Felhósi, F.H. Kármán, A. Shaban, Corrosion inhibition by 1-hydroxy-ethane-1,1-diphosphonic acid an electrochemical impedance spectroscopy study, *J. Electrochem. Soc.* 141 (1994) 3357–3360, <https://doi.org/10.1149/1.12059339>.
- [19] X. Shuwei, Q. Meng, Liangmin Yu, Fuguo Liu, Haizhou Zhao, Molecular dynamics and density functional theory study on relationship between structure of imidazole derivatives and inhibition performance, *Corros. Sci.* 50 (2008) 2021–2029, <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2008.04.021>.
- [20] A. Aouniti, K.F. Khaled, B. Hammouti, Correlation between inhibition efficiency and chemical structure of some amino acids on the corrosion of armco iron in molar HCl, *Int. J. Electrochem. Sci.* 8 (2013) 5925–5943.
- [21] P. Zhao, Q. Liang, Y. Li, Electrochemical, SEM/EDS and quantum chemical study of phthalocyanines as corrosion inhibitors for mild steel in 1 mol/l HCl, *Appl. Surf. Sci.* 252 (2005) 1596–1607, <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2005.02.121>.
- [22] W.H. Li, Q. He, C.L. Pei, B.R. Hou, Experimental and theoretical investigation of the adsorption behaviour of new triazole derivatives as inhibitors for mild steel corrosion in acid media, *Electrochim. Acta* 52 (2007) 6386–6394, <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2007.04.077>.
- [23] M.A. Quraishi, H.K. Sharma, 4-Amino-3-butyl-5-mercapto-1,2,4-triazole: a new corrosion inhibitor for mild steel in sulphuric acid, *Mater. Chem. Phys.* 78 (2002) 18–21, [https://doi.org/10.1016/S0254-0584\(02\)00313-9](https://doi.org/10.1016/S0254-0584(02)00313-9).
- [24] A.M.S. Abdennbi, A.I. Abdulhabi, S. Abu-Orabi, Anti-Corros. Relationship between the molecular structure and the inhibition performance of triazole compounds using electrochemical methods, *Anti-Corrosion Methods & Mater.* 45 (1998) 103–108, <https://doi.org/10.1108/00035599810198741>.
- [25] N. Pebere, M. Duprat, F. Dabosi, A. Lattes, A. de Savinagis, Corrosion inhibition study of a carbon steel in acidic media containing hydrogen sulphide and organic surfactants, *J. Appl. Electrochem.* 18 (1988) 225–231, <https://doi.org/10.1007/BF01009268>.
- [26] F. Bentiss, M. Lagrenee, M. Traisnel, J.C. Hornez, The corrosion inhibition of mild steel in acidic media by a new triazole derivative, *Corros. Sci.* 41 (1999) 789–803, [https://doi.org/10.1016/S0010-938X\(98\)00153-X](https://doi.org/10.1016/S0010-938X(98)00153-X).
- [27] K.F. Khaled, The inhibition of benzimidazole derivatives on corrosion of iron in 1 M HCl solutions, *Electrochim. Acta* 48 (2003) 2493–2503, [https://doi.org/10.1016/S0013-4686\(03\)00291-3](https://doi.org/10.1016/S0013-4686(03)00291-3).
- [28] H. Shokry, M. Yuasa, I. Sekine, R.M. Issa, H.Y. El-baradie, G.K. Gomma, Corrosion inhibition of mild steel by Schiff base compounds in various aqueous solutions: part 1, *Corros. Sci.* 40 (1998) 2173–2186, [https://doi.org/10.1016/S0010-938X\(98\)00102-4](https://doi.org/10.1016/S0010-938X(98)00102-4).
- [29] K.C. Emregül, O. Atakol, Corrosion inhibition of mild steel with Schiff base compounds in 1 M HCl, *Mater. Chem. Phys.* 82 (2003) 188–193, [https://doi.org/10.1016/S0254-0584\(03\)00204-9](https://doi.org/10.1016/S0254-0584(03)00204-9).
- [30] L. Yan, Z. Peng, L. Qiang, H. Baorong, Berberine as a natural source inhibitor for mild steel in 1 M H₂SO₄, *Appl. Surf. Sci.* 252 (2005) 1245–1253, <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2005.02.094>.
- [31] F. El-Taib Heakal, S. Haruyama, Impedance studies of the inhibitive effect of benzotriazole on the corrosion of copper in sodium chloride medium, *Corros. Sci.* 20 (1980) 887–898, [https://doi.org/10.1016/0010-938X\(80\)90121-3](https://doi.org/10.1016/0010-938X(80)90121-3).
- [32] S. Rajendran, B.V. Apparao, N. Palaniswamy, Synergistic and antagonistic effects existing among polyacrylamide, phenyl phosphate and Zn²⁺ on the inhibition of corrosion of mild steel in a neutral aqueous environment, *Electrochim. Acta* 44 (1998) 533–537, [https://doi.org/10.1016/S0013-4686\(98\)00079-6](https://doi.org/10.1016/S0013-4686(98)00079-6).
- [33] S. Rajendran, B.V. Apparao, N. Palaniswamy, A.J. Amalraj, M. Sundaravivelu, The role of phosphonates as transporters of Zn²⁺ ions in the inhibition of carbon steel in neutral solutions containing chlorides, *Anti Corros. Methods Mater* 49 (2002) 205–209, <https://doi.org/10.1108/00035590210426472>.
- [34] T.A. Truc, N. Pébère, T.T.X. Hang, Y. Hervaud, B. Boutevin, Study of the synergistic effect observed for the corrosion protection of a carbon steel by an association of phosphates, *Corros. Sci.* 44 (2002) 2055–2071, [https://doi.org/10.1016/S0010-938X\(02\)00013-6](https://doi.org/10.1016/S0010-938X(02)00013-6).
- [35] M. Djenane, S. Chafaa, N. Chafai, R. Kerkour, A. Hellal, Synthesis, spectral properties and corrosion inhibition efficiency of new ethylhydrogen [(methoxyphenyl)(methylamino)methyl]phosphonate derivatives: experimental and theoretical investigation, *J. Mol. Struct.* 1175 (2018) 398–413, <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2018.07.087>.
- [36] 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>.
- [37] N. Chafai, S. Chafaa, K. Benbouguerra, Dj Daoud, A. Hellal, M. Mehri, Synthesis, characterization and the inhibition activity of a new α -aminophosphonic derivative on the corrosion of XC48 carbon steel in 0.5 M H₂SO₄ : experimental and theoretical studies, *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.* 70 (2017) 331–344, <https://doi.org/10.1016/j.tjce.2016.10.026>.
- [38] H.R. Obayes, A.A. Al-Amiry, G.H. Alwan, T.A. Abdullah, A.A.H. Kadhum, A.B. Mohamad, Sulphonamides as corrosion inhibitor: experimental and DFT studies, *J. Mol. Struct.* 1138 (2017) 27–34, <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2017.02.100>.
- [39] H. Shokry, Molecular dynamics simulation and quantum chemical calculations for the adsorption of some Azo-azomethine derivatives on mild steel, *J. Mol. Struct.* 1060 (2014) 80–87, <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2013.12.030>.
- [40] J. Frisch, G.W. Trucks, H.B. Schlegel, G.E. Scuseria, M.A. Robb, J.R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G.A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H.P. Hratchian, A.F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J.L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J.A. Montgomery Jr., J.E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J.J. Heyd, E. Brothers, K.N. Kudin, V.N. Staroverov, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J.C. Burant, S.S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J.M. Millam, M. Klene, J.E. Knox, J.B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R.E. Stratmann, O. Yazyev, A.J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J.W. Ochterski, M.A. Martin, K. Morokuma, V.G. Zakrzewski, G.A. Voth, P. Salvador, J.J. Dannenberg, S. Dapprich, A.D. Daniels, O. Farkas, J.B. Foresman, J.V. Ortiz, J. Cioslowski, D.J. Fox, Gaussian 09, Revision A.02, Gaussian, Inc., Wallingford, CT, 2009.
- [41] P. Geerlings, F.D. Proft, W. Langenaeker, Conceptual density functional theory, *Chem. Rev.* 103 (2003) 1793–1873, <https://doi.org/10.1021/cr990029p>.
- [42] C. Lee, W. Yang, R.G. Parr, Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density, *Phys. Rev. B* 37 (1988) 785–789, <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.37.785>.
- [43] G.A. Petersson, A. Bennett, T.G. Tensfeldt, M.A. Al-Laham, W.A. Shirley, J. Mantzaris, A complete basis set model chemistry. I. The total energies of closed-shell atoms and hydrides of the first-row elements, *J. Chem. Phys.* 89 (1988) 2193–2218, <https://doi.org/10.1063/1.455064>.
- [44] V.S. Sastri, J.R. Perumareddi, Molecular orbital theoretical studies of some organic corrosion inhibitors, *Corrosion* 53 (1997) 617–622, <https://doi.org/10.5006/1.3290294>.
- [45] A.Y. Musa, A.H. Kadhum, A.B. Mohamad, M.S. Takriff, Experimental and theoretical study on the inhibition performance of triazole compounds for mild steel corrosion, *Corros. Sci.* 52 (2010) 3331–3340, <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2010.06.002>.
- [46] Materials Studio 7.0, Accelrys Inc., San Diego, CA, 2013.
- [47] H. Sun, COMPASS. An ab initio force field optimized for condensed-phase applications – overview with details on alkane and benzene compounds, *J. Phys. Chem. B* 102 (1998) 7338–7364.
- [48] H. Sun, P. Ren, J.R. Fried, The COMPASS force field: parameterization and validation for phosphazenes, *Comput. Theor. Polym. Sci.* 8 (1998) 229–246, [https://doi.org/10.1016/S1089-3156\(98\)00042-7](https://doi.org/10.1016/S1089-3156(98)00042-7).
- [49] K.F. Khaled, Experimental, density function theory calculations and molecular dynamics simulations to investigate the adsorption of some thiourea derivatives on iron surface in nitric acid solutions, *Appl. Surf. Sci.* 256 (2010) 6753–6763, <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2010.04.085>.
- [50] K.F. Khaled, Monte Carlo simulations of corrosion inhibition of mild steel in 0.5 M sulphuric acid by some green corrosion inhibitors, *J. Solid State Electrochem.* 13 (2009) 1743–1756, <https://doi.org/10.1007/s10008-009-0845-y>.
- [51] M.I. Kabachnik, T.Y. Medve, Dokl. Akad. Nauk SSSR 83 (1952) 689. *Chem. Abstr.* 1953, 47, 2724b.
- [52] Ellis K. Fields, The synthesis of esters of substituted amino phosphonic acids, *J. Am. Chem. Soc.* 74 (1952) 1528–1531, <https://doi.org/10.1021/ja01126a054>.
- [53] C. Qian, T. Huang, One-pot synthesis of α -amino phosphonates from aldehydes using lanthanide triflate as a catalyst, *J. Org. Chem.* 63 (1998) 4125–4128.
- [54] R. Anderson, D. Bendell, P. Groundwater, *Organic Spectroscopic Analysis*, vol. 22, Royal Society of Chemistry, Cambridge, United Kingdom, 2004, p. 23.
- [55] F.Z. Bouanis, F. Bentiss, M. Traisnel, C. Jama, Enhanced corrosion resistance properties of radiofrequency cold plasma nitrided carbon steel: gravimetric and electrochemical results, *Electrochim. Acta* 54 (2009) 2371–2378, <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2008.10.068>.
- [56] B. El-Mehdi, B. Mernari, M. Traisnel, F. Bentiss, M. Lagrenee, Synthesis and comparative study of the inhibitive effect of some new triazole derivatives towards corrosion of mild steel in hydrochloric acid solution, *Mater. Chem. Phys.* 77 (2003) 489–496, [https://doi.org/10.1016/S0254-0584\(02\)00085-8](https://doi.org/10.1016/S0254-0584(02)00085-8).
- [57] O.L. Riggs Jr., *Corrosion Inhibitors*, second ed., C.C. Nathan, Houston, TX, 1973.
- [58] Y. Mahendra, B. Debasis, K. Sumit, Y. Premanand Yadav, Experimental and quantum chemical studies on corrosion inhibition performance of thizolidin edione derivatives for mild steel in hydrochloric acid solution, *Chem. Eng. Commun.* 202 (2015) 303–315, <https://doi.org/10.1080/00986445.2013.841148>.
- [59] A.M. Al-Sabagh, H.M. Abd-El-Bary, R.A. El-Ghazawy, M.R. Mishrif, B.M. Hussein, Corrosion inhibition efficiency of linear alkyl benzene derivatives for carbon steel pipelines in 1.0 M HCl, *Egypt. J. Pet.* 20 (2011) 33–45, <https://doi.org/10.1016/j.ejpe.2011.06.010>.
- [60] R.A. Prabhu, T.V. Venkatesha, A.V. Shanbhag, G.M. Kulkarnid, R.G. N. Kalkhambkar, Inhibition effects of some Schiff's bases on the corrosion of mild steel in hydrochloric acid solution, *Corros. Sci.* 50 (2008) 3356–3362, <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2008.09.009>.
- [61] M. Lebrini, M. Lagrenee, H. Vezin, M. Traisnel, F. Bentiss, Experimental and theoretical study for corrosion inhibition of mild steel in normal hydrochloric acid solution by some new macrocyclic polyether compounds, *Corros. Sci.* 49

- (2007) 2254–2269, <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2006.10.029>.
- [62] W.J. Lorenz, F. Mansfeld, Proc. 6th Symp. European Inhibition of Corrosion, University of Ferrara, Ferrara, 1985, p. 23.
- [63] F.S. Souza, A. Spinelli, Caffeic acid as a green corrosion inhibitor for mild steel, Corros. Sci. 51 (2009) 642–649, <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2008.12.013>.
- [64] G. Avci, Inhibitor effect of N,N-methylenediacylamide on corrosion behavior of mild steel in 0.5 M HCl, Mater. Chem. Phys. 112 (2008) 234–238, <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2008.05.036>.
- [65] R.F. Godec, Effects of surfactants and their mixtures on inhibition of the corrosion process of ferritic stainless steel, Electrochim. Acta 54 (2009) 2171–2179, <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2008.10.014>.
- [66] M. Behpour, S.M. Ghoreishi, N. Mohammadi, N. Soltani, M. Salavati-Niasari, Investigation of some Schiff base compounds containing disulfide bond as HCl corrosion inhibitors for mild steel, Corros. Sci. 52 (2010) 4046–4057, <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2010.08.020>.
- [67] K.F. Khaled, Studies of iron corrosion inhibition using chemical, electrochemical and computer simulation techniques, Electrochim. Acta 55 (2010) 6523–6532, <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2010.06.027>.
- [68] K. Elfi, C. Dieter, Computer design of anticancer drugs. A new enediyne warhead, J. Am. Chem. Soc. 12 (2000) 8245–8264, <https://doi.org/10.1021/ja001017k>.
- [69] M.A. Quraishi, R. Sardar, Corrosion inhibition of mild steel in acid solutions by some aromatic oxadiazoles, Mater. Chem. Phys. 78 (2002) 425–431, [https://doi.org/10.1016/S0254-0584\(02\)00299-7](https://doi.org/10.1016/S0254-0584(02)00299-7).
- [70] E. Stupnišek-Lisac, S. Podbršček, T. Sorić, Non-toxic organic zinc corrosion inhibitors in hydrochloric acid, J. Appl. Electrochem. 24 (1994) 779–784, <https://doi.org/10.1007/BF00578094>.
- [71] Y. Tang, X. Yang, W. Yang, R. Wan, Y. Chen, X. Yin, A preliminary investigation of corrosion inhibition of mild steel in 0.5 M H₂SO₄ by 2-amino-5-(npyridyl)-1,3,4-thiadiazole: polarization, EIS and molecular dynamics simulations, Corros. Sci. 52 (2010) 1801–1808, <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2010.01.028>.
- [72] D.F.V. Lewis, C. Ioannides, D.V. Parke, Interaction of a series of nitriles with the alcohol-inducible isoform of P450: computer analysis of structure-activity relationships, Xenobiotica 24 (1994) 401–408, <https://doi.org/10.3109/004982594994043243>.
- [73] H. Ashassi-Sorkhabi, B. Shaabani, D. Seifzadeh, Effect of some pyrimidinic Schiff bases on the corrosion of mild steel in hydrochloric acid solution, Electrochim. Acta 50 (2005) 3446–3452, <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2004.12.019>.
- [74] M. Özcan, I. Dehri, M. Erbil, Organic sulphur-containing compounds as corrosion inhibitors for mild steel in acidic media: correlation between inhibition efficiency and chemical structure, Appl. Surf. Sci. 236 (2004) 155–164, <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2004.04.017>.
- [75] A. Zarrouk, B. Hammouti, H. Zarrok, R. Salghi, M. Bouachrine, F. Bentiss, S.S. Al-Deyab, Theoretical study using DFT calculations on inhibitory action of four pyridazines on corrosion of copper in nitric acid, Res. Chem. Intermed. 38 (2012) 2327–2334, <https://doi.org/10.1007/s11164-012-0548-3>.
- [76] O. Kikuchi, Systematic QSAR procedures with quantum chemical descriptors, Quant. Struct.-Act. Relat. 6 (1987) 179–184, <https://doi.org/10.1002/qsar.19870060406>.
- [77] N. Soltani, M. Behpour, E.E. Oguzie, M. Mahluji, M.A. Ghasemzadeh, Pyrimidine-2-thione derivatives as corrosion inhibitors for mild steel in acidic environments, RSC Adv. 5 (2015) 11145–11162, <https://doi.org/10.1039/c4ra11642a>.
- [78] Lukman O. Olanunke, Ime B. Obot, Mwacham M. Kabanda, Eno E. Ebenso, Some quinoxalin-6-yl derivatives as corrosion inhibitors for mild steel in hydrochloric acid: experimental and theoretical studies, J. Phys. Chem. C 119 (2015) 16004–16019, <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.5b03285>.
- [79] N.O. Obi-Egbedi, I.B. Obot, M.I. El-Khaiary, S.A. Umoren, E.E. Ebenso, Computational simulation and statistical analysis on the relationship between corrosion inhibition efficiency and molecular structure of some phenanthroline derivatives on mild steel surface, Int J Electrochem Sci 6 (2011) 5649–5675.
- [80] 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.
- [81] I.B. Obot, Z.M. Gasem, Theoretical evaluation of corrosion inhibition performance of some pyrazine derivatives, Corros. Sci. 83 (2014) 359–366, <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2014.03.008>.
- [82] Guo L., Ren X., Zhou Y., Xu S., Gong Y., Zhang S. Theoretical evaluation of the corrosion inhibition performance of 1,3-thiazole and its amino derivatives, Arab J Chem, 10(1), 121–130. DOI: 10.1016/j.arabjc.2015.01.005.
- [83] I. Lukovits, E. Klamán, F. Zucchi, Corrosion inhibitors—correlation between electronic structure and efficiency, Corrosion 57 (2001) 3–8, <https://doi.org/10.5006/1.3290328>.
- [84] K. Soura, A. H. R. C. Additi Saha, Kr Aditya N.C. Lohar, I. Murmu, B. Priyabrata, Molecular dynamics and density functional theory study on corrosion inhibitory action of three substituted pyrazine derivatives on steel surface, Canadian Chemical Transactions 2 (2014) 489–503, <https://doi.org/10.13179/canchemtrans.2014.02.04.0137>.
- [85] K.F. Khaled, A. El-Maghraby, Experimental, Monte Carlo and molecular dynamics simulations to investigate corrosion inhibition of mild steel in hydrochloric acid solutions, Arab. J. Chem. 7 (2014) 319–326, <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2010.11.005>.
- [86] 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).

الملخص:

في هذا العمل، تم تصنيع سلسلة من عائلة من مركبات الفسفور مثل ألفا أمينوفوسفورية. البنية الجزيئية للمركبات المصنعة تم تصنيفها باستعمال الطرق الطيفية (RMN P³¹, RMN C¹³, RMN H¹, FT-IR, UV-Vis élémentaire) والتحليل الأولي. أجريت دراسات على آثار تآكل الحديد الصلب XC48 في وسط حمض HCL 1M لثلاث مركبات وذلك باستعمال طريقة فقدان الكتلة وطريقة منحنيات الاستقطاب وطريقة الممانعة الكهروكيميائية. أظهرت نتائج هذه الطرق أن هذه المركبات مثبطات فعالة ذات تأثير مختلط وصلت كفاءتها إلى 98 ٪ وتزداد فعاليتها طردا مع تركيز المثبط. هذه المركبات تتبع الإيزوتيرم لانقمير وهذا بالامتزاز على سطح الحديد الصلب كما تم تفحص تغير التضاريس السطحية وهذا باستعمال (AFM) (MEB) ودراسة الطبقة المشكلة باستعمال FT-IR. كما تم الدراسة العددية باستخدام نظرية الكثافة الوظيفية وتم حساب معاملاتهما. أخيرا باستعمال المحاكات الديناميكية الجزيئية تم دراسة التفاعلات بين المثبطات و سطح الحديد Fe(110).

كلمات مفتاحية: ١، ألفا أمينوفوسفونات، إصطناع، مثبط، تآكل، المحاكات الديناميكية الجزيئية MDS.

Résumé :

Dans ce travail on a synthétisé une série de la famille des composés organophosphorés tel que des α -aminophosphonates. Ces composés ont été caractérisés par les méthodes spectroscopiques tel que: UV-Vis, FT-IR, RMN H¹, RMN C¹³, RMN P³¹ et l'analyse élémentaire. L'étude des effets d'inhibition sur l'acier XC48 en milieu HCl 1M des trois molécules synthétisés a été effectuée en utilisant les méthodes gravimétriques, courbes de polarisation et la spectroscopie d'impédances électrochimiques. Les résultats de ces méthodes on montré que ces composés sont des inhibiteurs mixtes efficaces et l'efficacité atteint 98% et leurs efficacités inhibitrices augmentent avec l'augmentation de la concentration des l'inhibiteurs. Ces composés suit l'isotherme de Langmuir on adsorbant sur la surface de l'acier. La surface de ce acier a été examiné par la microscope à force atomique (AFM), la microscopie électronique à balayage (MEB) et le film formé à été identifiée par FT-IR. l'étude numérique a été réalisé, en utilisant la théorie de la densité fonctionnelle (DFT) et ses paramètres ont été calculés. Enfin, la simulation dynamique moléculaire a été utilisé pour étudier les interactions entre les inhibiteurs et la surface du Fe (110).

Mots clés : Organophosphorés; α -aminophosphonates ; Synthèse ; corrosion ; Calculs DFT ; MDS.

Abstract:

In this work on a synthesized series of a family of organophosphorus compounds such as α -aminophosphonates. These compounds are characterized by spectroscopic methods such as: UV-Vis, FT-IR, H1 NMR, C13 NMR, P31 NMR and elementary analysis. Studies of the inhibition effects on XC48 steel in 1M HCl medium of the three synthesized molecules was carried out using gravimetric methods, polarization curves and electrochemical impedance spectroscopy. The results of these methods have shown that these compounds are effective and efficient mixed inhibitors reached 98% and their inhibitory efficiencies developed with the increase in the concentration of inhibitors. These compounds are suitable for the Langmuir isotherm on the adsorbent on the surface of the steel. The surface of this steel is examined by the atomic force microscope (AFM), scanning electron microscopy (SEM) and the film formed has been identified by FT-IR. the numerical study was carried out, using the functional density theory (DFT) and its parameters were calculated. Finally, molecular dynamic simulation was used to study the interactions between inhibitors and the surface of Fe (110).

Keywords: Organophosphates; α -aminophosphonates; Synthesis; corrosion; DFT calculations; MDS.