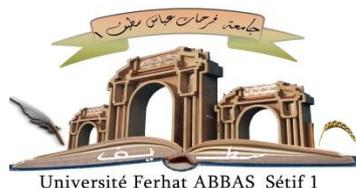


الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

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 ELECTROCHIMIQUE

Par

M^{me} KERKOUR Rachida

THÈME

Synthèse et caractérisation d'une série d'inhibiteurs Hydroxy et α -aminophosphonates : Etude expérimentale et théorique des propriétés inhibitrices de corrosion en milieu acide

Soutenue le : 16/01/2021

devant le Jury:

DOUADI Tahar	Professeur	U.F.A. Sétif-1	Président
CHAFAI Nadjib	MCA	U.F.A. Sétif-1	Directeur de thèse
CHIBANI Aissa	Professeur	U.M. Constantine-1	Examineur
TELLI Laid	Professeur	U.M.B. de M'Sila	Examineur
MESSIKH Nabil	MCA	U. 20 Août 1955 Skikda	Examineur
SAIFI Issadi	Professeur	U.F.A. Sétif-1	Examineur
CHAFAA Saleh	Professeur	U.F.A. Sétif-1	Invité

Dédicaces

A mes très chers parents,

A mon mari et ma fille,

A ma très chère sœur et mes frères,

A toute ma famille,

A tous mes amis

Rachida Kerkour

Remerciements

Je remercie avant tout « **ALLAH** », tout puissant, de m'avoir donné la force, le courage et la volonté pour poursuivre et dépasser toutes les difficultés.

Tout d'abord, Je tiens, à remercier avec ma profonde gratitude, mon directeur de thèse Pr. S. CHAFAA, pour m'avoir intégré dans son laboratoire et pour sa disponibilité, sa confiance, ainsi que ses conseils précieux qui m'ont beaucoup aidé à mener à bien la réalisation de ce travail. Qu'il trouve ici ma profonde reconnaissance.

J'adresse mes remerciements particuliers à Monsieur, N. CHAFAI Maitre de conférence, à l'Université de Sétif-1, pour son aide précieuse, ses qualités scientifiques et humaines. Qu'il trouve ici l'expression de ma profonde gratitude.

Je tiens à remercier sincèrement Monsieur T. DOUADI, Professeur à l'Université de Sétif-1, d'avoir accepté de juger ce travail et de m'avoir fait l'honneur de présider le jury de soutenance.

Mes remerciements s'adressent également à Monsieur A. CHIBANI, Professeur à l'Université de Constantine-1, pour sa présence parmi le jury de ce travail.

Mes remerciements s'adressent également à Monsieur, L. TELLI, Professeur à l'Université de M'sila, d'avoir accepté d'examiner ce travail et de participer au jury de soutenance.

J'adresse mes vifs remerciements à Monsieur, N. MESSIKH, Maitre de conférence, à l'Université de Skikda, d'avoir accepté d'examiner ce travail et de participer au jury de soutenance.

Je voudrais aussi exprimer des remerciements Monsieur, I. SAIFI, Professeur, à l'Université de Sétif-1, d'être examinateur et d'avoir participé au jury de soutenance.

Je voudrais aussi exprimer des remerciements particuliers à Madame, N. MAOUCHE Maitre de conférence, à l'Université de Sétif-1, pour son aide précieuse, je tiens à lui exprimer toute ma reconnaissance. Qu'elle trouve ici toute ma gratitude.

J'adresse mes remerciements particuliers à Melle Moumeni Ouahiba Maitre assistant, à l'Université de Sétif-1, pour son aide précieuse. Qu'elle trouve ici toute ma gratitude .

Je tiens à témoigner toute ma reconnaissance mes remerciements aux personnes avec qui j'ai partagé paillasse, conseils et discussions: Anane Zahira, Ouksel Louiza, Benbouguerra Khalissa, Mehri Mouna, sans oublier Boudejmaa Fouzia et Rechidi Souad.

Rachida KERKOUR

SOMMAIRE

Liste des schémas.....	vi
Liste des figures.....	vii
Liste des tableaux.....	ix
Abréviations.....	xi

INTRODUCTION GENERALE

1. Contexte général.....	1
2. Objectif.....	2
3. Structure de la thèse.....	2

CHAPITRE I

RAPPELS THEORIQUES ET ETUDE

BIBLIOGRAPHIQUE

I.1. Définition de la corrosion.....	5
I.2. Types de corrosion.....	5
II.2.1.La corrosion chimique.....	5
II.2.2.La corrosion bactérienne.....	5
II.2.3.La corrosion électrochimique (humide).....	5
I.3. Protection contre la corrosion.....	6
I.3.1.Protection par revêtements.....	6
I.3.1.1. Protection cathodique.....	6
I.3.1.2. Protection anodique.....	6
I.3.2.Protection par inhibiteurs de corrosion.....	7
I.3.2.1. Définition.....	7
I.3.2.2. Propriétés des inhibiteurs.....	7
I.3.2.3. Classes des inhibiteurs.....	7
I.3.2.3.1. Selon la composition chimique.....	8
a. Les inhibiteurs organiques.....	8
b. Les inhibiteurs inorganiques.....	8
I.3.2.3.2.Selon la nature électrochimique.....	8

a. Inhibiteurs anodiques	8
b. Inhibiteurs cathodiques	9
c. Inhibiteurs mixtes	9
I.3.2.3.3. Selon Leurs mécanismes d'action enter faciale.....	9
a. Adsorption des molécules à la surface métallique	9
b. La précipitation.....	9
b. La précipitation.....	9
b. La précipitation.....	9
c. La passivation	9
d. Elimination de l'agent corrosif(oxydant)	10
I.3.3.. Isothermes d'adsorption	10
I.3.3.1. Isotherme de Langmuir	10
I.3.3.2. Isotherme de Temkin	10
I.3.3.3. Isotherme de Frumkin..	11
I.4. Rappels sur les composés organophosphorés.....	11
I.4.1. Introduction.....	11
I.4.2. Les composés organophosphorés.....	11
I.4.3. Phosphonates	12
I.4.4. Les aminophosphonates et acides aminophosponiques.....	15
I.4.5. les composés organophosphorés pyridine.....	18
I.5. Applications des composés organophosphorés	22
I.5.1. Dans la biologie et la médecine.....	22
I.5.2. Dans la corrosion.....	25
I.6. Conclusion.....	29

CHAPITRE II

ÉTUDE DES PROPRIETES INHIBITRICES DES HYDROXY PHOSPHONATES

II. Etude des propriétés inhibitrices des hydroxyphosphonates.....	35
II.1. Introduction.....	35
II.2. Etude expérimentale de l'inhibition de la corrosion	35
II.2.1. Etude expérimentale du taux d'inhibition sur l'acier N304.....	36
II.2.1.1. Conditions expérimentales.....	36
II.2.1.2. Caractérisations électrochimiques de l'acier N304 par	

Voltampérométrie cyclique	36
II.2.1.3. Etudes électrochimiques	36
II.2.1.3.1. Courbes de polarisation	37
II.2.1.3.2. Influence du temps d'immersion.....	39
II.2.1.3.3. Spectroscopie d'impédance électrochimique	40
II.2.2. Etude expérimentale du taux d'inhibition sur l'acier XC48.....	42
II.2.2.1. Conditions expérimentales.....	42
II.2.2.2. Etudes électrochimiques.....	43
II.2.2.2.1. Courbes de polarisation.....	43
II.2.2.2.2. Spectroscopie d'impédance électrochimique.....	44
II.2.3. Isothermes d'adsorption	46
II.3. Microscopie Electronique a Balayage (MEB).....	48
II.4. Calculs quantiques.....	49
II.4.1. Introduction	49
II.4.2. Optimisation de la structure.....	50
II.4.3. Les charges de Mulliken.....	50
II.4.4. Potentiel électrostatique moléculaire (MEP).....	51
II.4.5. Les orbitales moléculaires HOMO-LUMO et l'écart d'énergie.....	51
II.4.6. Le moment dipolaire (μ).....	52
II.4.7. L'indice d'électrophilicité (ω), l'électronégativité absolue (χ) et la fraction d'électrons transférés (ΔN).....	52
II.4.8. Indices locaux de réactivité dérivant de la DFT.....	53
II.5. Conclusion.....	56

CHAPITRE III

SYNTHÈSE ET CARACTÉRISATION DES AMINOPHOSPHONATES

III. Synthèse et caractérisation des α -aminophosponates	62
III.1. Introduction.....	62
III.2. Synthèse des esters α -aminophosponates	62

III.4.1. Produits et réactifs.....	62
III.4.1.1. Solvants.....	62
III.4.1.2. Réactifs.....	62
III.2.2. Mode opératoire.....	62
III.2.3. Mécanisme réactionnel.....	63
III.3. Propriétés des produits synthétisés.....	64
III.3.1. Aspect et couleur.....	64
III.3.2. Rendements des réactions	64
III.3.3. Solubilité.....	65
III.3.4. Point de fusion	65
III.4. Analyse des produits synthétisés.....	66
III.4.1. Analyse par la spectrophotométrie infrarouge.....	66
III.4.2. Analyse par la spectrophotométrie UV-Vis	70
III.4.2.1. UV-Vis de 2-DPAPMP	71
III.4.2.2. UV-Vis de 3-DPAPMP.....	72
III.4.2.3. UV-Vis de 4-DPAPMP.....	72
III.4.3. Analyse par la spectrométrie de résonance magnétique RMN.....	74
III.4.3.1. RMN ¹ H.....	75
III.4.3.2. RMN ¹³ C.....	77
III.4.3.3. RMN ³¹ P.....	79
III.5. Conclusion.....	80

CHAPITRE IV

ÉTUDE DE L'INHIBITION DE LA CORROSION DES AMINOPHOSPHONATES

IV. Etude de l'inhibition de la corrosion en milieu acide.....	82
IV. 1. Introduction.....	82
IV.2. Etude expérimentale du taux d'inhibition des α -aminophosphonates	82
IV.2.1. Etudes par gravimétrie.....	82
IV.2.2. Etudes électrochimiques	84
IV.2.2.1. Courbes de polarisation	84
IV.2.2.2. Spectroscopie d'impédance électrochimique	86

IV.2.3. Isothermes d'adsorption	89
IV.2.4. Étude de microscopie à force atomique.....	93
IV.3. Etude théoriques des α -aminophosphonates dérivés de pyridine par la DFT.....	95
IV.3.1. Introduction	95
IV.3.2. Optimisation des structures.....	95
IV.3.3. Les charges atomiques de Mulliken.....	96
IV.3.4. Potentiel électrostatique moléculaire (MEP).....	96
IV.3.5. Les orbitales moléculaires frontières (HOMO - LUMO) et leurs énergies.....	97
IV.3.5.1. Les orbitales moléculaires HOMO.....	97
IV.3.5.2. Les orbitales moléculaires LUMO.....	99
IV.3.6. L'écart d'énergie.....	100
IV.3.7. Indices de réactivité.....	101
IV.3.7.1. Le moment dipolaire (μ).....	102
IV.3.7.2. La dureté absolue(η) et la mollesse (σ).....	102
IV.3.7.3. Indice d'électrophilie (ω).....	103
IV.3.7.4. L'électronégativité (χ).....	103
IV.3.7.5. La fraction d'électrons transférés (ΔN).....	103
IV.3.8. Indices de Sélectivité locale.....	104
IV.4. Conclusion.....	110

CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES

1. Résumés des Résultats	115
2. Recommandations pour des recherches futures.....	118

Liste des schémas

Chapitre 01 : Rappels théoriques et étude bibliographique

Schéma I.1	Structure générale des phosphonates.....	13
Schéma I.2	Réaction de Michaelis-Arbuzov.....	13
Schéma I.3	Schéma de la synthèse du diéthyle carbamoyl méthyl phosphonates.....	14
Schéma I.4	Schéma de la synthèse des acides (o-hydroxyphényl) méthyl phosphoniques.....	14
Schéma I.5	Schéma de la synthèse des acides d'esters de phosphonate d'arylméthyle.....	14
Schéma I.6	Schéma de la synthèse d'un acide aminophosphonique.....	15
Schéma I.7	Schéma de la synthèse de nouveaux dérivés d'aminophosphonates.....	16
Schéma I.8	Schéma de synthèse de nouveaux dérivés de phosphonates.....	16
Schéma I.9	Schéma de synthèse des acides Meta, Ortho et Para α -aminophosphonique.....	17
Schéma I.10	Schéma de synthèse des aminophosphonates.....	17
Schéma I.11	Schéma de synthèse d' α -hydroxyphosphonates.....	18
Schéma I.12	Schéma de synthèse du 9-Acridine phosphonate de diéthyle.....	19
Schéma I.13	Schéma de synthèse de l'acide 3-pyridinephosphonique.....	19
Schéma I.14	Schéma de synthèse de 2- (2-pyridyl) éthylphosphonates et de 2- (2-pyridyl) éthylthiophosphonates.....	19
Schéma I.15	Schéma de synthèse de l'acide 3- (2-pyridyl) propylphosphonique.....	20
Schéma I.16	Schéma de synthèse du diéthyle pyridine-2-phosphonate.....	20
Schéma I.17	Schéma de synthèse de 2,6-diméthylpyridine.....	21
Schéma I.18	Schéma de synthèse des esters diéthyliques d'aminophosphonates.....	21
Schéma I.19	Schéma de synthèse des phosphonates conjugués de pyridine.....	22
Schéma I.20	Schéma de synthèse des phosphonates (3-PMAPÉ) et (4-PMAPÉ).....	22
Schéma I.21	Structure de l'acide 2-aminoéthylphosphonique.....	23
Schéma I.22	Structures chimiques des insecticides.....	24
Schéma I.23	Structures chimiques des pesticides.....	24
Schéma I.24	Structures chimiques des antibiotiques.....	25
Schéma I.25	Structure des acides (TMPA) et (MPA).....	26
Schéma I.26	Structure de l'acide 2-(2-oxopyrrolidin-1-yl) éthylphosphonate de diéthyle	26
Schéma I.27	Structure de l'acide l'acide hexa méthylène diamine tétra méthylphosphonique (HMDTMP).....	26
Schéma I.28	Structure des acides (DMMP) et (DPMP).....	27
Schéma I.29	Structure de l'acide Methylenebis [(2-hydroxy-5, 1, 3-phenylène) bisméthylène] tétraphosphonique (TPA).....	27
Schéma I.30	Structure du dérivé α -aminophosphonique.....	28
Schéma I.31	Structure du dérivé α -aminophosphonates.....	28

Chapitre 02 : Etude des propriétés inhibitrices d'hydroxy phosphonates

Schéma II.1	Réaction de synthèse des hydroxy-phosphonates.....	35
--------------------	--	----

Chapitre 03 : Synthèse et caractérisation des α -aminophosphonates

Schéma III.1	Procédure de synthèse des α -aminophosphonates.....	63
Schéma III.2	Mécanisme réactionnel proposé pour la synthèse des α -aminophosphonates.....	63

Liste des figures

Chapitre 02 : Etude des propriétés inhibitrices de l'acide hydroxyphosphonate

Figure II.1	Voltampérogramme cyclique du DPA enregistré entre -0.45 et 0.54m V/ECS dans le DMF-LiClO ₄ (0.1M), $v = 25\text{mV/s}$	36
Figure II.2	Courbes de polarisation de l'acier N304 dans H ₂ SO ₄	38
Figure II.3	Evolution de la vitesse de corrosion et l'efficacité inhibitrice de l'acier N304 à différentes concentrations du DPA.....	39
Figure II.4	Variation du taux de corrosion et de l'efficacité d'inhibition en fonction du temps d'immersion de l'acier N304 dans H ₂ SO ₄	40
Figure II.5	Spectres d'impédance de l'acier N304 en fonction de la concentration de DPA en milieu H ₂ SO ₄	41
Figure II.6	Le circuit équivalent de utilisé pour ajuster les spectres d'impédance.....	42
Figure II.7	Courbes de polarisation de l'acier XC48 dans H ₂ SO ₄ 0.5 mol. L ⁻¹ en fonction des différentes concentrations de DPA.....	43
Figure II.8	Variation de la vitesse et le taux de corrosion de l'acier XC48 en fonction de la concentration du DPA en milieu H ₂ SO ₄	44
Figure II.9	Spectres d'impédance de l'acier XC48 à différentes concentration de DPA en milieu H ₂ SO ₄	45
Figure II.10	Le circuit équivalent de utilisé pour ajuster les spectres d'impédance.....	46
Figure II.11	L'isotherme d'adsorption de Langmuir de N304 et XC48 dans H ₂ SO ₄	47
Figure II.12	Micrographies optiques de l'acier au carbone XC48.....	49
Figure II.13	Structures optimisées de DPA.....	50
Figure II.14	Distribution des charges atomiques de Mulliken.....	50
Figure II.15	Potentiel électrostatique moléculaire de DPA.....	51
Figure II.16	Répartition des orbitales moléculaires de DPA.....	52
Figure II.17	Distribution des charges atomique Fukui calculées par B3LYP/6-31G(d,p) pour l'inhibiteur DPA.....	55

Chapitre 03 : Synthèse et caractérisation des α -aminophosphonates

Figure III.1	Spectres infra rouge de 2-DPAPMP.....	67
Figure III.2	Spectres infra rouge de 3-DPAPMP.....	68
Figure III.3	Spectres infra rouge de 4-DPAPMP.....	69
Figure III.4	Spectres UV-Vis du composé 2-DPAPMP.....	71
Figure III.5	Spectres UV-Vis du composé 3-DPAPMP.....	72
Figure III.6	Spectres UV-Vis du composé 4-DPAPMP.....	73
Figure III.7	Spectre RMN ¹ H caractéristique de 2-PAPMP.....	75
Figure III.8	Spectre RMN ¹ H caractéristique de 3-PAPMP.....	76
Figure III.9	Spectre RMN ¹ H caractéristique de 4-PAPMP.....	76
Figure III.10	Spectre RMN ¹³ C caractéristique de 2-PAPMP.....	77
Figure III.11	Spectre RMN ¹³ C caractéristique de 3-PAPMP.....	78
Figure III.12	Spectre RMN ¹³ C caractéristique de 4-PAPMP.....	78
Figure III.13	Spectre RMN ³¹ P caractéristique de 2-PAPMP.....	79
Figure III.14	Spectre RMN ³¹ P caractéristique de 3-PAPMP.....	79
Figure III.15	Spectre RMN ³¹ P caractéristique de 4-PAPMP.....	80

Chapitre 04 : Etude des propriétés inhibitrices des α -aminophosphonates

Figure IV.1	Variation de la vitesse de corrosion et de l'efficacité inhibitrice de XC48 à différentes concentrations d'inhibiteurs.....	83
Figure IV.2	Courbes de polarisation de l'acier XC48 dans H ₂ SO ₄ 0.5 mol. L ⁻¹ à différentes concentrations d'inhibiteurs.....	84
Figure IV.3	Spectres d'impédance de l'acier XC48 à différentes concentrations d'inhibiteurs en milieu H ₂ SO ₄	86

Figure IV.4	Variation de R_t et de C_{dl} de l'acier XC48 à différentes concentrations d'inhibiteurs en milieu H_2SO_4	88
Figure IV.5	Le circuit équivalent de utilisé pour ajuster les spectres d'impédance.....	88
Figure IV.6	L'isotherme d'adsorption de Langmuir de l'acier XC48 (gravimétrie, courbes de polarisation et spectroscopie impédance).....	90
Figure IV.7	Variation du taux d'inhibition (EI %) avec la concentration des inhibiteurs obtenus par gravimétrie, courbes de polarisation et spectroscopie impédance.....	92
Figure IV.8	Micrographie (AFM) de la surface de l'acier XC48 après 24 h d'immersion.....	94
Figure IV.9	Structures optimisées de 2-DPAPMP, 3-DPAPMP et 4-DPAPMP.....	95
Figure IV.10	Distribution des charges atomiques de Mulliken pour 2-DPAPMP, 3-DPAPMP et 4-DPAPMP.....	96
Figure IV.11	Potentiel électrostatique moléculaire de 2-DPAPMP, 3-DPAPMP et 4-DPAPMP.....	97
Figure IV.12	Répartition des orbitales moléculaires HOMO de 2-DPAPMP, 3-DPAPMP et 4-DPAPMP.....	98
Figure IV.13	Répartition des orbitales moléculaires LUMO de 2-DPAPMP, 3-DPAPMP et 4-DPAPMP.....	99
Figure IV.14	Corrélation entre E_{HOMO} , E_{LUMO} , ΔE_{gap} et l'efficacité inhibitrice des différents inhibiteurs	101
Figure IV.15	Corrélation entre les indices de réactivité et l'efficacité inhibitrice des différents inhibiteurs	104
Figure IV.16	Distribution des charges atomiques de Fukui pour 2-DPAPMP, 3-DPAPMP et 4-DPAPMP.....	109

Liste des tableaux

Chapitre 01 : Rappels théoriques et étude bibliographique

Tableau I.1	Les différentes classes des composés organophosphorés.....	12
--------------------	--	----

Chapitre 02 : Etude des propriétés inhibitrices d'hydroxy phosphonates

Tableau II.1	Composition chimique de l'acier N304 en % massique.....	36
Tableau II.2	Paramètres électrochimiques et l'efficacité inhibitrice de la corrosion de l'acier N304 dans H ₂ SO ₄	38
Tableau II.3	Paramètres du taux de corrosion et de l'efficacité d'inhibition de la corrosion de l'acier N304 en présence de 10 ⁻³ mol.L ⁻¹ de DPA	39
Tableau II.4	Les paramètres électrochimiques et l'efficacité inhibitrice de la corrosion de l'acier N304 en fonction de la concentration de DPA	41
Tableau II.5	Composition chimique de l'acier au carbone XC48 en % massique.....	42
Tableau II.6	Paramètres électrochimiques et l'efficacité inhibitrice de la corrosion de l'acier XC48 à différentes concentrations de DPA	43
Tableau II.7	Les paramètres électrochimiques et l'efficacité inhibitrice de la corrosion de l'acier XC48 à différentes concentration de DPA	45
Tableau II.8	Paramètres thermodynamiques d'adsorption du composé DPA.....	47
Tableau II.9	Comparaison des résultats présents avec ceux réalisés ultérieurement pour des composés similaires.....	48
Tableau II.10	Valeurs des énergies E _{HOMO} , E _{LUMO} , ΔEGAP et E _{Tot} calculées pour le DPA.....	52
Tableau II.11	Valeur du moment dipolaire (μ) calculées pour l'inhibiteur DPA.....	52
Tableau II.12	Valeurs de l'indice d'électrophilicité (ω), l'électronégativité absolue (χ) et la fraction d'électrons transférés (ΔN).....	53
Tableau II.13	Les fonctions condensées de Fukui de DPA	55

Chapitre 03 : Synthèse et caractérisation des α-aminophosphonates

Tableau III. 1	Nom et abréviation des α-aminophosphonates synthétisés.....	64
Tableau III.2	Aspects et couleurs des produits obtenus.....	64
Tableau III.3	Rendement des produits obtenus.....	65
Tableau III.4	Solubilité des produits synthétisés dans divers solvants organiques.....	65
Tableau III.5	Point de fusion des produits de départ et des composés synthétisés.....	66
Tableau III.6	Principales bandes d'absorption infrarouge des produits synthétisés.....	70
Tableau III.7	Valeurs des longueurs d'ondes et les coefficients d'extinction molaire des produits synthétisés.....	74

Chapitre 04 : Etude des propriétés inhibitrices des α-aminophosphonates

Tableau IV.1	Vitesses de corrosion et efficacités inhibitrices de l'acier XC48 dans H ₂ SO ₄ à différentes concentrations d'inhibiteurs.....	83
Tableau IV.2	Les paramètres électrochimiques et les efficacités inhibitrices de la corrosion de l'acier XC48 à différentes concentrations d'inhibiteurs.....	85
Tableau IV.3	Les paramètres électrochimiques et les efficacités inhibitrices de la corrosion de XC48 à différentes concentrations d'inhibiteurs.....	87
Tableau IV.4	Comparaison des résultats de la présente étude avec ceux réalisés ultérieurement pour des composés similaire.....	89
Tableau IV.5	Paramètres thermodynamiques d'adsorption de 2-DPAPMP, 3-DPAPMP et 4-DPAPMP.....	91
Tableau IV.6	Rugosité de l'acier XC48 obtenues après immersion dans des solutions de H ₂ SO ₄ 0,5 mol. L ⁻¹ avec et sans inhibiteurs.....	93
Tableau IV.7	Paramètres quantiques de 2-DPAPMP, 3-DPAPMP et 4-DPAPMP.....	101

Tableau IV.8	Indices quantiques de 2-DPAPMP, 3-DPAPMP et 4-DPAPMP.....	102
Tableau IV.9	Les fonctions condensées de Fukui de 2-DPAPMP.....	105
Tableau IV.10	Les fonctions condensées de Fukui de 3-DPAPMP.....	106
Tableau IV.11	Les fonctions condensées de Fukui de 4-DPAPMP.....	107

Liste des abréviations

- DAP:** Hydroxybenzyle phosphonic acid
2-DPAPMP : Diethyl [(phenylamino) (pyridin-2-yl) methyl] phosphonate
3-DPAPMP : Diethyl [(phenylamino) (pyridin-3-yl) methyl] phosphonate
4-DPAPMP : Diethyl [(phenylamino)(pyridin-4-yl) methyl] phosphonate
CoCl₂. 6H₂O : Chlorure de Cobalt
Na₂SO₄ : Sulfate de sodium
N304: Acier inoxydable
XC48 : Acier au carbone
DCM : Dichlorométhane
AcOEt : Acétate d'éthyle
EtOH : Ethanol
MeOH : Méthanol
DCM : Dichlorométhane
CCM: Chromatographie sur couche mince
Rdt : Rendement
Pf : Point de fusion
IR: Spectrophotométrie Infrarouge
UV-Vis : Spectrophotométrie UV-Visible
RMN: Résonance magnétique nucléaire
J : Constante de couplage
λ_{max} : Longueurs d'onde
ν: Nombre d'onde
δ : Déplacement chimique
Tafel : Courbes de polarisation
EIS : Spectroscopie d'impédance électrochimique
EI(%): l'efficacité inhibitrice
ECS : Electrode au calomel saturé
MEB: Microscopie électronique à balayage
AFM : Microscopie à force atomique
DFT : Density Functional Theory
MEP : Potentiel électrostatique moléculaire
EHOMO: Energie de la plus haute orbitale moléculaire occupée
ELUMO: Energie de la plus basse orbitale moléculaire inoccupée
ΔE_{gap} : Le gap énergétique
μ : Moment dipolaire
η : Dureté globale
σ : Douceur globale
χ : L'électronégativité
ω : Indice d'électrophilie globale
ΔN : Fraction d'électrons transférés
F : Indice de Fukui
v(r) : Potentiel externe
ρ(r) : Densité de charge totale
q_k(N) : Population électronique de l'atome k dans la molécule neutre
q_k(N+1) : Population électronique de l'atome k dans la molécule anionique
q_k(N-1) : Population électronique de l'atome k dans la molécule cationique

INTRODUCTION
GÉNÉRALE

1. Contexte général

La corrosion est plus qu'un simple phénomène naturel inévitable; elle est définie comme la destruction ou la détérioration des métaux, sa forme la plus connue est la rouille du fer exposé à l'air humide, elle dépend d'un certain nombre de paramètres et affecte à la fois l'environnement et le métal. La corrosion présente une grande importance étant donné les conséquences qu'elle a dans des domaines très variés de l'activité humaine, elle peut être très coûteuse et dangereuse et l'une des tâches scientifiques et techniques les plus importantes est la protection des métaux contre la corrosion, dont les pertes directes dans les pays développés sont estimées de 3 à 5% du produit national brut [1].

Jusqu'à présent, l'utilisation d'inhibiteurs de corrosion qui réduisent le taux de corrosion au niveau souhaité avec un impact environnemental minimal est l'une des méthodes les plus efficaces et les plus économiques courantes. L'inhibiteur est une substance qui retarde la corrosion lorsqu'il est ajoutée à un environnement en faible concentration [2], les inhibiteurs les plus couramment utilisés sont des produits organiques contenant des atomes d'azote, de soufre ou d'oxygène [3-5].

Ces dernières années, les chercheurs ont ciblé le développement de plusieurs matériaux fonctionnels organiques faciles à fabriquer, rentables, non toxiques et qui ont un assez bon nombre d'hétéroatomes, de liaisons π -conjuguées et de cycles aromatiques dans le squelette de ces molécules. Dans ce contexte, les composés organophosphorés ont impliquaient beaucoup d'attention en raison de leurs faible coût, leurs voie de synthèse relativement facile, leurs pureté plus élevée, leurs toxicité plus faible et surtout, leurs efficacité inhibitrice pour divers métaux [6-8].

Les composés organophosphorés sont des composés organiques ayant au moins un atome de phosphore directement lié à un carbone, un siècle après leurs découvertes, ils sont devenus des composants très importants, car ils présentent une toxicité négligeable ce qui permet leurs utilisation dans différentes applications sans danger majeur pour l'environnement [9- 12]. Notons aussi que les composés organophosphorés présentent une classe importante d'agents chélatants capables de former des complexes métalliques stables dans des conditions agressives [13,14], ils ont une grande activité dans plusieurs domaines tels que l'agriculture, la médecine et l'industrie [15,16], certains composés organophosphorés sont des pesticides importants [15], des bactericides [16,17], des antibiotiques [18], en plus ils sont connus pour leur stabilité hydrolytique et leurs propriétés d'inhibition [12][19].

2. Objectifs

Ces dernières années l'objectif principal de notre laboratoire (LEMMC) a été orienté vers la synthèse de nouvelles molécules organophosphorées et à l'étude de leurs effets biologiques, antifongiques, antioxydant et inhibiteurs de corrosion, les résultats encourageants obtenus par ces composés [20,21], nous ont donc incité:

En premier lieu à étudier la capacité inhibitrice d'une molécule d'hydroxyphosphonate synthétisée par Vogt et al [22], Selon la réaction d'Arbuzov, à savoir l'hydroxybenzyle phosphonic acid (**DAP**), en tant qu'inhibiteur de la corrosion vis-à-vis de deux aciers le N304 et le XC48 en milieu agressif d'acide sulfurique 0.5 mol.L^{-1} à l'aide des méthodes électrochimiques stationnaires (courbes de polarisation Tafel et spectroscopie d'impédance EIS) d'une part, d'autre part les détails computationnels des calculs de la chimie quantique de cette molécule ont été évalués par la théorie de la densité fonctionnelle DFT, en utilisant le programme GAUSSIAN 09W [23] et le logiciel GaussView 5.0.8[24].

En deuxième lieu, nous avons synthétisé et caractérisé par les méthodes spectroscopiques UV-vis, IR-TF, RMN ^1H , RMN ^{13}C et RMN ^{31}P trois molécules d' α aminophosphonates du type diéthyle phenylamino pyridine, à savoir le Diethyl [(phenylamino) (pyridin-2-yl) methyl] phosphonate (**2-DPAPMP**), le Diethyl [(phenylamino) (pyridin-3-yl) methyl] phosphonate (**3-DPAPMP**) et le Diethyl [(phenylamino)(pyridin-4-yl) methyl] phosphonate (**4-DPAPMP**). Par ailleurs, les propriétés inhibitrices des molécules synthétisées vis-à-vis de l'acier XC48 en milieu agressif d'acide sulfurique 0.5 mol.L^{-1} ont été étudiées par la gravimétrie, les tracés des courbes de polarisation Tafel et les mesures d'impédances spectroscopiques. Pour enrichir et expliquer les résultats obtenus, des paramètres chimiques quantiques des trois molécules synthétisées ont été calculés à l'aide de la théorie de la densité fonctionnelle DFT.

3. Structure de la thèse

Cette recherche a été divisée en quatre chapitres:

- ✚ Une introduction qui présente le contexte général relatif à la problématique, les objectifs de recherche et offre une brève description de la méthodologie de cette thèse de doctorat.
- ✚ Le premier chapitre consiste en un rappel bibliographique sur la corrosion, les inhibiteurs de corrosion, suivi d'une synthèse bibliographique sur les hydroxyphosphonates et les α -aminophosphonates ainsi que leurs applications.
- ✚ Le deuxième chapitre décrit l'étude du pouvoir inhibiteur de l'acide hydroxyphenyl

phosphonique (**DPA**) vis-à-vis de deux aciers le N304 et le XC48 dans le milieu corrosif d'acide sulfurique 0.5 mol.L^{-1} par les courbes de polarisation et la spectroscopie d'impédance électrochimique et les paramètres chimiques quantiques de la molécule étudiée ont été calculées en utilisant la méthode DFT au niveau B3LYP/6-31G (d.p) .

- ✚ Le troisième chapitre présente la synthèse de trois molécules α -aminophosphonates à savoir, le Diethyl [(phenylamino) (pyridin-2-yl) methyl] phosphonate (**2-DPAPMP**), le Diethyl [(phenylamino) (pyridin-3-yl) methyl] phosphonate (**3-DPAPMP**) et le Diethyl [(phenylamino)(pyridin-4-yl) methyl] phosphonate (**4-DPAPMP**) et leurs caractérisations par les méthodes spectroscopiques UV-vis, IR-TF, RMN ^1H , RMN ^{13}C et RMN ^{31}P .
- ✚ Le quatrième chapitre décrit l'influence de l'ajout des α -aminophosphonates synthétisés, le (2-DPAPMP), le (3-DPAPMP) et le (4-DPAPMP) sur le taux de la corrosion de l'acier au carbone XC48 en milieu acide sulfurique 0.5 mol.L^{-1} par différentes techniques électrochimiques (la gravimétrie, les courbes de polarisation et la spectroscopie d'impédance électrochimique). En outre, une corrélation entre les structures moléculaires des molécules synthétisés et l'activité inhibitrice a été effectuée en utilisant la méthode DFT au niveau B3LYP/6-31G (d.p) .
- ✚ Ce travail se termine par une conclusion générale et souligne également plusieurs recommandations pour les recherches futures.

Références

- [1] Yurii I. Kuznetsov, Organic Corrosion Inhibitors of Metals. 1996.
- [2] L. Wang, M. J. Zhu, F. C. Yang, and C. W. Gao, "Study of a triazole derivative as corrosion inhibitor for mild steel in phosphoric acid solution," International Journal of Corrosion, vol. 2012, pp. 1–6, 2012.
- [3] V. S. Sastri, Green Corrosion Inhibitors. 2011.
- [4] L. Wang, "Inhibition of mild steel corrosion in phosphoric acid solution by triazole derivatives," Corrosion Science, vol. 48, no. 3, pp. 608–616, 2006.
- [5] M. A. Hegazy, M. Abdallah, and H. Ahmed, "Novel cationic gemini surfactants as corrosion inhibitors for carbon steel pipelines," Corrosion Science, vol. 52, no. 9, pp. 2897–2904, 2010.
- [6] M.R. laamari, J.Benzakour , F.Berrekhis , M.Bakasse , D.Villemin, Arabian Journal of Chemistry (2012).
- [7] Bouklah, O.Krim, O.Messali, M.Hammouti, B.Elidrissi, A.Warad, I , Scholars Research Library, 3,5(2011) 283-293.
- [8] D.Gopi, S.Manimozhy, K.M. Govimdaraju, P.Manisankar and S.Rejeswari, J.Appl chem, 37

- (2007) 439.
- [9] S. Manahan, *Toxicological Chemistry and Biochemistry*, Third Edition. 2002.
- [10] G. Gunasekaran and L. R. Chauhan, "Eco friendly inhibitor for corrosion inhibition of mild steel in phosphoric acid medium," *Electrochimica Acta*, vol. 49, no. 25, pp. 4387–4395, 2004.
- [11] S. Chafaa, J. Meullemeestre, M. Schwing, F. Vierling, V. Bohmer, and W. Vogt, "o," vol. 76, pp. 1425–1434, 1993.
- [12] D. W. Allen, *Organophosphorus Chemistry: Volume 43*, vol. 43. 2014.
- [13] R. Engel, "Phosphonates as Analogues of Natural Phosphates," *Chemical Reviews*, vol. 77, no. 3, pp. 349–367, 1977.
- [14] A. N. Turanov and V. K. Karandashev, "Adsorption of lanthanides(III) from aqueous solutions by fullerene black modified with di(2-ethylhexyl)phosphoric acid," *Central European Journal of Chemistry*, vol. 7, no. 1, pp. 54–58, 2009.
- [15] F. A. K.-J. Schmidt, *The Chemistry of Organophosphorus Pesticides*. 1973.
- [16] M. S. Bhatia and Pawanjit, "Phosphorus-containing heterocycles as fungicides: Synthesis of 2,2'-diphenylene chlorophosphonate and 2,2'-diphenylene chlorothiophosphonate," *Experientia*, vol. 32, no. 9, p. 1111, 1976.
- [17] N. D. Shashikumar, "Preparation of New α -aminophosphonate derivatives by kabachnik-fields reaction using a recyclable catalyst," *Journal of Chemistry*, vol. 2013, 2013.
- [18] A. J. Nathan and A. Scobell, "How China sees America," *Foreign Affairs*, vol. 91, no. 5, pp. 1689–1699, 2012.
- [19] H. S. Awad, "The effect of zinc-to-HEDP molar ratio on the effectiveness of zinc-1, hydroxyethylidene-1,1 diphosphonic acid in inhibiting corrosion of carbon steel in neutral solutions," *Anti-Corrosion Methods and Materials*, vol. 52, no. 1, pp. 22–28, 2005.
- [20] F. Benghanem, S. Chafaa, G. M. Bouet, and M. A. Khan, "Potentiometric studies of 4-mono(dihydroxyphosphonyl) methyl phenol and 2,6-bis(dihydroxyphosphonyl) methyl 4-methyl phenol complexes with cobalt(II), nickel (II), copper (II), zinc (II) and cadmium (II)," *Phosphorus, Sulfur and Silicon and Related Elements*, vol. 170, no. March 2015, pp. 159–169, 2001.
- [21] A. Hellal, S. Chafaa, N. Chafai, and L. Touafri, "Synthesis, antibacterial screening and DFT studies of series of α -amino-phosphonates derivatives from aminophenols," *Journal of Molecular Structure*, vol. 1134, pp. 217–225, 2017.
- [22] V. Bohmer, W. Vogt, S. Chafaa, J. Meullemeestre, M. Schwing, and F. Vierling, "Synthesis and Potentiometric Determinations of their pK_a Values," vol. 76, pp. 139–149, 1993.
- [23] Frisch MJ, Trucks GW, Schlegel HB, Scuseria GE, Robb MA, Cheeseman JR, et al. *Gaussian 09, Revision A.1*. Wallingford, CT: Gaussian Inc.; 2009.
- [24] Dennington R, Keith T, Millam J. *GaussView, Version 5*. Shawnee Mission, KS: Semichem Inc.; 2009.

CHAPITRE I

RAPPELS THÉORIQUES ET ÉTUDE BIBLIOGRAPHIQUE

I. Rappels théoriques et étude bibliographique

I.1. Définition de la corrosion

Le mot corrosion signifie une détérioration du matériau ou du métal ou des dommages de surface dans un environnement agressif, c'est un processus d'oxydation chimique ou électrochimique, dans lequel le métal transfère des électrons à l'environnement et subit un changement de valence de zéro à une valeur positive, donc la corrosion est un phénomène qui détruit le matériau et réduit ses propriétés, le rendant inutilisable pour une application prévue. La corrosion peut causer des dommages dangereux et coûteux, on estime qu'elle détruit environ de 3 à 4% du produit national brut dans les pays industrialisés, en outre qu'environ 20% [1] de cette perte aurait pu être sauvée grâce à une meilleure utilisation des connaissances existantes en matière de protection anticorrosion, le transfert de connaissances et la technologie et développement technique.

I.2. Types de corrosion

Selon la nature du milieu environnant avec lequel le matériau rentre en interaction, la corrosion peut être classée en trois grandes classes : chimique, bactérienne et électrochimique.

I.1.1. La corrosion chimique

Ce type de corrosion chimique est la conséquence d'une réaction hétérogène entre une phase solide et une phase liquide, elle ne fait pas intervenir le passage d'un courant électrique elle est le plus souvent accompagnée de corrosion électrochimique.

I.1.2. La corrosion bactérienne

La corrosion bactérienne est l'attaque des métaux par les produits du métabolisme de certains micro-organismes, on observe ce type de corrosion le plus souvent sur les canalisations enterrées et sur les ouvrages immergés en eau de mer.

I.1.3. La corrosion électrochimique (humide)

Si le réactif est liquide, il est en général, accompagné d'une corrosion électrochimique produite essentiellement par l'oxydation d'un métal sous forme d'ions ou d'oxydes. Par ailleurs, elle se produit par des transferts électroniques entre un métal et une solution électrolytique à son contact (circulation d'un courant électrique). La corrosion électrochimique d'un matériau correspond à une réaction d'oxydo-réduction, où les réactions cathodiques et anodiques sont indissociables.

I.3. Protection contre la corrosion

Les dommages dus à la corrosion impactent les activités industrielles à plusieurs niveaux par exemple dans l'un des premiers champs pétroliers développés dans la mer du Nord était « Greater Ekofisk » jusqu'au début des années 1980, la corrosion dans les tubes de production était la cause de 44% de tous les coûts d'entretien de « Ekofisk » [2]. Il est évident que tous ces problèmes représentent un grand défi et nécessitent un haut niveau d'intervention et cela permettra un renouvellement moins fréquent des matériaux, générant ainsi une économie sensible. Plusieurs approches de prévention sont envisageables tels que la protection cathodique, les revêtements anticorrosion et les inhibiteurs de corrosion. D'une manière générale il est possible d'agir sur le matériau lui-même, sur la surface du matériau, ou sur l'environnement avec lequel le matériau est en contact. Les méthodes de protection et de prévention contre la corrosion sont les suivantes :

I.3.1. Protection par revêtements

Ce type de revêtement nécessite tous une préparation de la surface du métal de base de façon à ce que le revêtement soit adhérent. Les revêtements de protection sont disponibles en deux types différents, protection anodique et protection cathodique.

I.3.1.1. La protection cathodique

La protection cathodique est une technique permettant de réduire la vitesse de corrosion d'un matériau métallique, en présence d'un milieu aqueux, en diminuant le potentiel de corrosion du métal (polarisation cathodique d'où le terme protection cathodique). La surface métallique à protéger est alors placée à un potentiel tel que la vitesse de corrosion devient acceptable sur toute la surface du métal en contact avec le milieu aqueux.

Cette protection s'applique à toute structure métallique en contact avec un environnement aqueux notamment les ouvrages en acier au carbone enterrés ou immergés, les surfaces internes de capacités métalliques contenant un électrolyte, ainsi qu'aux armatures du béton. La protection cathodique est souvent associée à des procédés de prévention de la corrosion tels que les revêtements (peintures, polymères...).

I.3.1.2. La protection anodique

Cette méthode n'est applicable qu'aux métaux passivables. A l'aide d'un générateur de courant, on provoque dans un premier temps la passivation du métal par un courant relativement intense (environ 5A/m^2), puis on entretient cette passivation par un courant plus

faible ($<1\text{A/m}^2$). Cette méthode n'est employée que pour les milieux très corrosifs, pour lesquels la protection cathodique nécessite des intensités trop élevée.

I.3.2. Protection par inhibiteurs de corrosion

I.3.2.1. Définition

Les inhibiteurs de corrosion constituent un moyen à part entière de protection contre la corrosion métallique. Ce sont des substances ou des mélanges qui, en faible concentration et en environnement agressif, inhibent, empêchent ou minimisent la corrosion [3]. Les inhibiteurs présentent l'originalité d'être le seul moyen d'intervention à partir du milieu corrosif, ce qui est en fait une méthode de contrôle de la corrosion facile à mettre en œuvre et peu onéreuse.

Les nombreuses études consacrées, à ces composés, ont abouti à proposer des produits ou des mélanges de produits précis correspondant à des systèmes de corrosion (couples métal-milieu corrosif) donnés. Cependant, il est nécessaire de connaître les données de base de fonctionnement de ces inhibiteurs, leurs limites d'utilisation, leur toxicité particulière, afin de les utiliser avec une marge suffisante de sécurité.

I.3.2.2. Propriétés des inhibiteurs

D'une manière générale un inhibiteur doit :

- ✚ Abaisser la vitesse de corrosion d'un métal, sans en affecter les caractéristiques physico-chimiques, en particulier la résistance mécanique (par exemple, risque de fragilisation par l'hydrogène en milieu acide).
- ✚ Être stable en présence des autres constituants du milieu, en particulier vis-à-vis des oxydants.
- ✚ Être stable aux températures d'utilisation.
- ✚ Être efficace à faible concentration.
- ✚ Être compatible avec les normes de non-toxicité.
- ✚ Et ne coûte pas cher.

I.3.2.3. Classes des d'inhibiteurs

Généralement, les inhibiteurs sont classés avec plusieurs façons [4], en fonction de leurs domaines d'applications, leurs nature (inhibiteurs organiques ou inorganiques), leurs mécanismes d'actions électrochimique (inhibiteurs anodiques, cathodiques ou mixtes) et leurs mécanismes d'interface et principes d'action (adsorption à la surface du métal et/ou formation d'un film protecteur).

I.3.2.3.1. Selon la composition chimique

a. Les inhibiteurs organiques

Les inhibiteurs organiques sont généralement constitués de sous produits de l'industrie pétrolière. Ils comportent une partie non polaire, hydrophobe, constituée d'une ou plusieurs chaînes hydrocarbonées et une partie polaire, hydrophile, constituée d'un ou plusieurs groupes fonctionnels. Généralement les inhibiteurs doivent posséder au moins un hétéroatome servant de centre actif pour leur fixation sur le métal amine (-NH₂), hydroxyle (-OH), mercapto (-SH), phosphonate (-PO₃H₂), sulfonate (-SO₃H), carboxyle (-COOH). En général, les inhibiteurs organiques ont les deux actions, cathodique, anodique et la protection par une adsorption de surface [5], ont site:

- ✚ Composés organiques azotés (amines primaires, secondaires et tertiaires...).
- ✚ Composés organiques soufrés (les composés sulfonium (RR'R"S, les thiazoles (C₃H₃NS).
- ✚ Composés organiques contenant de l'oxygène (HC≡C-CH₂⁻, C₆H₅-COONa, (CH₂)₈-(COO⁻)₂

b. Les inhibiteurs inorganiques

En général, les inhibiteurs inorganiques ont des actions cathodiques ou anodiques. Ils sont utilisés dans des milieux voisins de la neutralité ou alcalins, suivant qu'ils nécessitent plus ou moins d'oxygène dissous dans le milieu corrosif pour être efficace, ont site:

- ✚ Inhibiteurs passivants (Chromates et bichromates CrO₄²⁻, Cr₂O₇²⁻, Molybdates MoO₄²⁻, Tungstates WO₄²⁻, Vanadates VO₄³⁻(ortho) et VO₃⁻(méta)).
- ✚ Inhibiteurs non passivants (Phosphates(Na₃PO₄) et polyphosphates ((NaPO₃)₆), Phosphonates (l'acide nitrilotris méthylène phosphonique).

I.3.2.3.2. Selon la nature électrochimique

Dans la classification relative au mécanisme d'action électrochimique, on peut distinguer : les inhibiteurs anodiques, cathodiques ou mixtes (regroupant alors les deux premières propriétés).

a. Inhibiteurs anodiques

Leur mode d'action consiste à élever la valeur du potentiel de corrosion du matériau afin de l'amener à une valeur pour laquelle il y a formation d'un film passif protecteur sur l'anode [6]. Même si les inhibiteurs anodiques sont très efficaces et souvent utilisés, ils ont généralement une propriété indésirable, lorsque la teneur en inhibiteur est/ou devient progressivement abaissée, la surface métallique n'est plus entièrement couverte, et elle

fonctionne comme anode. Ce sont des substances inorganiques comme les orthophosphates, les silicates et les chromates.

b. Inhibiteurs cathodiques

Leur mode d'action se traduit par une diminution de la vitesse de la réaction cathodique et donc par un déplacement du potentiel de corrosion vers des valeurs moins nobles. Ce sont généralement des cations qui peuvent migrer vers la surface cathodique, où ils précipitent sous formes de sels basiques ou d'hydroxydes, formant des films adhérents et compacts. D'après leur mode d'action on observe qu'ils sont utiles dans les environnements très acides. On peut distinguer des inhibiteurs cathodiques incluent des combinaisons de zinc, de nickel, de magnésium, des phosphates alcalins et des combinaisons d'arsenic...

c. Inhibiteurs mixtes

Les inhibiteurs mixtes agissent sur les sites anodiques et cathodiques en même temps, ils réduisent le taux de corrosion sans changement du potentiel de corrosion. Généralement ils agissent par l'adsorption extérieure au-dessus de la surface de l'acier et forment par conséquent une couche protectrice mince.

I.3.2.3.3. Selon leurs mécanismes d'action inter faciale

Le mécanisme d'inhibition est très complexe et n'a pas pu être expliqué par aucune théorie unique. Toutefois, il en existe un certain nombre de considérations qui expliquent le mécanisme pour lequel chaque inhibiteur agit dans les conditions dans lesquelles il est placé, les mécanismes de base de l'inhibition sont les suivants:

a. Adsorption des molécules inhibitrices à la surface métallique

Pour ce type d'action, l'inhibiteur est le plus souvent une molécule organique assez volumineuse comportant un groupe polaire qui s'adsorbe à la surface du métal à protéger et ralentit la réaction de dissolution de ce dernier, dans ce cas on distinguent deux types d'adsorption : la physisorption et la chemisorption.

b. La précipitation

L'inhibiteur précipite à la surface du métal, crée une barrière de diffusion pour l'oxygène et gêne également la diffusion des ions métalliques dissous vers la solution et, de ce fait, augmente la surtension anodique.

c. La passivation

Lorsqu'un métal a une zone de comportement passif, on ajoute une substance oxydante

qui favorise la formation de la couche protectrice passive.

d. Élimination de l'agent corrosif (oxydant)

Dans ce cas on ajoute une substance qui consomme l'oxygène dissous dans le milieu agressif.

I.3.3. Isothermes d'adsorption

Le processus d'inhibition de la corrosion est basé sur l'adsorption de l'inhibiteur à la surface du métal; Pour connaître le mode de cette adsorption il est très important de calculer l'isotherme d'adsorption. L'isotherme d'adsorption peut être dérivée de la couverture de la surface de la courbe (θ) par rapport à la concentration de l'inhibiteur. Les isothermes d'adsorption les plus fréquemment utilisés sont Langmuir, Temkin et Frumkin.

I.3.3.1. Isotherme de Langmuir

L'isotherme de Langmuir suppose qu'il existe à la surface un nombre fixe de sites, chacun de ces sites ne peut adsorber qu'une seule particule. La corrélation entre la fraction (θ) et la concentration d'inhibiteur C_{inh} dans le milieu corrosif est donnée par l'équation suivante [7].

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

Où, θ : Représente le taux de recouvrement de la surface par l'inhibiteur ($0 < \theta < 1$)

C_{inh} : La concentration de l'inhibiteur

Les valeurs de l'énergie libre standard de Gibbs (ΔG_{ads}^0) sont calculées en utilisant l'équation suivante [8].

$$K_{ads} = \frac{1}{5.55} \cdot e^{\left(\frac{\Delta G_{ads}^0}{RT}\right)} \quad (I.2)$$

Où, **55.5**: La concentration molaire de l'eau dans la solution

R : La constante de gaz ($8.314 \text{ K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$)

T : La température absolue

I.3.3.2. Isotherme de Temkin

Dans le modèle de Temkin, il ya attraction ou répulsion entre les espèces adsorbées à la surface. L'énergie libre d'adsorption de l'adsorbat et les constantes de vitesse chimiques sont une fonction linéaire de θ . L'équation de l'isotherme de Temkin est :

$$bC_{inh} = \frac{\exp(a\theta) - 1}{1 - \exp[-a(1 - \theta)]} \quad (I.3)$$

Où, θ : Représente le taux de recouvrement

a: La constante d'interaction entre particules adsorbées ($0.2 \leq \theta \leq 0.8$).

b: Désigne le coefficient d'adsorption.

C_{inh} : La concentration de l'inhibiteur dans l'électrolyte.

I.3.3.3. Isotherme de Frumkin

L'équation de l'isotherme de Frumkin est représentée par l'équation suivante :

$$\ln\left(\frac{\theta}{c(\theta - 1)}\right) = \ln K + 2a\theta \quad (I.4)$$

Où, **a** : Les interactions entre deux espèces à la surface sont attractives [9].

θ : Représente le taux de recouvrement

I.4. Rappels sur les composés organophosphorés

I.4.1. Introduction

Le nom phosphore, dérive du mot grec $\phi\acute{o}\sigma\phi\omicron\rho\omicron\rho\acute{o}\varsigma$ (*phosphoros*), qui signifie « porteur de lumière » et évoque la planète Vénus, cette origine a été attribuée au fait que le phosphore blanc émet de la lumière visible dans l'obscurité quand il est exposé à l'air, par chimiluminescence.

Le phosphore se présente sous plusieurs formes de couleurs différentes : blanc-jaune, rouge et violet-noir. Sa découverte est attribuée à l'alchimiste allemand Hennig Brandt en 1669, à partir de l'urine. Le procédé resta longtemps secret, mais malgré tout, le chimiste allemand Jean Kunckel en 1747, puis le physicien anglais Robert Boyle réussirent en 1680 ont trouver leur propre voie de synthèse. En 1737 la recette fût enfin devenue publique par Jean Hellot[10], mais il fallait attendre jusqu'aux années 1830 pour que la fabrication commerciale du phosphore ne soit développée. Aujourd'hui, le phosphore est disponible et à moindre cout et sa grande réactivité en fait un excellent matériau de départ pour la synthèse des composés organophosphorés [11].

I.4.2. Les composés organophosphorés

Les composés organophosphorés sont une catégorie de dérivés du phosphore. L'intérêt pour la synthèse de ces composés organophosphorés était un certains temps relativement limité, préoccupant principalement les personnes impliquées dans la préparation de matériaux présentant un certain intérêt commercial tels que, la préparation d'insecticides, des produits chimiques agricoles, des détergents et des retardateurs de flamme, cependant les développements récents ont permis de comprendre ces composés organophosphorés et leurs

synthèses de manière significative, non seulement dans les applications commerciales, mais aussi dans de nombreuses procédures de synthèse biologiques et une grande utilité pour faciliter d'autres transformations organiques [12-15].

Actuellement les composés organophosphorés constituent une classe importante de composés de grande activité dans différents domaines industriels, agricoles et médicales [16-17], et plusieurs livres, chapitres de livres ou revues ont été axés sur la construction de la liaison P – C [18].

Les composés organophosphorés 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 [18]. Le **tableau. I.1** représente les structures des composés du phosphore tri coordonnés et tétra coordonnés liés aux oxyacides avec leurs noms généraux. Ils sont organisés en fonction de l'état d'oxydation et du nombre de liaisons de type carbone – phosphore. [19].

Tableau. I.1. Les différentes classes des composés organophosphorés.

Nombres d'oxydation					
-III	-I	0	+I	+III	+V
Phosphines	Oxyde de Phosphine	Phosphore	Acide Hypophosphoreux	Acide Phosphoreux	Acide Phosphorique
$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{H}-\text{P} \\ \\ \text{H} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{R}^1-\text{P}-\text{R}^3 \\ \\ \text{R}^1 \end{array}$	P	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{H}-\text{P}-\text{OH} \\ \\ \text{H} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{H}-\text{P}-\text{OH} \\ \\ \text{OH} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{HO}-\text{P}-\text{OH} \\ \\ \text{OH} \end{array}$
			Acide Phosphinique	Acide Phosphonique	
$\begin{array}{c} \text{R}^3 \\ \\ \text{R}^1-\text{P} \\ \\ \text{R}^2 \end{array}$			$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{R}^1-\text{P}-\text{OH} \\ \\ \text{R}^2 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{R}^1-\text{P}-\text{OH} \\ \\ \text{OH} \end{array}$	
				Phosphite	
$\begin{array}{c} \text{R}^3 \\ \\ \text{R}^1-\text{HP}^+ \\ \\ \text{R}^2 \end{array}$				$\begin{array}{c} \text{OR}^1-\text{P}-\text{OR}^3 \\ \\ \text{OR}^2 \end{array}$	

I.4.3. Phosphonates

Les phosphonates ou les acides phosphoniques, sont des composés organophosphorés caractérisé par le groupe $\text{R}^1\text{PO}(\text{OR}^2)(\text{OR}^3)$, dans lequel R^1 , R^2 et R^3 représentent un atome d'hydrogène, un groupe alkyle ou un groupe aryle (**schéma.I.1**).

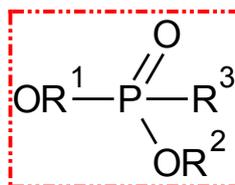


Schéma I.1. Structure générale des phosphonates.

L'étude des phosphonates synthétiques a été initiée par Lassaingne en 1820 avec l'estérification des alcools et de l'acide phosphorique. Fin 19^{ème} et début 20^{ème} siècles, A. E. Arbuzov a mené des recherches sur la chimie des composés du phosphore trivalent, de ce travail est née la réaction bien connue de Michaelis-Arbuzov, pour la création de la liaisons carbone – phosphore (C-P), cette réaction a été inventée en 1898 par Michaelis et étudié et développée ensuite en 1906 par Arbuzov [20-22].

La réaction de Michaelis-Arbuzov consiste principalement à faire réagir un halogénures d'alkyle primaires et un trialkyle phosphite pour donner un alkylphosphonate (**schéma I.2**), elle est largement utilisée pour la synthèse de divers phosphonates, phosphinates et oxydes de phosphines et plusieurs revues ont été publiés [23-25].

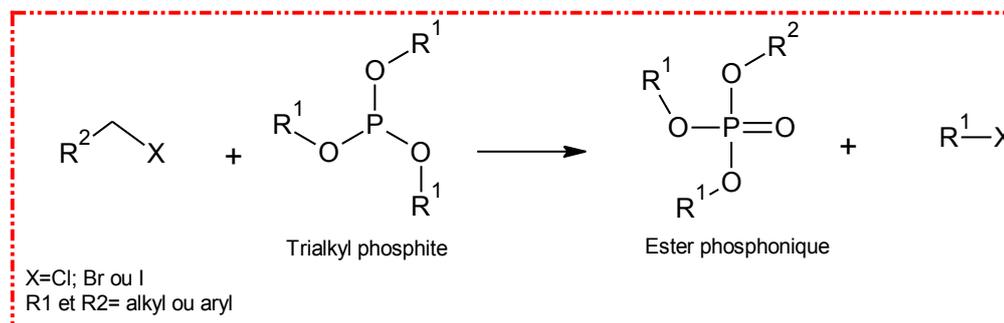


Schéma I.2. Réaction de Michaelis-Arbuzov.

Au cours des dernières années, plusieurs chercheurs ont donné une grande importance à la synthèse et à la caractérisation de ces composés vue leurs importances, dans ce qui suit, nous présentons quelques travaux:

En 1958 **A. J. SPEZIALE** et al [26], ont synthétisé le diéthyl carbamoyl méthyl phosphonates, en réagissant le 2-chloro-N, N-diéthylacétamide avec le triéthylphosphite en se basant sur la réaction de Michaelis-Arbuzov (**schéma I.3**). Le diéthyl diéthylcarbamoylméthyl phosphonate à été isolé avec un rendement de 78%, et les spectres d'infrarouge et de résonance magnétique nucléaire était cohérent à tous égards.

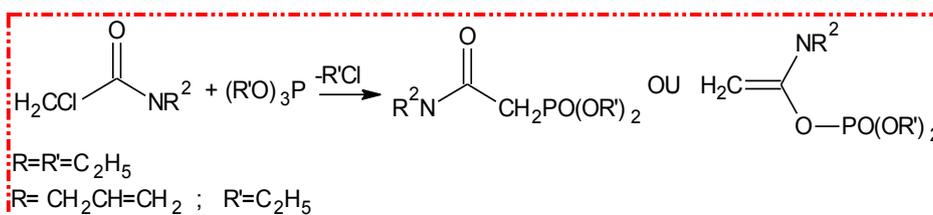


Schéma I.3. Schéma de la synthèse du diéthyle carbamoyl méthyl phosphonates.

De leur cotés **V. Bohmer** et al [27], ont synthétisés de nouveaux acides (o-hydroxyphényl) méthylphosphoniques à partir des o- (bromométhyl) - ou o- (hydroxyméthyl) phénols et trialkylphosphites en utilisant la réaction d'Arbusov (**schéma I.4**), avec des rendements variant entre 40 et 80%. Les propriétés acides et le pouvoir complexant de certains ligands vis-à-vis de quelques métaux de transition et alcalino-terreux ont été déterminés par Chafaa et al [28, 30], ainsi que les valeurs de pK_a, ont été déterminées par potentiométrie.

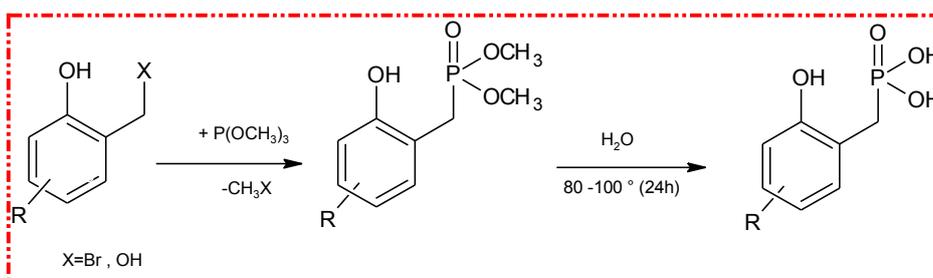


Schéma I.4. Schéma de la synthèse des acides (o-hydroxyphényl) méthyl phosphoniques

Par la suite **G.G. Rajeshwaran** et al [31], ont effectués la réaction du bromométhyl indole avec du triéthylphosphite en présence de 10% molaire de InBr₃ à température ambiante pendant 4heures, suivi de l'isolement de l'ester phosphonate avec un rendement de 80% (**schéma I.5**). Ils ont pus établir que la réaction pourrait également être effectuée toujours à température ambiante en utilisant du ZnBr₂ moins cher comme que le catalyseur précédant avec des rendements presque comparable. Les résultats obtenus les ont incités à étudier la réaction avec d'autres halogénures benzyliques.

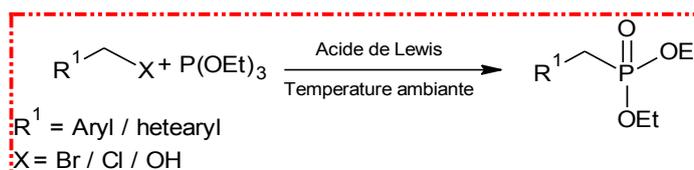


Schéma I.5. Schéma de la synthèse des acides d'esters de phosphonate d'arylméthyle.

I.4.4. Les aminophosphonates

Les aminophosphonates sont des composés organophosphorés de formule $(RO)_2P(O)CR'_2NR''_2$, ces composés occupent une place importante parmi les différents composés contenant une liaison P – C. Les aminophosphonates sont des composés analogues aux acides aminés naturels, les éléments constitutifs des peptides et des protéines dans lesquels une fraction carboxylique est remplacée par l'acide phosphonique ou des groupes apparentés. Les α -aminophosphonates et leurs dérivés, ont attiré un intérêt particulier et ont atteint une position éminente dans différents domaines de recherche comme : notamment en chimie médicinale [32-34] et agricole [35-37].

La première synthèse d'un acide aminophosphonique optiquement actif a été réalisée en 1972 par Gilmore et McBride [38]. L'acide α -aminophosphonique a été préparé par condensation du benzaldéhyde avec (R)-(+)- ou (S)-(-)- α -méthyl benzalamine pour former une base de Schiff, ensuite, le diéthyle ester a été préparé par chauffage du mélange réactionnel (base de Schiff avec le diéthyle hydrogène phosphonate) à 140°C pendant 1 heure. L'ester a été hydrolysé dans de l'acide chlorhydrique concentré ensuite évaporer et sécher. Enfin l'acide α -aminophosphonique a été obtenu en utilisant 10% du $Pd(OH)_2/C6$ à basse pression dans l'acide acétique glaciale à température ambiante enfin recristallisé dans de le mélange eau-éthanol selon le schéma I.6.

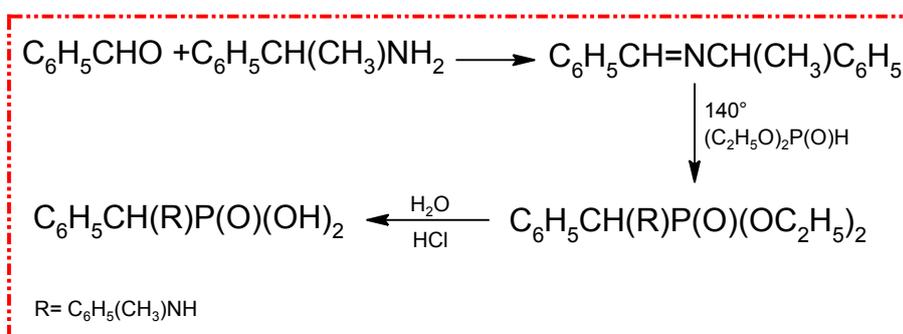


Schéma I.6. Schéma de la synthèse d'un acide aminophosphonique

Récemment **Zahed Karimi-Jaberi** et al [39-40], ont synthétisés de nouveaux dérivés d'aminophosphonates en utilisant une voie différente de celle proposée auparavant basée sur la réaction de condensation entre le triméthyl phosphite, l'aldéhyde et l'amine en présence des catalyseurs H_3BO_3 , CoCl_2 et ZnI_2 avec des rendements très satisfaisants, selon le schéma I.7.

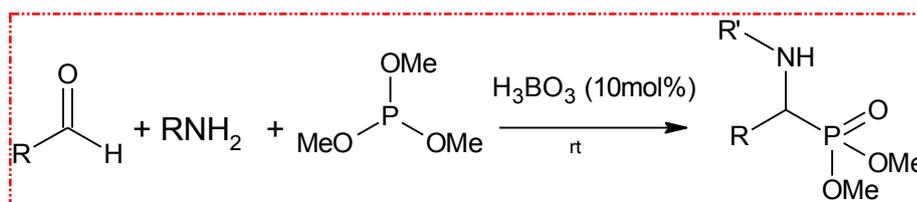


Schéma I.7. Schéma de la synthèse de nouveaux dérivés d'aminophosphonates.

Parmi les travaux consacrés à ce type de synthèse, on peut citer les travaux effectués dans notre laboratoire:

N. Aliouane et al [41], ont synthétisés en premier lieu de nouvelles molécules des phosphonates avec un nombre de groupement phosphonates variant de un à quatre groupements selon la réaction de Michaelis-arbuzov (**schéma I.8**), en second lieu ils ont étudiés les propriétés de complexation de ces molécules vis-à-vis des ions (Fe^{3+} , Cu^{2+}).

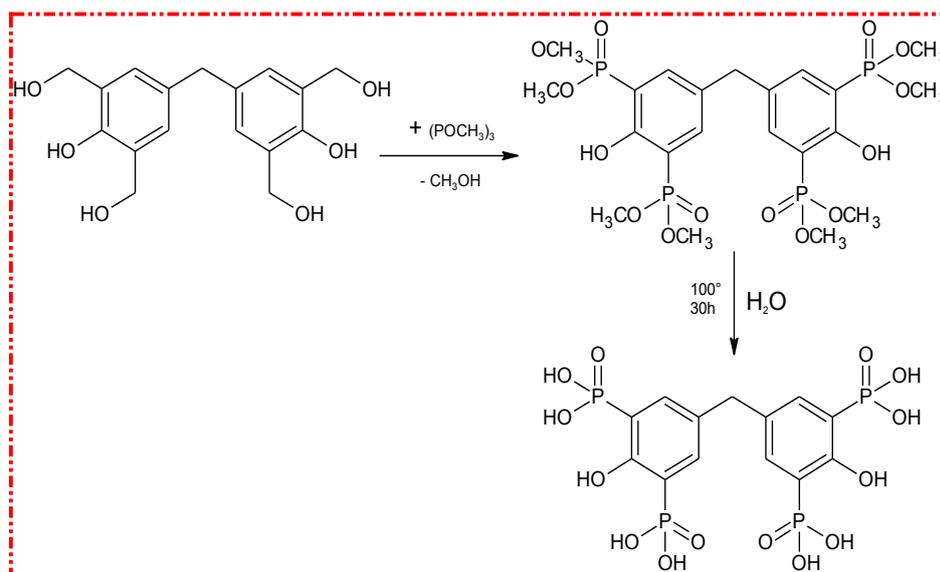


Schéma I.8. Schéma de synthèse de nouveaux dérivés de phosphonates

D'autre part, A. Hellal et al [42], ont synthétisés trois acides α -aminophosphoniques dérivés du Meta, Ortho et Para aminophénol selon la réaction d'Irani Moedritzer (**schéma I.9**), ensuite ils ont élaboré une étude théorique de la structure et de la réactivité chimique des acides α -aminophosphoniques synthétisés. Enfin ils ont évalué certaines activités biologiques (antioxydants, antibactériens et antifongiques).

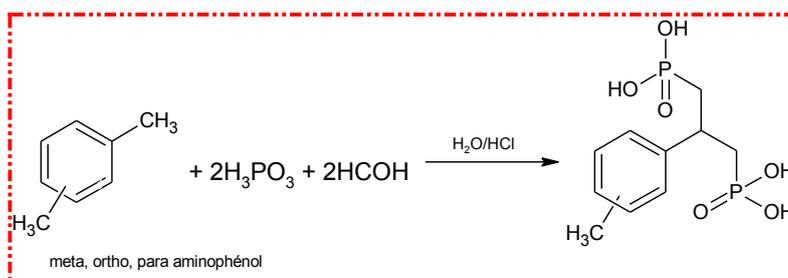


Schéma I.9. Schéma de synthèse des acides Meta, Ortho et Para α -aminophosphonique.

Il est important de présenter aussi les travaux **R. Damiche** et al [43], où ils ont synthétisés de nouveaux aminophosphonates bioactifs, ils ont étudiés leurs activités antioxydantes, anti-inflammatoires et antibactériennes ainsi que l'évaluation de leurs propriétés toxicologiques (schéma I.10).

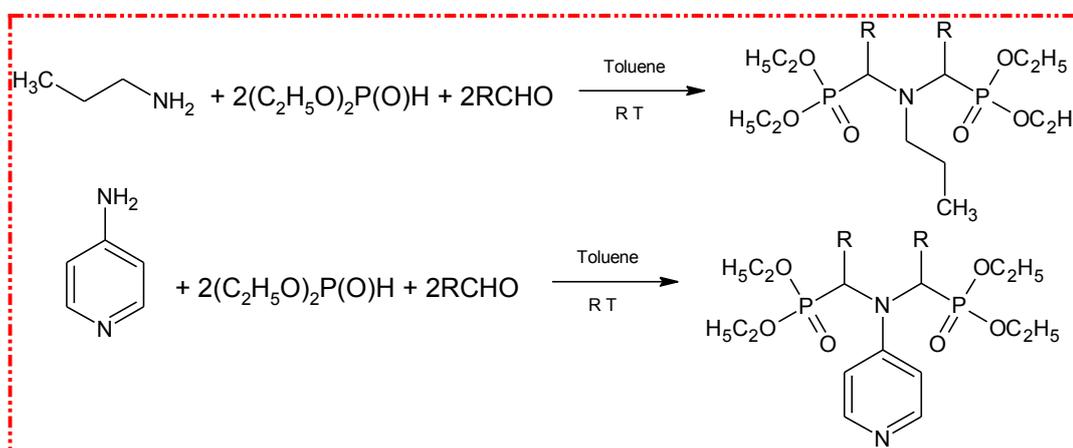


Schéma I.10. Schéma de synthèse des aminophosphonates.

Notons aussi les travaux de **L. Ouksel** et al [44], ils ont synthétisé deux familles d' α -hydroxyphosphonates ainsi que leurs acides correspondants, ensuite, ils ont étudié ces molécules entant qu'inhibiteur de la corrosion vis à vis de l'acier XC48 dans une solution agressive d'HCl (schéma I.11).

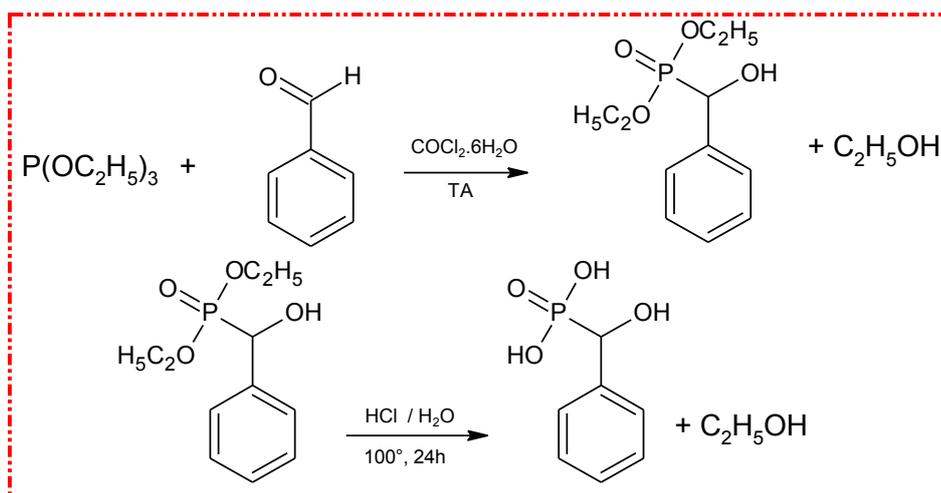


Schéma I.11. Schéma de synthèse d'α-hydroxyphosphonates.

I.4.5. Les composés organophosphorés pyridine

Depuis le début du 20^{ème} siècle, les dérivés de la pyridine ont été commercialement importants, mais surtout pendant la Seconde Guerre mondiale que de nombreuses pyridines d'intérêt commercial ont trouvé une application dans les zones de marché où la bioactivité est importante. Les composés de pyridine sont définis par la présence d'un hétérocycle à six chaînons constitué de cinq atomes de carbone et d'un atome d'azote. Les valences carbonées non reprises lors de la formation du cycle sont satisfaites par des atomes d'hydrogène. La disposition des atomes est similaire au benzène, sauf que l'un des ensembles cycliques carbone-hydrogène a été remplacé par un atome d'azote. Ces ligands macrocycliques avec atomes donneurs supplémentaires attaché à la bague ont suscité un intérêt considérable, cependant l'utilisation de dérivés de pyridine a montré un développement important, notamment dans le domaine des médicaments, de l'agrochimie et dans les produits agricoles (herbicides, insecticides, fongicides et régulateurs de croissance des plantes) [45, 49], ajoutant à ces molécules un groupements phosphonates qui jouent un rôle très important dans ces processus. Dans ce contexte plusieurs voies et procédures de préparation des phosphonates dérivés de pyridine ont été développées et décrites dans la littérature, on cite quelques uns :

En 1947 **G.M. Kosolapoff** et al [50], ont réussi à isoler une masse rouge visqueuse de cristaux plumeux jaunâtres de 9-acridine phosphonate de diéthyle brute avec un rendement de 62%, en utilisant la procédure d' Arbuzov. Le 9-acridine phosphonate de diéthyle est obtenu en réagissant le 9-chloro acridine avec le triéthylphosphite en présence de chlorure de calcium pendant six heures à 150 ° C, selon le **schéma I.12**.

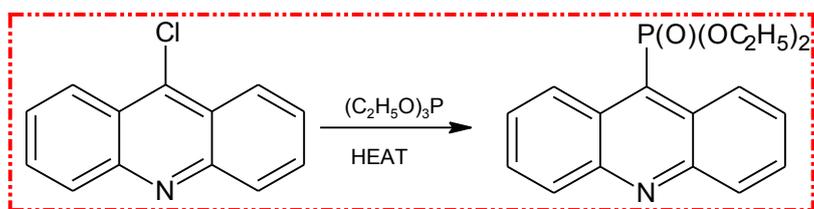


Schéma I.12. Schéma de synthèse du 9-Acridine phosphonate de diéthyle.

Dans le but d'obtenir l'acide 3-pyridine phosphonic **R . D. Bennett** et al [51], ont traités le fluoroborate de 3-pyridine diazonium par le trichlorure de phosphore cette réaction a été suivi d'un traitement avec de l'eau selon le **schéma I.13**.

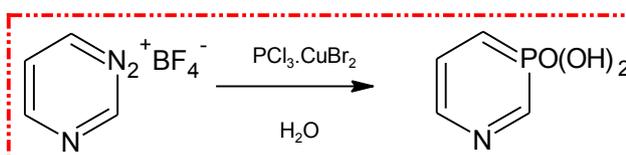


Schéma I.13. Schéma de synthèse de l'acide 3-pyridinephosphonique.

De leurs cotés **E. Maruszewska-Wieczorkowska** et al [52], ont ajoutés les esters dialkylques des acides phosphoniques et thiophosphoniques à la 2-vinylpyridine pour donner respectivement des 2-(2-pyridyl) éthyl phosphonates et des 2-(2-pyridyl) éthylthiophosphonates. La réaction est catalysée par une base à 100 °C, mais peut être effectuée sans catalyseur à des températures plus élevées (**schéma I.14**). les esters sont facilement convertis par chauffage avec de l'acide chlorhydrique aqueux en leurs acides phosphoniques correspondants.

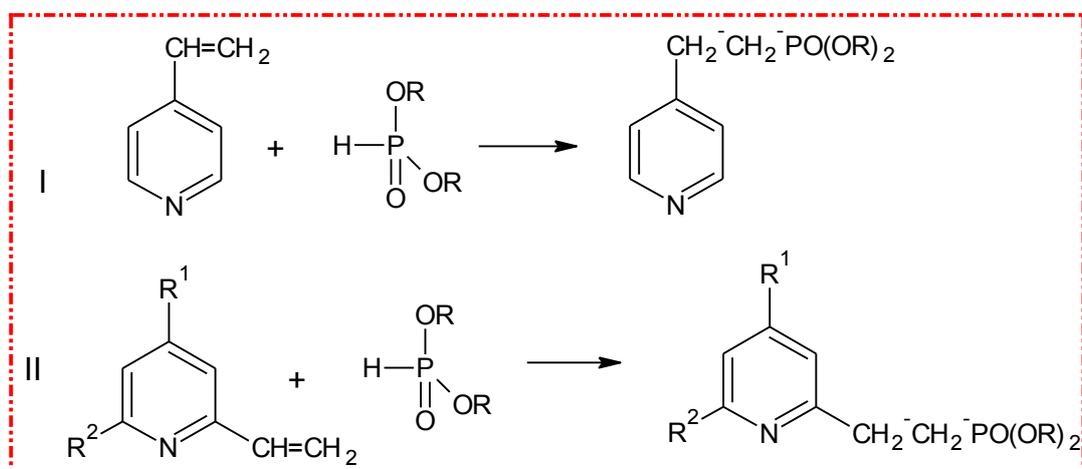


Schéma I.14. Schéma de synthèse de 2-(2-pyridyl) éthylphosphonates et de 2-(2-pyridyl) éthylthiophosphonates.

L'acide 3- (2-pyridyl) propylphosphonique a été synthétisée par **O. Martensson** et al [53], en réagissant le diéthyle vinyle phosphonate avec le 2-pyridyl acétate d'éthyle en appliquant la méthode de Michaelis; encore une fois, ces réactions sont catalysées par une base et sont effectuées à 60°C. Les produits formés subissent une hydrolyse selon le schéma I.15.

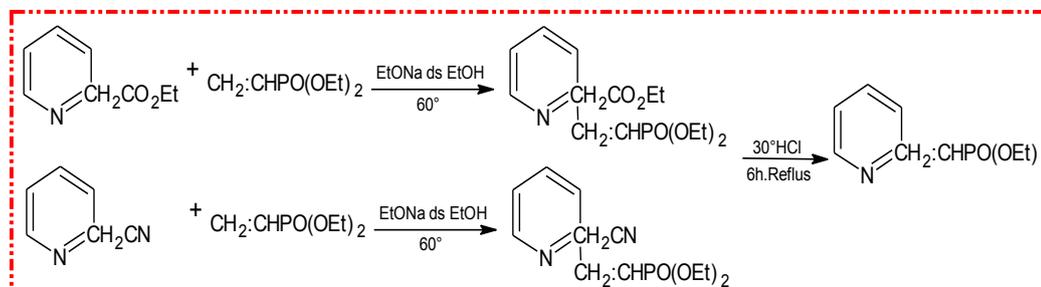


Schéma I.15. Schéma de synthèse de l'acide 3- (2-pyridyl) propylphosphonique.

Par ailleurs **R . D. Bennett** et al [54], ont synthétisés le diéthyle pyridine-2-phosphonate (**schéma I.16**). ils ont constatés que le triéthyl phosphite déplacé le groupe 2-nitro dans le 2-nitropyridine-1-oxyde lorsque les deux sont chauffés à reflux dans l'acétonitrile, ils donnent le diéthyle pyridine-2-phosphonate; dans les mêmes conditions, le 4-nitropyridine-1-oxyde et le trichlorure de phosphore ne réagissent pas.

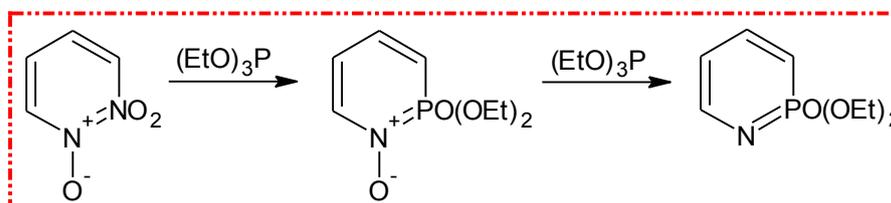


Schéma I.16. Schéma de synthèse du diéthyle pyridine-2-phosphonate.

D'autre part, une variété de substitués des oxydes de pyridine-1 en pyridine-2-phosphonates (**schéma I.17**). Le méthosulfate de 1-méthoxy-3-picolinium donne un mélange de diéthyl 3-méthylpyridine-2-phosphonate et de diéthyl 4,5-diméthylpyridine-2-phosphonate dans un rapport de 3:1. Dans cette étude les spectres de masse et de la résonance magnétique du proton de ces deux phosphonates ont été discutés. Les produits formés sont facilement converti par chauffage avec de l'acide chlorhydrique aqueux en acides phosphoniques correspondants [55,56].

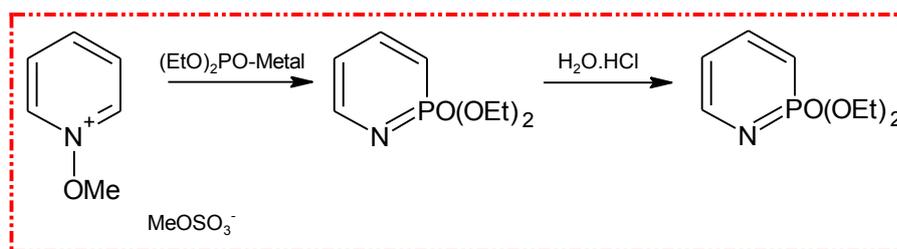


Schéma I.17. Schéma de synthèse de 2,6-diméthylpyridine.

Plus tard **B. Boduszek** et al [57], proposent que la meilleure méthode de synthèse de divers pyridine aminophosphonates est par addition du diéthyle phosphonate au pyridine aldimines, l'aldehyde pyridine réagit facilement avec les amines aliphatiques ou aromatiques dans une solution de toluène pour former des aldimines correspondantes (bases de Schiff), les imines obtenues réagissent avec le diéthyle phosphonate pour donner des esters diéthyliques d'aminophosphonates selon le schéma I.18. Les esters phosphonates obtenus étaient des solides à bas point de fusion ou des huiles épaisses. Les esters huileux ont été purifiés par conversion en sels d'oxalate.

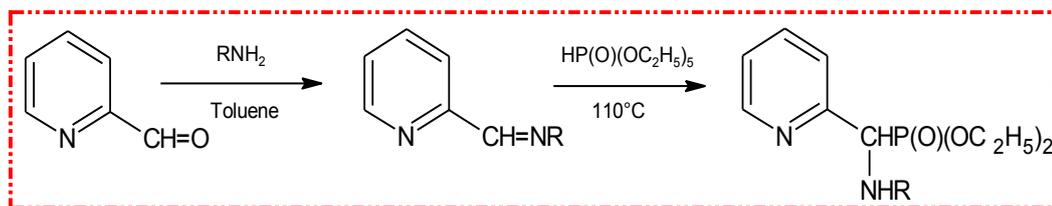


Schéma I.18. Schéma de synthèse des esters diéthyliques d'aminophosphonates.

En 2005 **Richard Frantz** et al [58], ont synthétisé d'une part six phosphonates conjugués de pyridine en utilisant la réaction de Heck, avec des rendements plus importants (72, 78, 86 et 89 %), d'autre part, ils ont étudié la complexation de ces phosphonates avec BF_3 ou RuCl_3 , ils ont conclu que les groupements phosphonates et acides phosphoniques n'interfèrent pas dans ces réactions de complexation, ce qui montre que la réactivité spécifique est de la partie pyridine, ajoutant aussi que les études d'absorption et de fluorescence ont montré un déplacement bathochrome caractéristique après complexation de l'atome d'azote (schéma I.19).

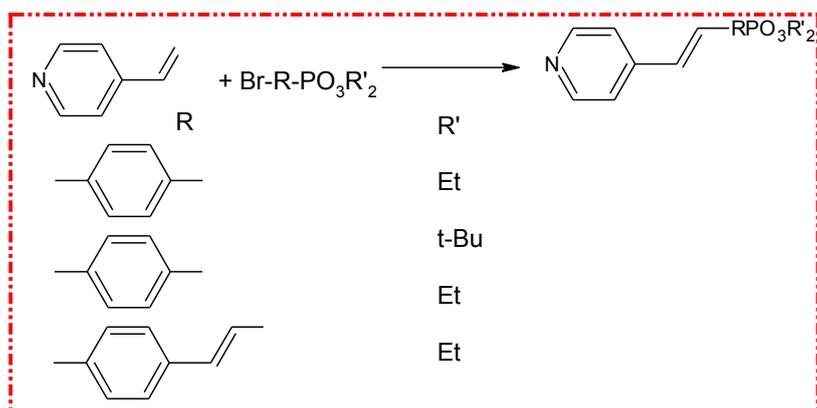


Schéma I.19. Schéma de synthèse des phosphonates conjugués de pyridine.

Récemment, **B.Z. Urowska** et al [59], ont synthétisé deux aminophosphonate dérivés de pyridine à savoir le diethyl 3-pyridylmethyl[N-(butyl) amino]phosphonate (3-PMAPE) et le diethyl 4-pyridylmethyl[N-(butyl) amino] phosphonate (4-PMAPE). Ils ont étudié leurs propriétés spectroscopiques, magnétiques avec des complexes des métaux de transition (schéma I.20).

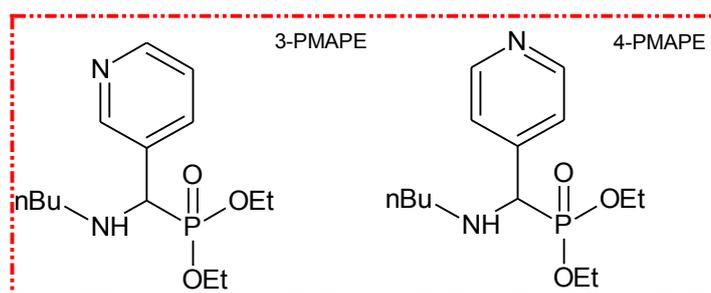


Schéma I.20. Schéma de synthèse des phosphonates (3-PMAPE) et (4-PMAPE).

I.5. Application des composés organophosphorés

Les composés organophosphorés présentent un intérêt actuel considérable, ils ont trouvés une grande gamme d'application dans les différents domaines, ils sont principalement appliqués comme régulateurs de la croissance des plantes [60], fongicides [61], inhibiteurs d'enzymes [62], agents anticancéreux [63], herbicides [64] et plusieurs aminophosphonates semblent importants dans les étapes du métabolisme des protéines et d'acides aminés tel que l'acide α -amino éthyle phosphonique [65]. Dans ce qui suit on site quelques applications:

I.5.1. Dans la biologie et la médecine

En 1947, un chimiste impliqué dans la synthèse des phosphonates a observé que la liaison était stable et, par conséquent, il y avait une possibilité d'apparition de phosphonates

dans la nature, mais l'identification réelle d'un phosphonate naturel est finalement arrivé qu'en 1959 par Horiguchi et Kandatsu) [66,67], ils ont identifié l'acide 2-aminoéthylphosphonique ($\text{NH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-P(=O)(OH)}_2$, AEP) (**schéma I.21**). La découverte de ce composé a conduit aux recherches sur la distribution, les voies métaboliques, les propriétés chimiques et la signification biologique des phosphonates naturels.

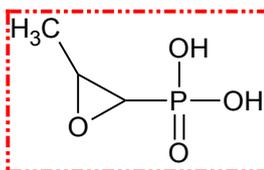
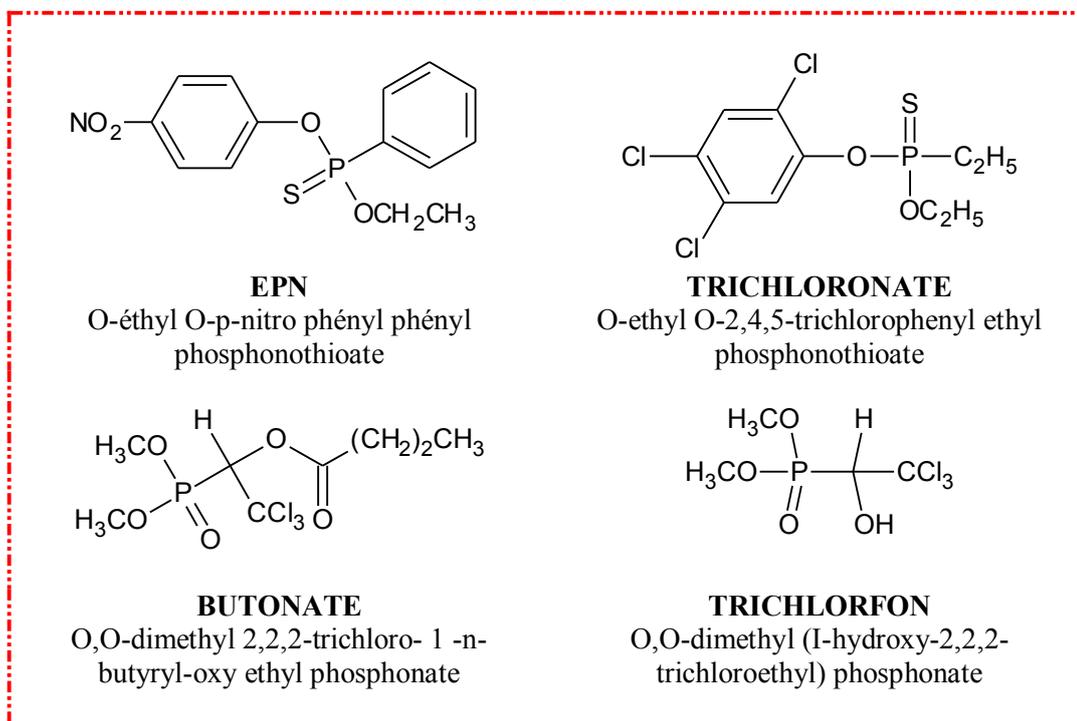


Schéma I.21. Structure de l'acide 2-aminoéthylphosphonique

L'utilisation des composés organophosphorés comme insecticides s'est considérablement développée au cours de la dernière décennie en raison de leur toxicité chronique relativement faible pour les mammifères et de leur persistance environnementale limitée par rapport aux insecticides organochlorés. Le **schéma I.22** [68] regroupe les structures chimiques de quelques insecticides.



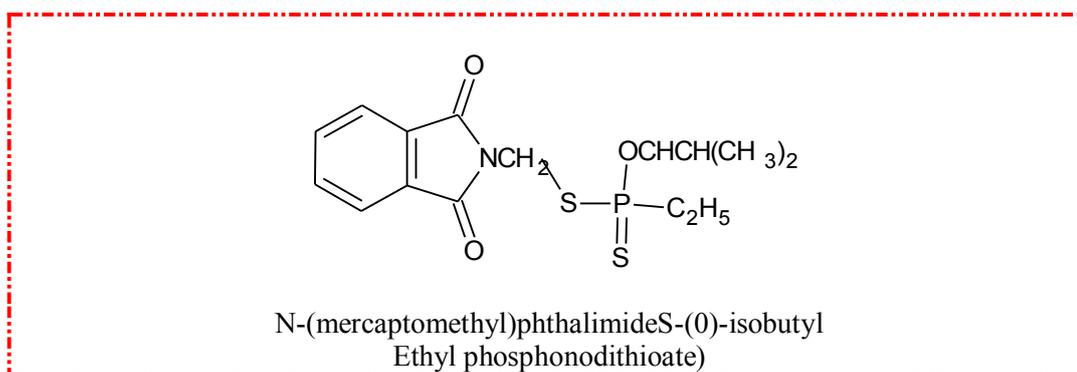


Schéma I.22 . Structures chimiques des insecticides.

Les organophosphorés sont aussi utilisés comme pesticides le **schéma .23** regroupe les structures de quelques pesticides destinés à l'usage agricole [69].

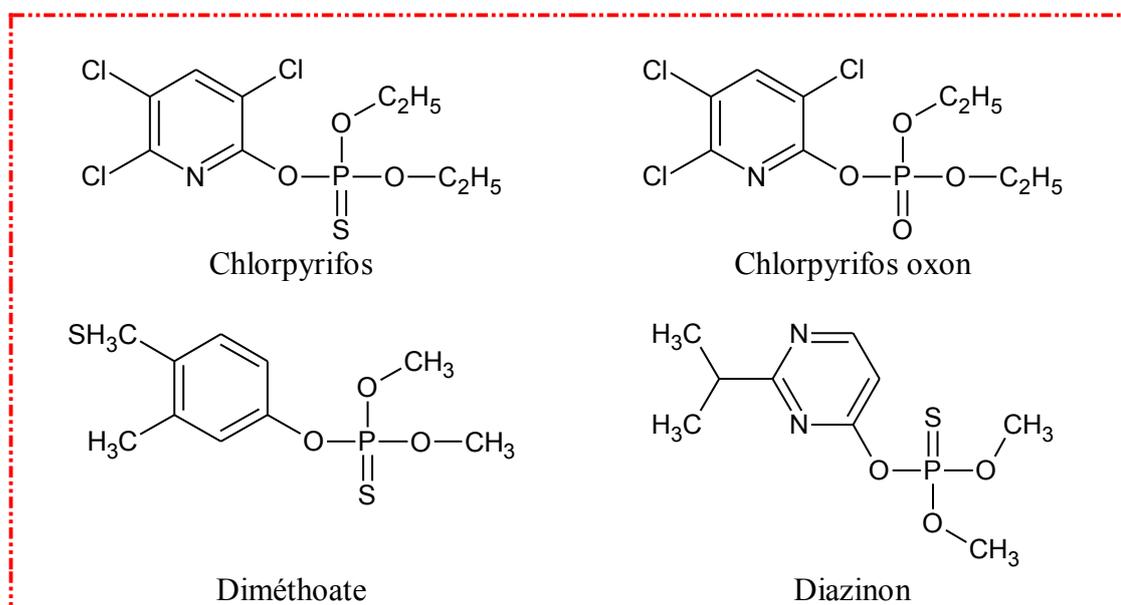


Schéma I.23. Structures chimiques des pesticides

Les organophosphorés ont montré un potentiel thérapeutique en tant qu'espèces pathogènes [70] et certains dérivés des phosphonates sont utilisés comme antibiotiques, on cite quelques uns dans le **Schéma I.24**:

- ✚ L'Adéfovir, qui est un inhibiteur nucléotidique de la transcriptase inverse qui a montré une activité antirétrovirale contre les virus, y' compris le virus de l'herpès et l'hépatites C [71].
- ✚ Le Ténofovir est utilisé comme traitement contre le VIH chez les humains, il est aussi efficace dans le traitement de l'hépatite B (VHB) [72].

l'Alafosfaline qui est un antibiotique à large spectre d'activité, il a une capacité à inhiber la biosynthèse de la paroi cellulaire [73]. Il s'est avéré potentiellement utile dans les traitements gastro-entérites et des infections bactériennes des voies urinaires.

- ✚ Le Fosfocine qui est un antibiotique préconisé dans le traitement de certaines infections bactériennes sévères à germes sensibles[74].

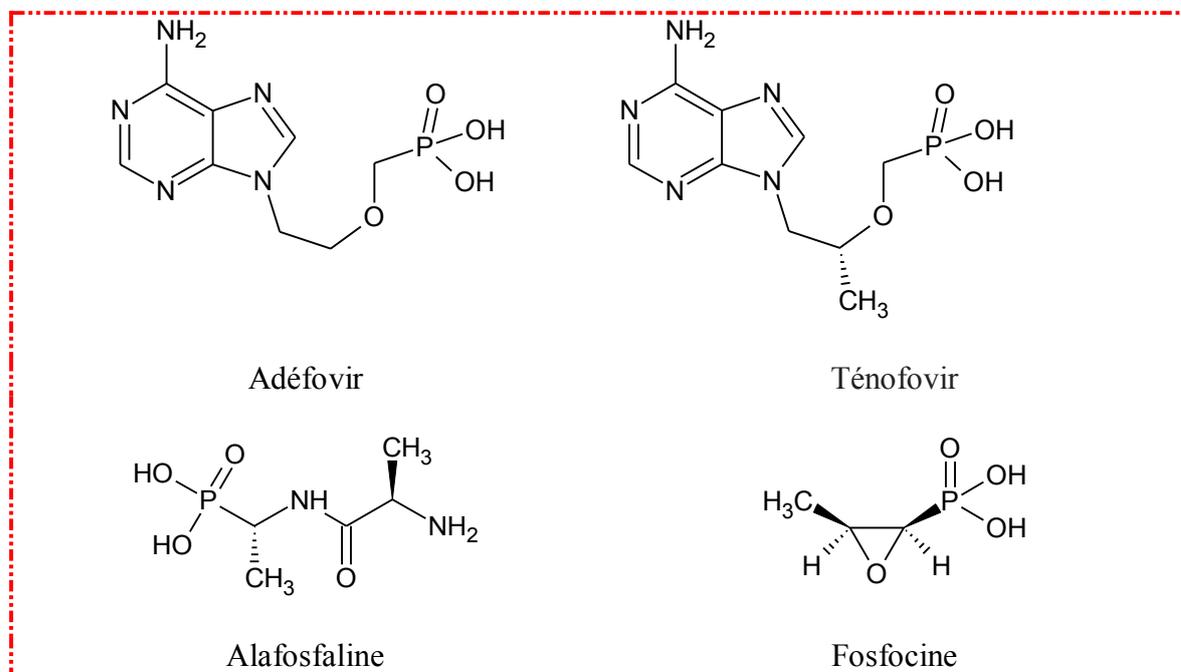


Schéma I.24. Structures chimiques des antibiotiques

I.5.2. Dans la corrosion

On assiste actuellement à une intensification de la recherche de nouvelles molécules, justifiée entre autre par le besoin de protection de l'environnement. Les performances recherchées s'évaluent donc en termes de protection métallique et environnementale. Parmi ceux les phosphonates ont été révélés être de bon inhibiteurs de corrosion [75]. Dans cet axe de recherche on cite les travaux suivants :

En 2008 **H. Amar** et ses collaborateurs [76], ont utilisés des techniques électrochimiques pour étudier les propriétés inhibitrices de l'acide thiomorpholin-4-yl méthyl phosphonique (TMPA) et l'acide morpholin-4-méthylphosphonique (MPA), vis-à-vis de la corrosion de l'acier au carbone dans l'eau de mer naturelle (**schéma I.25**). Les résultats obtenus dans cette étude ont montrés que les acides phosphoniques testés sont efficaces même à faible concentration.



Schéma I.25. Structure des acides (TMPA) et (MPA).

En 2011 **B. Hammouti** et al [77], ont étudié l'effet inhibiteur de la corrosion vis-à-vis de l'acier au carbone en solution H_2SO_4 d'une nouvelle molécule nommée 2- (2-oxopyrrolidin-1-yl) éthylphosphonate de diéthyle (P1) (schéma I.26), par les mesures de perte de poids et les méthodes électrochimiques à savoir polarisation potentiodynamiques et des méthodes de spectroscopie d'impédance. Les résultats obtenus ont montré que l'inhibiteur étudié s'avère être très efficace avec un rendement de 86% et avec un bon accord entre les méthodes gravimétriques et électrochimiques.

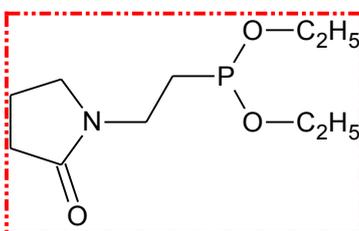


Schéma I.26. Structure de l'acide 2- (2-oxopyrrolidin-1-yl) éthylphosphonate de diéthyle (P1).

Toujours en 2011, **R. Laamari** et al [78], ont évalué l'efficacité de l'acide hexaméthylène diamine tétra méthylphosphonique (HMDTMP), comme inhibiteur de la corrosion vis-à-vis de l'acier au carbone dans un milieu HCl 0,5M par des mesures gravimétriques et électrochimiques (schéma I.27). Les résultats de cette étude montrent que l'(HMDTMP) est un bon inhibiteur de corrosion.

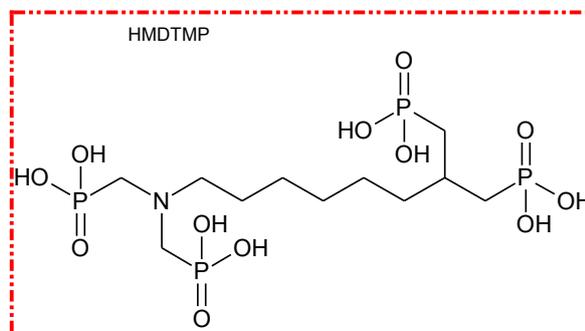


Schéma I.27. Structure de l'acide l'acide hexa méthylène diamine tétra méthylphosphonique (HMDTMP).

En 2014 **Mahendra Yadav** et al [79], ont synthétisés deux composés aminophosphonates, nommément diméthyl- (4-méthoxyphényl) (phénylamino) méthyle phosphonate (DMMP) et diméthylphényl (phénylamino) méthylphosphonate (DPMP) (**schéma I.28**). Ils ont étudiés leurs efficacité inhibitrice de la corrosion de l'acier N80 dans une solution à 15% de HCl par les techniques de polarisation potentiodynamiques et de spectroscopie d'impédance électrochimique, ensuite ils ont utilisés les calculs théoriques par la DFT.

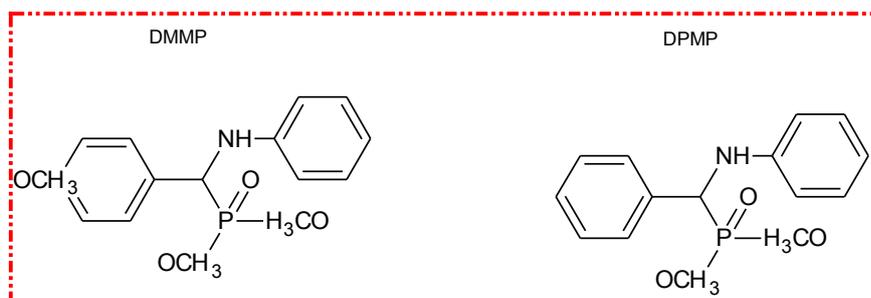


Schéma I.28. Structure des acides (DMMP) et (DPMP).

En 2015, **S. Saker** et al [80], ont étudié l'activité inhibitrice d'un nouveau acide {Methylenebis [(2-hydroxy-5, 1, 3-phenylène) bisméthylène]} tétraphosphonique (TPA) (**schéma I.29**) en tant qu'inhibiteur de la corrosion de l'acier au carbone en milieu 3% NaCl. Pour évaluer l'efficacité d'inhibition de cet acide l'étude a été réalisé en utilisant le potentiel de circuit ouvert (OCP), les polarisations potentiodynamiques et la spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS). Les résultats obtenus montrent clairement que l'acide (TPA) est un bon inhibiteur de corrosion vis-à-vis de l'acier au carbone dans des solutions aérées à 3% de NaCl.

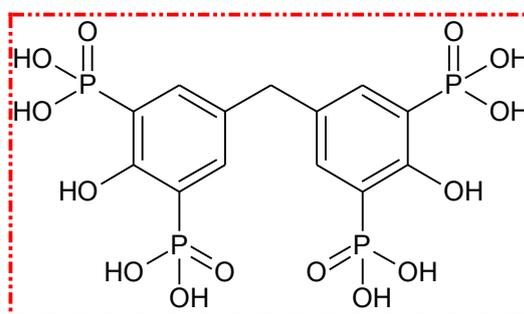


Schéma I.29. Structure de l'acide Methylenebis [(2-hydroxy-5, 1, 3-phenylène) bisméthylène] tétraphosphonique (TPA)

D'autre part, **N. Chafai** et al [81], ont synthétisés et caractérisés par les méthodes spectroscopiques une série dérivés α -aminophosphoniques, ensuite ils ont étudiés l'efficacité inhibitrice de l'un des composés synthétisés vis-à-vis l'acier au carbone en solution H_2SO_4 0.5M. Cette étude a été réalisée en utilisant les mesures gravimétriques, les courbes de polarisation et la spectroscopie d'impédance électrochimique . Les paramètres de la chimie quantique ont été calculés en utilisant la théorie de la densité fonctionnelle (DFT) ainsi que Les interactions entre l'inhibiteur et la surface du Fe (100) ont été effectuées par les simulations de la dynamique moléculaire (**schéma I.30**).

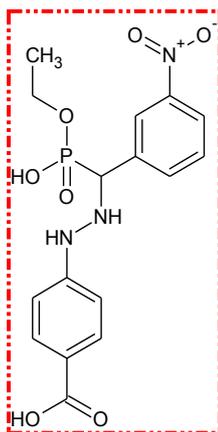


Schéma I.30. Structure du dérivé α -aminophosphonique.

K. Benbouguerra et al [82], Dans ce travail, ils ont synthétisé de nouveaux composés α -aminophosphonates dérivés des bases de Schiff , ensuite ils ont mit en évidence l'efficacité inhibitrice de la corrosion d'un ester α -aminophosphonates correspondant à savoir, le diéthyle(4-(diméthyl amino) phényl) (phénylamino) méthyl) phosphonate, vis à vis de l'acier au carbone XC48 en milieu H_2SO_4 0.5 M. Les paramètres de la chimie quantique ont été calculés pour les molécules étudiées en utilisant la théorie de la densité fonctionnelle (DFT). (**schéma I.31**).

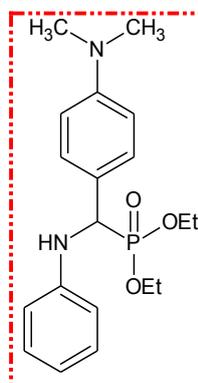


Schéma I.31. Structure du dérivé α -aminophosphonates.

I.6. Conclusion

A partir de cette étude bibliographique qu'on a effectuée sur les composés organophosphorés, leurs synthèses et leurs applications, nous constatons que ce type de molécules est très importants et très prometteur, cela nous a exciter étudier la capacité inhibitrice d'une molécule déjà synthétisé d'une part, d'autre part à synthétisé et a caractérisé de nouvelles molécules aminophosphonates a base de pyridine afin d'étudiés leurs propriétés inhibitrices.

Références

- [1] Yurii I. Kuznetsov, *Organic Corrosion Inhibitors of Metals*. 1996.
- [2] JR .Corwith, RV.Westermark The downhole corrosion control program at Ekofisk. Inspection, Maintenance and Repair, Febr. 1984
- [3] I. B. Obot, N. O. Obi-egbedi, and S. A. Umoren, "Antifungal drugs as corrosion inhibitors for aluminium in 0 . 1 M HCl," *Corrosion Science*, vol. 51, no. 8, pp. 1868–1875, 2009.
- [4] R. R. Annand, R. M. Hurd and N. Hackerman, "Adsorption of Monomeric and Polymeric Amino Corrosion Inhibitors on Steel," pp. 138–144, 1965.
- [5] A. S. Yaro, A. A. Khadom, and R. K. Wael, "Apricot juice as green corrosion inhibitor of mild steel in phosphoric acid," *Alexandria Engineering Journal*, vol. 52, no. 1, pp. 129–135, 2013.
- [6] P. R. Roberge and R. Pierre, *Handbook of Corrosion Engineering Library of Congress Cataloging-in-Publication Data* . .
- [7] L. Narváez, E. Cano, and D. M. Bastidas, "3-Hydroxybenzoic acid as AISI 316L stainless steel corrosion inhibitor in a H₂SO₄-HF-H₂O₂ pickling solution," *Journal of Applied Electrochemistry*, vol. 35, no. 5, pp. 499–506, 2005.
- [8] S. Issaadi, T. Douadi, and S. Chafaa, "Adsorption and inhibitive properties of a new heterocyclic furan schiff base on corrosion of copper in HCL 1 M: Experimental and theoretical investigation," *Applied Surface Science*, vol. 316, no. 1, pp. 582–589, 2014.
- [9] D. Cet and T. E. Rubrique, "Méthodes de prévention et lutte contre la corrosion," p. Réf. Internet : 42374-cor1005, 2019.
- [10] Jean Hellot, « Le phosphore de Hükel et analyse de l'Urine », *Histoire de l'académie royale des Sciences avec les Mémoires de Mathématique & de Physique*, 13 novembre 1737, p. 342-378.
- [11] David R. Lide, *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, TF-CRC, 2006, 87^e éd, p. 10-202
- [12] A. Spector, R. Chiesa, J. Sredy, and W. Garner, "cAMP-dependent phosphorylation of bovine lens α -crystallin," *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, vol. 82, no. 14, pp. 4712–4716, 1985.
- [13] G. Gunasekaran and L. R. Chauhan, "Eco friendly inhibitor for corrosion inhibition of mild steel in phosphoric acid medium," *Electrochimica Acta*, vol. 49, no. 25, pp. 4387–4395, 2004.

- [14] A. Oussaid, A. Oussaid, and B. Garrigues, "Synthèse d'esters α -aminophosphonates catalysée par le triflate de bismuth (III) et étude mécanistique," *Journal of Materials and Environmental Science*, vol. 5, no. 4, pp. 1308–1319, 2014.
- [15] A. J. Nathan and A. Scobell, "How China sees America," *Foreign Affairs*, vol. 91, no. 5, pp. 1689–1699, 2012.
- [16] C.S. Demmer, N. Krosggaard-Larsen, and L. Bunch, "Review on modern advances of chemical methods for the introduction of a phosphonic acid group," *Chemical Reviews*, vol. 111, no. 12, pp. 7981–8006, 2011.
- [17] O. V Chemistry, *Best Synthetic Methods*, no. V. 2013.
- [18] R. Engel, *Synthesis of Carbon – Phosphorus Synthesis of Carbon – Phosphorus Bonds*. 2004.
- [19] M. Christopher Timperley, *Best Synthetic Methods: Organophosphorus (v) chemistry*, Scriven: *Pyridines: From Lab to Production* (2013).
- [20] Arbuzov, A. E.; *J. Russ. Phys. Chem. Soc.* 1906, 38, 687.
- [21] Arbuzov, A. E.; *Chem. Zentr.* 1906, II, 1639.
- [22] Arbuzov, B. A. (1964). "Michaelis–Arbusow- und Perkow-Reaktionen". *Pure Appl. Chem.* 9 (2): 307–353. doi:10.1351/pac196409020307,
- [23] B.Furnaces, "Reactions of Phosphorus Compounds. III.," *Journal of Geotechnical and Geoenvironmental Engineering ASCE*, vol. 86, no. 84 m, pp. 641–645, 1964.
- [24] Bhattacharya, A. K.; Thyagarajan, G. (1981). "Michaelis–Arbusov rearrangement". *Chem. Rev.* 81 (4): 415–430. doi:10.1021/cr00044a004
- [25] T. Kiss, I. Lazar, V.P. Kukhar, H. R. Hudson, *Aminophosphonic and aminophosphinic acids chemistry and biological activity*, John Wiley & Sons Ltd., 2000.
- [26] A.J.Speziale and R.C.Freeman, *Reactions of Phosphorus Compounds. I. Diethyl Carbamoylmethylphosphonates*, [contribution from the st. louis research department, orqanichemicals division, monsanto chemical] 9, 1968.
- [27] V. Bohmer, W. Vogt, S. Chafaa, J. Meullemeestre, M. J. Schwing, F. Vierling, 7.(o-Hydroxyphenyl)methylphosphonic acids: Synthesis and Potentiometric Determinations of their pKa Values, *Helv. Chim. Acta* 1993, 76, 139.
- [28] S. Chafaa, Ph. D. thèse de doctorat, Université Louis Pasteur, Strasbourg (France), 1993.
- [29] M.-J. Schwing-Weill, S. Chafaa, J. Meullemeestre, F. Vierling, Cation complexation by (o-hydroxyphenyl)methylphosphonic acids. Part 1. Complexation of Ni²⁺ and Zn²⁺, *Journal of Chemical Research, Synopses* 1995, 6, 258.
- [30] S. Chafaa, J. Meullemeestre, M. J. Schwing, F. Vierling, V. Bohmer, (o-Hydroxy phenyl) methylphosphonic acids: spectrophotometric determination of their pKa values and of the deprotonation sequence., *Helv. Chim. Acta* 1993, 76, 1425.
- [31] G.G. Rajeshwaran, M. Nandakumar, R. Sureshabu, and A.K. Mohanakrishnan, Lewis Acid-Mediated Michaelis-Arbuzov Reaction at Room Temperature: A Facile Preparation of

- Arylmethyl/ Heteroarylmethyl Phosphonates, *ORGANIC LETTERS* 2011 Vol. 13, No. 6 1270–1273.
- [32] Kukhar, V. P, Hudson, H. R, Amonophosphonic and Aminophosphinic Acids: Chemistry and Biological Activity; Kukhar, V. P., Ed.; Wiley: New York, 2000.
- [33] C. Sampath, C. Naga Raju, and C. Venkata Rao, “An efficient synthesis, spectral characterization, antimicrobial, and antioxidant activities of novel α -hydroxyphosphonates and α -hydroxyphosphinates,” *Phosphorus, Sulfur and Silicon and the Related Elements*, vol. 191, no. 1, pp. 95–99, 2016.
- [34] S. S. Reddy, V. K. Rao, B. S. Krishna, C. S. Reddy, P. V. Rao, and C. N. Raju, “Synthesis, antimicrobial, and antioxidant activity of new α aminophosphonates,” *Phosphorus, Sulfur and Silicon and the Related Elements*, vol. 186, no. 7, pp. 1411–1421, 2011.
- [35] N.A.S. Ali, S.Zakir, M. Patel, and M. Farooqui, “Synthesis of new α aminophosphonate system bearing Indazole moiety and their biological activity,” *European Journal of Medicinal Chemistry*, vol. 50, pp. 39–43, 2012.
- [36] J.R. Chekan, D. P. Cogan, and S. K. Nair, “Molecular basis for resistance against phosphonate antibiotics and herbicides,” *MedChemComm*, vol. 7, no. 1, pp. 28–36, 2016.
- [37] H. Moraes-Rojas, R.A. Moss, *Chem. Rev.*, 102, 2497(2002).
- [38] W. Franklin Gilmore, Hilmer A. McBride Department of Medicinal Chemistry University of Mississippi University, Mississippi 38677 Received March 13, 1972.
- [39] Z. Karimi-jaberi and M. Amiri, “O ne-Pot Synthesis of α -Aminophosphonates Catalyzed by Boric Acid at Room Temperature,” vol. 21, no. 2, pp. 96–98, 2010.
- [40] Z. Karimi-Jaberi and M. Amiri, “An Efficient and inexpensive synthesis of 2-substituted benzimidazoles in water using boric acid at room temperature,” *E-Journal of Chemistry*, vol. 9, no. 1, pp. 167–170, 2012.
- [41] N. Aliouane et al., “Synthesis of new benzylic di-, tri-, and tetraphosphonic acids as potential chelating agents,” *Phosphorus, Sulfur and Silicon and the Related Elements*, vol. 186, no. 2, pp. 354–364, 2011.
- [42] A. Hellal, S. Chafaa, and N. Chafai, “Synthesis, characterization and computational studies of three α -amino-phosphonic acids derivatives from Meta, Ortho and Para aminophenol,” *Journal of Molecular Structure*, vol. 1103, pp. 110–124, 2016.
- [43] R. Damiche and S. Chafaa, “Synthesis of new bioactive aminophosphonates and study of their antioxidant, anti-inflammatory and antibacterial activities as well the assessment of their toxicological activity,” *Journal of Molecular Structure*, vol. 1130, pp. 1009–1017, 2017.
- [44] L. Ouksel, S. Chafaa, R. Bourzami, N. Hamdouni, M. Sebais, and N. Chafai, “Crystal structure, vibrational, spectral investigation, quantum chemical DFT calculations and thermal behavior of Diethyl [hydroxy (phenyl) methyl] phosphonate,” *Journal of Molecular Structure*, vol. 1144, pp. 389–395, 2017.

- [45] B. Dietrich, P. Viout, J.M. Lehn, *Aspects of Organic and Inorganic Supramolecular Chemistry*, VCH, New York, 1993.
- [46] K.R. Krishnapriya, M. Kandaswaswamy, *Polyhedron* 24 (2005) 113.
- [47] H. Dressler, *Pyridine and Derivatives*, vol. i. 2006.
- [48] B. Katlafsky and I. Division, "886 Maruszetvska-Wieczorkowska and Michalski," vol. 23, no. 1056, pp. 1886–1889, 1958.
- [49] J. I. G. Cadogan, M. Cameron-Wood, R. K. Mackie, and R. J. G. Searl, *The Reactivity of Organophosphorus Compounds. Part XIX, Reduction of Nitro-compounds by Triethyl Phosphite : a Convenient New Route to Carbazoles, Indoles, Indazoles, Triazoles, and Related Compounds*, *Journal of the Chemical Society*, 1965? 4831-4837.
- [50] G. M. Kosolapoff, "Isomerization of Alkyl Phosphites. VI. Reactions with Chlorides of Singular Structure," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 69, no. 5, pp. 1002–1003, 1947.
- [51] M. B. Smith, "Organic Chemistry," *Organic Chemistry*, vol. 23, no. 12, 2016.
- [52] E. Maruszevska-Wieczorkowska And Jan Michalski, *Synthesis of 2-(Pyridyl)ethylphosphonic Acids and Esters*, *contributios from the laboratory oforganichemistry, institute of technology politechnika and institute of organic synthesis polish academy of scienc*, July 10, 1958
- [53] O. Martensson and E. Nilsson, *Actu Chem. Scand.*, 15, 1026 (1961).
- [54] R. D. Bennett. A. Burger. and W. A. Volk. *J. Org. Chem.*. 23,940(1958).
- [55] D. Redmore, *J. Org. Chem.*. 35,4114 (1970).
- [56] D. Redmore. *J. Ory. Chem.*, 38, 1306 (1973).
- [57] B. Boduszek, "The acidic cleavage of pyridylmethyl(amino)phosphonates. Formation of the corresponding amines," *Tetrahedron*, vol. 52, no. 38, pp. 12483–12494, 1996.
- [58] R. Frantz, J. O. Durand, and M. Granier, "Syntheses and properties of phosphonate π -conjugated of pyridine," *Comptes Rendus Chimie*, vol. 8, no. 5, pp. 911–915, 2005.
- [59] B. Żurowska and B. Boduszek, "Synthesis, spectroscopy and magnetic properties of transition-metal complexes with aminophosphonate derivatives of pyridine," *Materials Science- Poland*, vol. 29, no. 2, pp. 105–111, 2011.
- [60] B. Katlafsky and I. Division, "886 Maruszetvska-Wieczorkowska and Michalski," vol. 23, no. 1056, pp. 1886–1889, 1958.
- [61] G. Zhang et al., "Synthesis and biological activities of novel dialkyl (4- trifluoro methyl phenyl amino)-(4-trifluoro methyl or 3-fluoro phenyl) methyl phosphonates," *Journal of Fluorine Chemistry*, vol. 127, no. 1, pp. 48–53, 1959.
- [62] "Book reviews," *Nowotwory. Journal of Oncology*, vol. 50, no. 5, pp. 543–543, 2000.
- [63] S.Y.Lang, F.Yue, and L.H.Cao, "One-pot synthesis of pyrazolyl-containing α -aminophosphonates," *Phosphorus, Sulfur and Silicon and the Related Elements*, vol. 187, no. 4, pp. 461–467, 2012.

- [64] M. Bouet and M. Cie, "Synthesis , structural investigations and evaluation of pyrazine sensitizers for lanthanides emitting in near-infrared and novel phosphine derivatives To cite this version : HAL Id : tel-01786831 UNIVERSITÉ D ' ORLÉANS Synthesis , structural investigation," 2018.
- [65] A. M. Lacoste, A. Cassaigne, M. Tamari, and E. Neuzil, "Transport de l'acide amino-2-éthylphosphonique chez *Pseudomonas aeruginosa*," *Biochimie*, vol. 58, no. 6, pp. 703–712, 1976.
- [66] M. Kandatsu and M. Horiguchi, "Isolation of 2-aminoethane phosphonic acid from rumen protozoa," 1959.
- [67] M. Horiguchi and M. Kandatsu, "Ciliate: A new aminophosphonic acid contained in rumen ciliate protozoa: Studies on the reticulo-rumen digestion. Part XVII.," *Journal of the Agricultural Chemical Society of Japan*, vol. 24, no. 6, pp. 565–570, 1960.
- [68] R. L. Hilderbrand, *The Role of Phosphonates in Living systems*. 1983.
- [69] R. Calvet, *Les Pesticides dans le Sol: Conséquences Agronomiques et Environnementales*, France Agricole, Editions, 2005.
- [70] M. K. Bigsterbosch, L. J. Smeijsters, T. J. Berkel, *Antimicrob. Agents. Chemother.*, 1998, 42, 1146.
- [71] X. C. Sheng, H. Pyun, K. Chaudhary, J. Wang, E. Doerffler, M. Fleury, D. McMurtie, X. Chem, W. E. Delaney, C. U. Kim, *Biorg. Med. Chem. Lett.*, 2009, 19, 3453.
- [72] E. De Clercq, *Clin. Microbiol. Rev.*, 2003, 16, 569.
- [73] H. B. Maruyama, M. Aisawa, T. Sawada, *Antimicrob. Agents. Chemother.*, 1979, 16, 444.
- [74] S. Kirkiacharian, *Guide de chimie médicinale et médicaments*. Editions TEC & DOC. Paris : Lavoisier; 2010, p. 366 - 364.
- [75] I. Vyrides, E. Rakanta, T. Zafeiropoulou, and G. Batis, "Efficiency of Amino Alcohols as Corrosion Inhibitors in Reinforced Concrete," *Open Journal of Civil Engineering*, vol. 03, no. 02, pp. 1–8, 2013.
- [76] H. Amar, T. Braisaz, D. Villemin, and B. Moreau, "Thiomorpholin-4-ylmethyl-phosphonic acid and morpholin-4-methyl-phosphonic acid as corrosion inhibitors for carbon steel in natural seawater," *Materials Chemistry and Physics*, vol. 110, no. 1, pp. 1–6, 2008.
- [77] Bouklah, O. Krim, M. Messali, B. Hammouti, A. Elidrissi, and I. Warad, "A pyrrolidine phosphonate derivative as corrosion inhibitor for steel in H₂SO₄ solution," *Der Pharma Chemica*, vol. 3, no. 5, pp. 283–293, 2011.
- [78] R. Laamari, J. Benzakour, F. Berrekhis, A. Abouelfida, A. Derja, and D. Villemin, "Corrosion inhibition of carbon steel in hydrochloric acid 0.5M by hexa methylene diamine tetramethyl-phosphonic acid," *Arabian Journal of Chemistry*, vol. 4, no. 3, pp. 271–277, 2011.
- [79] M. Yadav, D. Sharma, S. Kumar, S. Kumar, I. Bahadur, and E. E. Ebenso, "Electrochemical and theoretical studies on amino phosphonates as efficient corrosion inhibitor for N80 steel in

- hydrochloric acid solution,” *International Journal of Electrochemical Science*, vol. 9, no. 11, pp. 6580–6593, 2014.
- [80] S. Saker, N. Aliouane, H. Hammache, S. Chafaa, and G. Bouet, “Tetraphosphonic acid as eco-friendly corrosion inhibitor on carbon steel in 3 % NaCl aqueous solution,” *Ionics*, vol. 21, no. 7, pp. 2079–2090, 2015.
- [81] N. Chafai, S. Chafaa, K. Benbouguerra, D. Daoud, A. Hellal, and 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,” *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, vol. 70, pp. 331–344, 2017.
- [82] K. Benbouguerra, S. Chafaa, N. Chafai, M. Mehri, O. Moumeni, and 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,” *Journal of Molecular Structure*, vol. 1157, no. 2018, pp. 165–176, 2018.

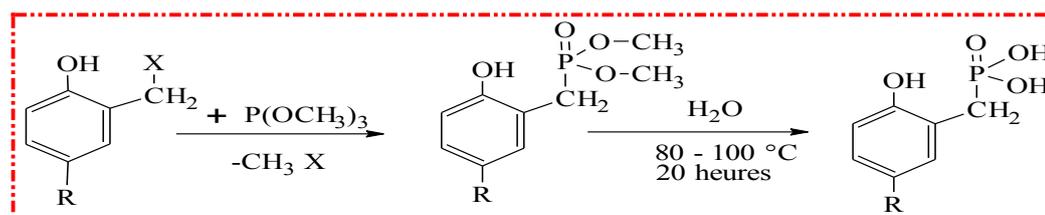
CHAPITRE II

ETUDE DES PROPRIÉTÉS INHIBITRICES D'HYDROXYPHOSPHONATES

II. Etude des propriétés inhibitrices de l'acide hydroxyphosphonate

II.1. Introduction

Les acides phosphoniques sont caractérisés par le groupement fonctionnel $\text{PO}(\text{OH})_2$, la présence de ce groupe confère à ces molécules une meilleure flexibilité ainsi qu'une affinités vis-à-vis des cations métalliques [1]. La majorité des phosphonates sont pratiquement non toxique vis-à-vis des être vivants et cela a permis leur utilisation dans le traitement de plusieurs maladies [2, 3], en plus la présence d'un groupement hydroxy a attirés une grande attention vue leur application en biologie comme agents antibactériens et anti-tumoraux [4, 5], et tant qu'inhibiteurs de corrosion [6]. Dans ce chapitre, nous avons étudié la capacité d'une molécule synthétisée par Vogt et al [7], selon la réaction d'Arbuzov selon le schéma II.1 à savoir l'hydroxybenzyle phosphonic acid (**DAP**) en tant qu'inhibiteur de la corrosion vis-à-vis de deux types d'acier le N304 et le XC48 en milieu agressif d'acide sulfurique 0.5 mol.L^{-1} à température ambiante, en utilisant la méthode de courbe de polarisation (Tafel) et par la spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS).



R: NO_2 , OCH_3 , H^+ .
X: OH

Schéma. II.1. Réaction de synthèse des hydroxyphosphonates.

II.2. Etude expérimentale de l'inhibition de la corrosion

Les mesures électrochimiques sont réalisées avec un montage comprenant un système PGZ 301 Voltalab 40 et les expériences sont effectuées dans une cellule cylindrique, équipée d'un montage conventionnel à trois électrodes, l'électrode de travail (ET) est en acier N304 ou XC48 de surface de 0.2 cm^2 , l'électrode auxiliaire (CE) est en platine de surface de 2 cm^2 et l'électrode de référence (ECS) est une électrode au calomel saturé $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{KCl}$.

Avant chaque manipulation, les électrodes en acier N304 et XC48, ont subi un polissage manuel à l'aide du papier émeri de granulométrie de plus en plus fine (400, 600, 1000 et enfin 4000), suivi d'un lavage au méthanol ensuite à l'eau distillée.

La solution corrosive utilisée dans cette étude est constituée de l'acide sulfurique H_2SO_4 0.5 mol.L^{-1} obtenue par dilution de H_2SO_4 95-97% (Aldrich). La gamme des concentrations de l'inhibiteur utilisé varie de 10^{-6} à $10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$.

II.2.1. Etude expérimentale du taux d'inhibition sur l'acier N304

II.2.1.1. Conditions expérimentales

Le matériau utilisé comme électrode de travail dans cette partie est l'acier inoxydable N304 dont la composition chimique est donnée dans le **tableau II.1**.

Tableau II.1 Composition chimique de l'acier N304 en % massique.

Element	C	Mn	Si	Ni	P	S	Fe
Wt(%)	0.08	2.00	0.75	18.00	0.045	0.30	78.82

II.2.1.2. Caractérisations électrochimiques de l'acier N304 par Voltampérométrie cyclique

Le voltampérogramme cyclique de l'acier N304 dans la solution agressive de H_2SO_4 $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ en présence de $10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ de l'inhibiteur **DPA** à $25 \text{ }^\circ\text{C}$, enregistré sur une plage de tension comprise entre -450 et $+450 \text{ mV/ECS}$ avec une vitesse de balayage de 25 mV/s (**figure II.1**), révèle un seul pic anodique vers $0,01 \text{ V/ECS}$ correspondant à l'oxydation du métal [8].

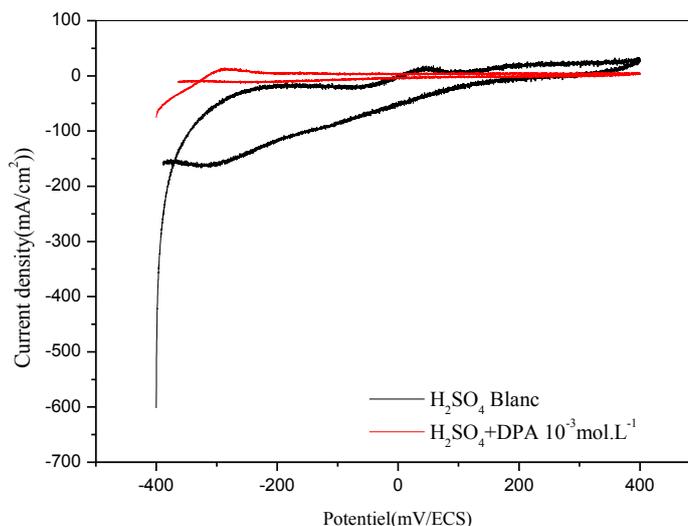


Figure II.1. Voltampérogramme cyclique du DPA enregistré entre -0.45 et 0.54 mV/ECS dans le $\text{DMF-LiClO}_4(0.1\text{M})$, $v = 25 \text{ mV/s}$

II.2.1.3. Etudes électrochimiques

Avant toute manipulation, l'électrode est maintenue préalablement immergée une demi-heure au potentiel de corrosion pour faire tendre le système électrochimique vers un état stationnaire. Nous avons adopté cette procédure pour nous rapprocher le plus possible des conditions réelles de fonctionnement de l'électrode de l'acier et en prenant compte de l'effet

des produits de corrosion.

Les tracés des courbes de polarisation anodiques et cathodiques en absence et en présence de l'inhibiteur étudié sont tracés dans une gamme allant de -800 à -200 mV avec une vitesse de balayage de 0.5 mV/s, en partant du potentiel de corrosion les plus négatifs vers les plus positifs pour la protection contre la corrosion de l'acier.

Les mesures de spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS) sont effectuées dans les mêmes milieux dans une gamme de fréquences allant de 100 kHz à 10 mHz avec une amplitude de 10 mV crête à crête.

II.2.1.3.1. Courbes de polarisation

Appelées aussi courbes de polarisation globales, ou courbes potentiodynamiques, une méthode d'extrapolation basée sur l'équation $I = f(E)$ de Butler-Volmer. C'est une méthode rapide, particulièrement adaptée à l'étude de l'efficacité inhibitrice de molécules dont l'effet n'est pas connu, elle peut aussi permettre de suivre le comportement de l'inhibiteur dans le temps. Les courbes de polarisation sont obtenues en faisant varier de façon continue le potentiel appliqué à l'électrode de travail depuis le domaine cathodique (valeurs négatives du potentiel) jusqu'au domaine anodique et en enregistrant pour chaque valeur de potentiel. La vitesse de balayage en potentiel doit impérativement être suffisamment lente pour assurer la réversibilité des réactions. Les valeurs (I_{corr}), ont été utilisées pour calculer le taux d'inhibition en utilisant l'équation suivante [9].

$$E(\%) = \frac{(I_{corr}^0 - I_{corr})}{I_{corr}^0} \times 100 \quad (II.1)$$

Où I_{corr}^0 et I_{corr} sont les valeurs de la densité du courant de corrosion de l'acier en milieu acide respectivement sans et avec addition de l'inhibiteur.

Les courbes de polarisation obtenus pour l'acier N304 en absence et en présence de l'inhibiteur DPA, à différentes concentrations, en milieu H_2SO_4 0.5 mol.L⁻¹ à 25 °C sont présentées sur la **figure II.2**, les paramètres électrochimiques tel que la densité de courant (I_{corr}), le potentiel de corrosion (E_{corr}), droite de Tafel cathodique (β_c), droite de Tafel anodique (β_a) obtenus sont regroupés dans le **tableau II.2**.

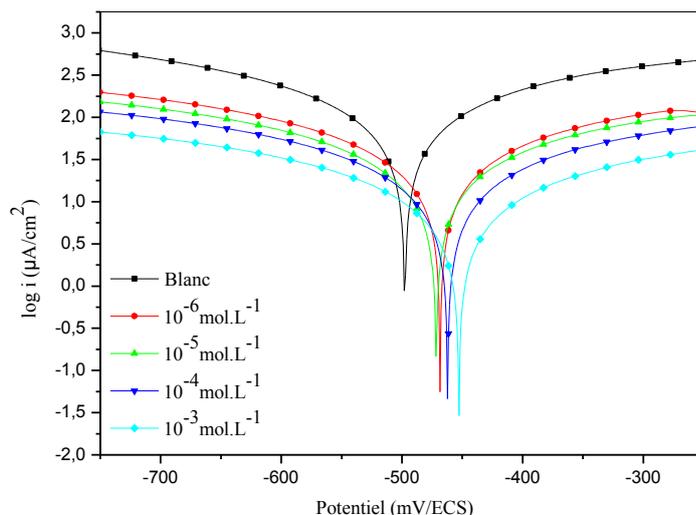


Figure II.2. Courbes de polarisation de l'acier N304 dans H_2SO_4 0.5 mol. L^{-1} en fonction des différentes concentration de DPA à 25°C.

Tableau II.2. Paramètres électrochimiques et l'efficacité inhibitrice de la corrosion de l'acier N304 dans H_2SO_4 0.5 mol. L^{-1} pour différentes concentrations de DPA à 25°C.

Inhibiteur	Concentration (mol. L^{-1})	E_{corr} (mV/ECS)	I_{corr} ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	β_a (mV/decade)	$-\beta_c$ (mV/decade)	R_p ($\Omega.\text{cm}^2$)	C ($\mu\text{m}/\text{y}$)	Taux d'inhibition EI (%)
DPA	Blanc	-497.6	33.175	94.1	92.7	0.44	388.0	-
	10^{-6}	-468.3	10.288	96.6	100.9	1.53	120.3	68.98
	10^{-5}	-471.6	7.725	89.8	94.0	1.92	90.35	76.71
	10^{-4}	-462.1	4.200	68.6	72.0	2.72	49.12	87.33
	10^{-3}	-452.7	3.055	62.4	69.1	4.93	35.73	90.79

Une première analyse de la **figure II.2**, permet de constater que les réactions anodiques et cathodiques sont affectées par l'ajout de l'inhibiteur. Nous constatons aussi, que les densités de courant de corrosion I_{corr} diminuent avec l'augmentation de la concentration de DPA, ceci peut être attribuée à la formation d'une couche protectrice qui empêche le milieu acide d'attaquer la surface métallique.

Dans la littérature, si le déplacement du potentiel de corrosion est supérieur à 85mV par rapport au potentiel de corrosion du blanc, l'inhibiteur peut être vu comme un inhibiteur cathodique ou anodique. L'examen des résultats du **tableau II.2** montrent que l'ajout de

l'inhibiteur étudié modifie légèrement le potentiel de corrosion avec une différence inférieure à 85mV, suggérant ainsi que l'inhibiteur inhibe la corrosion en contrôlant à la fois les réactions anodiques et cathodiques (inhibiteur mixte) [10, 12].

D'autre part, l'efficacité inhibitrice augmente avec la concentration en inhibiteur et atteint une valeur maximale de 90.79% à une concentration de 10^{-3} mol.L⁻¹ de DPA (**figure II.3**), ce comportement est dû au fait que la quantité adsorbée et la couverture de l'inhibiteur sur la surface de l'acier N304 augmentent avec la concentration d'inhibiteur [13].

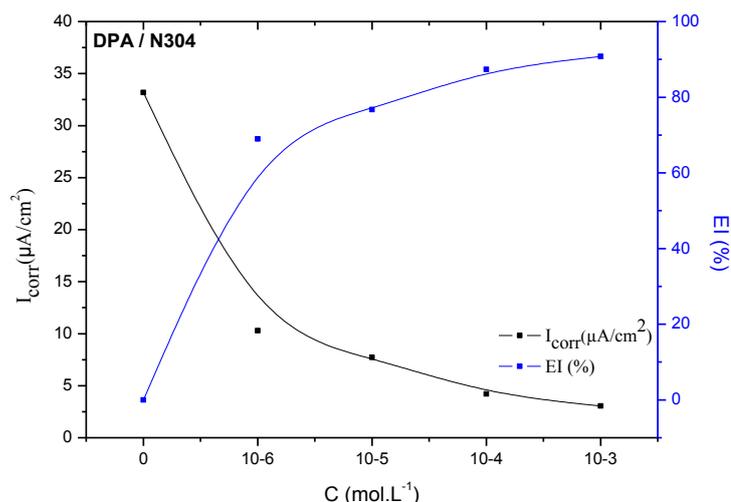


Figure II.3. Evolution de la vitesse de corrosion et l'efficacité inhibitrice de l'acier N304 à différentes concentrations du DPA en milieu H₂SO₄ 0.5 mol. L⁻¹

II.2.1.3.2. Influence du temps d'immersion

Le temps d'immersion est l'un des facteurs susceptibles d'influencer le comportement électrochimique d'un matériau dans un milieu corrosif. Compte tenu de l'importance de ce paramètre, nous avons effectué une étude à l'aide des courbes de polarisation pour déterminer la vitesse de corrosion en fonction du temps d'immersion. L'analyse du **tableau II.3** et de la **figure II.4**, nous permet de constater que l'efficacité inhibitrice augmente en fonction du temps d'immersion et atteint une valeur maximale (92,45%) après 24 heures d'immersion dans le milieu corrosif de H₂SO₄ en présence de 10^{-3} mol.L⁻¹ de DPA, donc le taux d'inhibition de (EI%) augmente avec le temps d'immersion.

Tableau II.3. Paramètres du taux de corrosion et de l'efficacité d'inhibition de la corrosion de l'acier N304 en présence de 10^{-3} mol.L⁻¹ de DPA dans H₂SO₄ à 25°C.

Temps d'immersion	0	15min	30min	1h	1h30min	2h	3h	24h
τ (µm/Y)	388.0	80.08	69.53	51.34	47.40	44.33	28.47	9.075
EI(%)	-	33.43	42.20	57.32	60.59	63.15	77.16	92.45

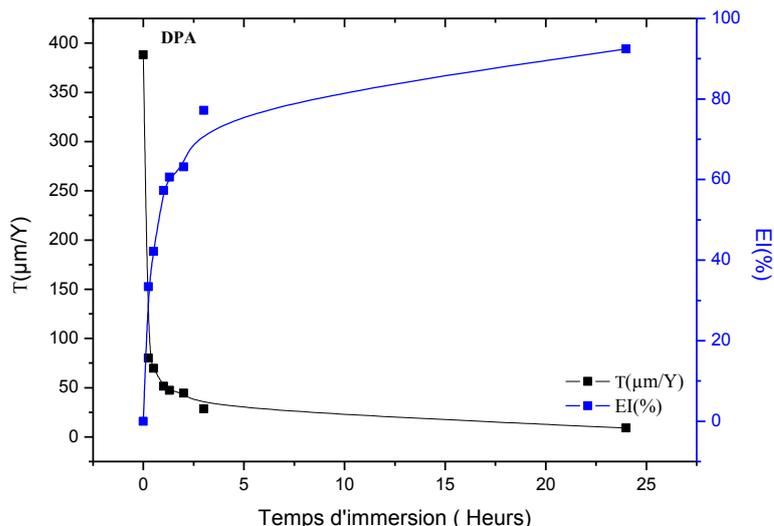


Figure II.4. Variation du taux de corrosion et de l'efficacité d'inhibition en fonction du temps d'immersion de l'acier N304 dans H_2SO_4 0.5 mol. L^{-1} à 25°C.

II.2.1.3.3. Spectroscopie d'impédance électrochimique

La SIE repose sur la mesure d'une fonction de transfert suite à la perturbation volontaire du système électrochimique étudié au moyen d'un signal alternatif (sinusoïdal) de faible amplitude (quelques millivolts) et étudier la façon dont il réponde à cette perturbation de l'état stationnaire. Le signal d'entrée est donné par :

$$x(t) = A \sin(\omega t) \quad \text{II. 2}$$

La réponse du système qui correspond à un courant purement sinusoïdal est donnée par:

$$y(t) = B \sin(\omega t + \varphi) \quad \text{II. 3}$$

Avec

φ : angle de phase.

ω : la pulsation ($\omega = 2\pi f$).

Le rapport entre le signal de sortie et celui d'entrée décrit la fonction de transfert et l'impédance de système.

$$Z(\omega) = \frac{x(t)}{y(t)} = \frac{\Delta E(\omega)}{\Delta I(\omega)} \quad \text{II. 4}$$

Les diagrammes de Nyquist obtenus pour le l'acier N304 en absence et en présence de diverses concentrations de l'inhibiteur DPA, dans une solution de H_2SO_4 0.5 mol. L^{-1} à 25°C sont illustrés sur la **figure II.5**, les paramètres d'impédance calculés à partir des tracés de Nyquist tels que la résistance de transfert de charge (R_t) et la capacité de la double couche (C_d) sont regroupés dans le **tableau II.4**. L'efficacité inhibitrice de corrosion de l'acier N304

est calculée à partir de la résistance de transfert de charge selon la relation [9].

$$E(\%) = \frac{R_{inh} - R_t}{R_{inh}} \times 100 \quad (II.5)$$

où R_t et R_{inh} sont respectivement les valeurs des résistances de transfert de charges de l'acier sans et avec addition de l'inhibiteur.

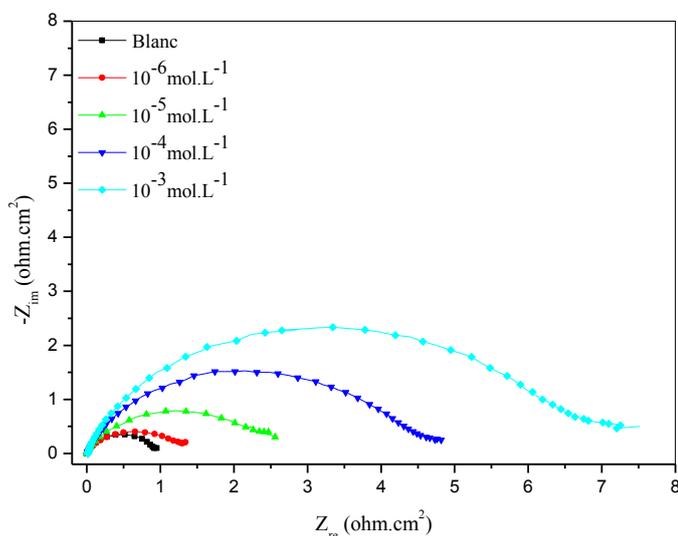


Figure II.5. Spectres d'impédance de l'acier N304 en fonction de la concentration de DPA en milieu H_2SO_4 0.5 mol. L^{-1} à $25^\circ C$.

Tableau II.4. Les paramètres électrochimiques et l'efficacité inhibitrice de la corrosion de l'acier N304 en fonction de la concentration de DPA en milieu H_2SO_4 0.5 mol. L^{-1} à $25^\circ C$.

Composé	Concentration (mol. L^{-1})	R_s ($\Omega.cm^2$)	R_t ($\Omega.cm^2$)	Cdl ($\mu F.cm^{-2}$)	θ	Taux d'inhibition EI (%)
DPA	Blanc	1.719	0.952	33.42	-	-
	10^{-6}	4.81	1.371	46.40	0.30	30.56
	10^{-5}	9.77	2.666	39.67	0.64	64.29
	10^{-4}	5.95	4.629	8.594	0.79	79.43
	10^{-3}	23.5	7.151	7.922	0.86	86.68

En solution acide, les diagrammes d'impédance montrent des demi-cercles qui ne sont parfaits dont la taille augmente avec la concentration de l'inhibiteur indiquant un processus de transfert de charge contrôlant principalement la corrosion de l'acier de surface hétérogène et irrégulière [14], généralement cette hétérogénéité peut résulter de la rugosité, des impuretés, des dislocations, de l'adsorption de l'inhibiteur et de la formation de couches poreuses [15,17]. Au fur et à mesure que les diamètres des demi-cercles augmentent avec l'augmentation de la concentration de l'inhibiteur DPA, l'efficacité inhibitrice augmente.

Les données du **tableau II.4** montrent qu'en augmentant la concentration de l'inhibiteur, les valeurs R_t augmentent et les valeurs C_{dl} diminuent, ce qui entraîne une augmentation de l'efficacité d'inhibition. L'effet le plus prononcé ou le R_t le plus élevé est obtenu pour la concentration de 10^{-3} mol. L⁻¹ de DPA.

L'augmentation des valeurs de R_t peut être attribuée à la formation d'une couche protectrice sur la surface métallique, donc une augmentation de la couverture de surface, cependant la diminution des valeurs de C_{dl} pouvant résulter de l'adsorption de la molécule organique à la surface de l'acier, suggérant que l'inhibiteur DPA fonctionne par adsorption à l'interface métal-solution [18,19].

L'efficacité inhibitrice augmente avec l'augmentation de la concentration de l'inhibiteur étudié pour atteindre une valeur maximale de 86.68% pour une concentration de 10^{-3} mol. L⁻¹ de DPA, ce résultat est en bon accord avec ceux obtenus à partir des mesures de polarisation potentiodynamique.

L'analyse des diagrammes d'impédance conduit à la recherche des schémas électriques équivalents susceptibles de traduire le comportement de l'interface métal/solution. Le circuit équivalent représentatif dans le cas d'adsorption de l'inhibiteur étudié est représenté sur la **figure IV. 6**. Ce circuit représente la capacité de la double couche C_{dl} en parallèle à une résistance de transfert de charge (R_{ct}), l'ensemble est en série avec la résistance de la solution (R_s)

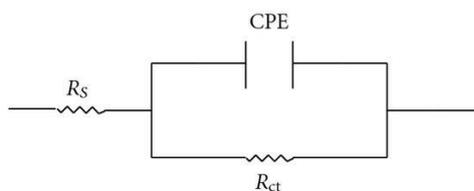


Figure II.6. Le circuit équivalent de utilisé pour ajuster les spectres d'impédance

II.2.2. Etude expérimentale du taux d'inhibition sur l'acier XC48

II.2.2.1. Conditions expérimentales

Le matériau utilisé comme électrode de travail dans cette partie est un acier XC48 dont la composition chimique est donnée dans le **tableau II .5**.

Tableau II.5. Composition chimique de l'acier au carbone XC48 en % massique.

Elément	C	Mn	Si	Mo	Ni	Cr	P	S	Fe
(%) massique	0.50	0.80	0.40	0.10	0.40	0.40	0.045	0.045	96.90

II.2.2.2. Etudes électrochimiques

II.2.2.2.1. Courbes de polarisation

Les courbes de polarisation obtenus pour le l'acier XC48 en absence et en présence de différentes concentrations de l'inhibiteur DPA, en milieu H_2SO_4 0.5 mol. L^{-1} à 25°C sont présentées sur la **figure II.7**, les paramètres électrochimiques tel que la densité de courant (I_{corr}), le potentiel de corrosion (E_{corr}), droite de Tafel cathodique (β_c), droite de Tafel anodique (β_a) obtenus des courbes de polarisation sont regroupés dans le **tableau II.6**.

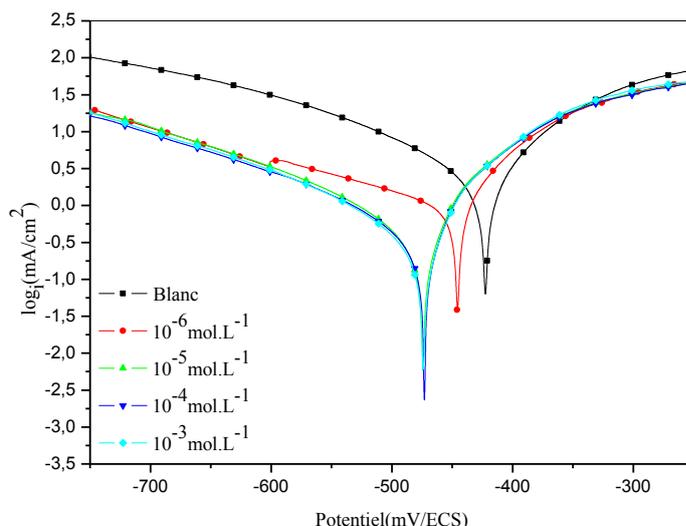


Figure II.7. Courbes de polarisation de l'acier XC48 dans H_2SO_4 0.5 mol. L^{-1} en fonction des différentes concentrations de DPA à 25°C .

Tableau II.6. Paramètres électrochimiques et l'efficacité inhibitrice de la corrosion de l'acier XC48 dans H_2SO_4 0.5 mol. L^{-1} à différentes concentrations de DPA à 25°C .

Inhibiteur	Concentration (mol. L ⁻¹)	E_{corr} (mV/ECS)	I_{corr} (mA/cm ²)	β_a (mV/decade)	$-\beta_c$ (mV/decade)	R_p ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	C (mm/y)	Taux d'inhibition EI (%)
DPA	Blanc	-422.5	1.636	61.8	102.7	8.30	19.13	-
	10^{-6}	-445.4	0.6515	94.9	161.0	14.66	8.792	60.06
	10^{-5}	-473.1	0.5917	68.3	184.6	40.46	6.920	63.83
	10^{-4}	-474.2	0.5464	64.3	156.7	46.75	6.390	66.60
	10^{-3}	-473.9	0.4295	56.8	148.8	55.54	5.023	73.74

L'analyse de la **figure II.7** et du **tableau II.6** nous permet de constater que l'ajout du DPA diminue les densités de courant de corrosion (I_{corr}) pour l'acier XC48 dans des solutions d'acide d' H_2SO_4 0.5 mol. L^{-1} , cette diminution pourrait être due à l'adsorption de ce dernier sur la surface de l'acier.

Selon Ferreira et al [20], si le déplacement du potentiel de corrosion est supérieur à 85 mV par rapport au potentiel de corrosion du blanc, l'inhibiteur peut être vu comme un

inhibiteur cathodique ou anodique. Dans la présente étude, l'ajout de DPA modifie légèrement le potentiel de corrosion avec une différence inférieure à 85 mV, montrant que l'inhibiteur étudié est un inhibiteur de type mixte [10, 12].

L'efficacité inhibitrice augmente avec l'accroissement de la concentration pour atteindre 73.74 % pour une solution contenant 10^{-3} mol.L⁻¹ de DPA (**figure II.8**).

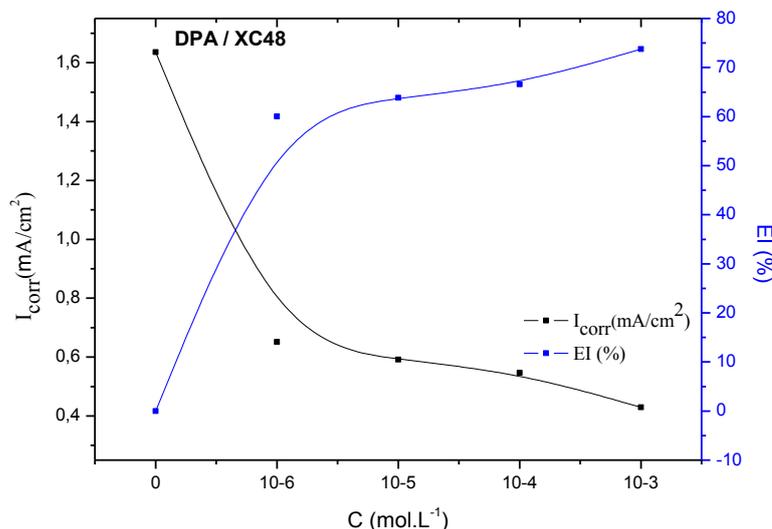


Figure II.8. Variation de la vitesse et le taux de corrosion de l'acier XC48 en fonction de la concentration du DPA en milieu H₂SO₄ 0.5 mol. L⁻¹

II.2.2.2.2. Spectroscopie d'impédance électrochimique

Les diagrammes de Nyquist obtenues pour l'acier XC48 en absence et en présence des différentes concentrations de DPA, en milieu H₂SO₄ 0.5 mol. L⁻¹ à 25°C sont présentées sur la **figure II.9**, les paramètres d'impédance obtenus tels que la résistance de transfert de charge (R_t) et la capacité de la double couche (C_{dl}) sont regroupés dans le **tableau II.7**. L'efficacité inhibitrice de corrosion de l'acier au carbone est calculée à partir de la résistance de transfert de charge selon la relation [9].

$$E(\%) = \frac{R_{inh} - R_t}{R_{inh}} \times 100 \quad (II.6)$$

Où R_t et R_{inh} sont respectivement les valeurs des résistances de transfert de charges de l'acier XC48 sans et avec addition de l'inhibiteur.

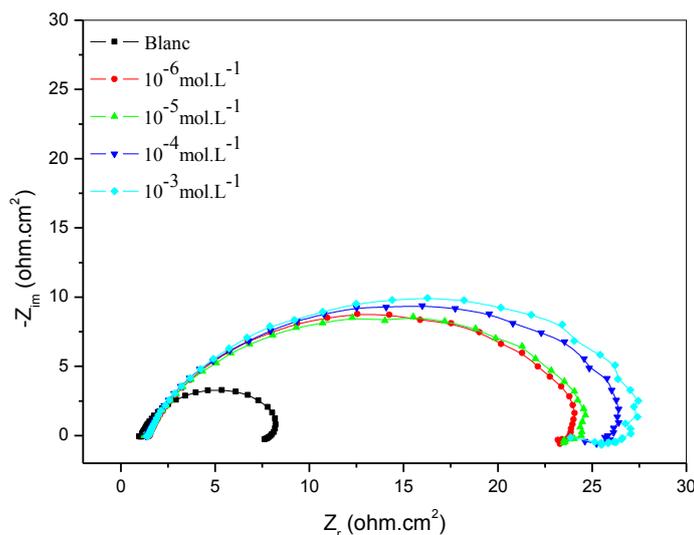


Figure II.9. Spectres d'impédance de l'acier XC48 à différentes concentration de DPA en milieu H_2SO_4 0.5 mol. L^{-1} à 25°C .

Tableau II.7. Les paramètres électrochimiques et l'efficacité inhibitrice de la corrosion de l'acier XC48 à différentes concentration de DPA en milieu H_2SO_4 0.5 mol. L^{-1} à 25°C .

Composé	Concentration (mol. L ⁻¹)	Rs (Ω.cm ²)	Rt (Ω.cm ²)	Cdl (μF. cm ⁻²)	θ	Taux d'inhibition EI (%)
DPA	Blanc	1.126	7.802	322.2	-	-
	10 ⁻⁶	1.664	22.45	131.4	0.65	65.24
	10 ⁻⁵	1.420	24.21	111.9	0.67	67.77
	10 ⁻⁴	1.536	25.46	98.76	0.69	69.35
	10 ⁻³	1.581	26.43	95.13	0.70	70.48

Les diagrammes d'impédance obtenus correspondent dans tous les cas à une seule boucle capacitive qui n'est pas un demi-cercle parfait, généralement ce type de courbe indique que la réaction de corrosion est contrôlée par un processus de transfert de charge sur une électrode de surface hétérogène et irrégulière [21-23]. Les diamètres des demi-cercles capacitifs augmentent avec l'augmentation de la concentration de l'inhibiteur DPA, indiquant en même temps que l'efficacité inhibitrice augmente avec l'accroissement de l'inhibiteur.

A partir du **tableau II.7**, on remarque que plus la concentration en DPA croît, plus les valeurs de la résistance de transfert de charges R_t augmentent, alors que les valeurs de la capacité de la double couche C_{dl} diminuent. L'augmentation des valeurs de R_t est due à la formation d'un film protecteur sur la surface métallique qui empêche la masse et le transfert de charge [24, 25], à l'inverse, la diminution de la capacité de la double couche C_{dl} est due à l'adsorption du DPA à la surface métallique [26].

L'efficacité inhibitrice augmente avec l'augmentation de la concentration de l'inhibiteur étudié et atteint une valeur maximale de 70.48% pour une concentration de 10^{-3} mol. L⁻¹, ce résultat est en accord avec ceux obtenus à partir des mesures de polarisation potentiodynamique.

Le circuit équivalent représentatif dans le cas d'adsorption de l'inhibiteur étudié DAP sur l'acier XC48 est représenté sur la **figure IV. 10**. Ce circuit représente la capacité de la double couche C_{dl} en parallèle à une résistance de transfert de charge (R_{ct}), l'ensemble est en série avec la résistance de la solution (R_s).

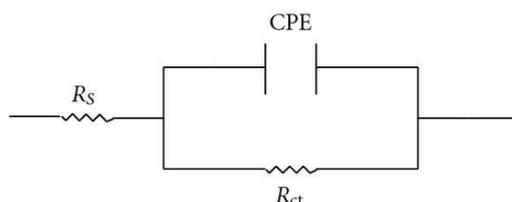


Figure II.10. Le circuit équivalent de utilisé pour ajuster les spectres d'impédance

II.2.3. Isothermes d'adsorption

Le processus d'inhibition de la corrosion est basé sur l'adsorption de l'inhibiteur sur la surface du métal; Pour connaître le mode de cette adsorption, il est important de calculer l'isotherme d'adsorption [27]. Les isothermes d'adsorption les plus fréquemment utilisés sont Langmuir, Temkin et Frumkin. Les valeurs de couverture de surface ont été évaluées en utilisant les valeurs de vitesse de corrosion obtenues avec les deux méthodes (courbe de polarisation et impédance). Le meilleur ajustement a été obtenu à partir de l'isotherme d'adsorption de Langmuir, ce dernier est donné par l'équation:

$$\frac{C_{inh}}{\theta} = \frac{1}{K_{ads}} + C_{inh} \quad (II.7)$$

Où: θ : le degré de couverture pour les différentes concentrations de l'inhibiteur

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

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

L'énergie libre standard d'adsorption (ΔG°_{ads}) est liée à la constante d'équilibre d'adsorption (K_{ads}) par l'équation suivante [28]:

$$K_{ads} = \frac{1}{5.55} \cdot \left(\frac{(\Delta G^{\circ}_{ads})}{RT} \right) \quad (II.8)$$

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

T : la température absolue (K).

55.5 : la concentration de l'eau en solution (M)

Le tracé C/θ en fonction de la concentration en inhibiteur C_{inh} sur la surface des deux aciers N304 et XC48 en milieu H_2SO_4 à $25^\circ C$ suit bien l'isotherme d'adsorption de Langmuir (**figure II.11**). Les paramètres thermodynamiques dérivés de l'adsorption de Langmuir sont donnés dans le **tableau II.8**.

Tableau II.8. Paramètres thermodynamiques d'adsorption du composé DPA

Méthodes	Inhibiteur	Slope	R^2	$K_{ads}(M^{-1})$	$\Delta G^\circ_{ads}(kJ.mol^{-1})$
polarisation potentiométrique	DPA/N304	1.157	0.99993	$1.816.10^5$	-39.930
	DPA/XC48	1.365	0.99995	$1.806.10^5$	-34.219

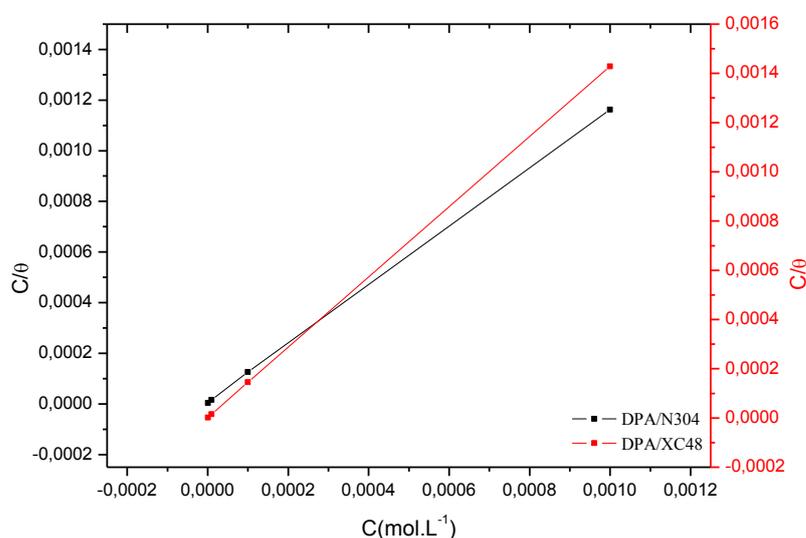


Figure II.11. L'isotherme d'adsorption de Langmuir des aciers N304 et XC48 dans H_2SO_4 0.5 mol. L^{-1} à différentes concentrations d'inhibiteur à $25^\circ C$.

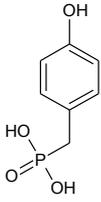
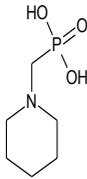
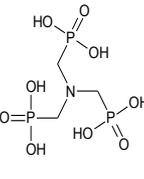
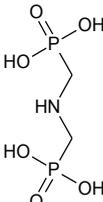
Les valeurs K_{ads} calculées pour les deux aciers DPA/N304 et DPA/XC48 sont $1.816.10^5$ et $1.8068.10^5$, respectivement. Dans la littérature, il a été rapporté que plus la valeur de K_{ads} élevée, plus la couche adsorbée est plus solide et plus stable, ce qui se traduit par une efficacité d'inhibition plus élevée [29, 30]. Cependant, la valeur de K_{ads} de DPA/N304 est supérieure à celle de DPA/XC48, ces données confirment le taux d'inhibition sur le N304 est plus important par rapport au taux d'inhibition sur le XC48 en solution d'acide sulfurique.

Dans la littérature, les valeurs d'énergie libre standard autour de -20 kJ mol^{-1} ou moins sont associées à une interaction électrostatique entre les molécules chargées et les charges du métal, ce qui signifie que le type d'adsorption est la physisorption [31,32], alors que les valeurs au voisinage de -40 kJ mol^{-1} , correspond à un transfert de charges entre les molécules

de l'inhibiteur et la surface du métal en formant des liaisons covalentes (chemisorption) [33,34]. Dans notre cas on peut remarquer que les valeurs calculées de ΔG°_{ads} variait de -39 et -34 kJ / mol pour l'acier N304 et XC48 respectivement. En plus, les valeurs négatives de ΔG°_{ads} indique que l' inhibiteur est fortement adsorbé sur la surface de l'acier sous forme d'une molécule neutre par l'intermédiaire du mécanisme de chemisorption [35,36].

Afin de démontrer le taux d'inhibition élevée de l'inhibiteur étudié, nous avons fait une comparaisons entre nos résultats et les résultats rapportée dans des études antérieures pour les même types de composés [18, 37-38], le **tableau II.9** récapitule cette comparaison. L'efficacité inhibitrice la plus élevée du composé étudié par rapport aux autres inhibiteurs, peut être attribuées à la présence des électrons π des cycles aromatiques ainsi qu'à la fonction hydroxy lié au cycle benzylique.

Tableau II.9. Comparaison des résultats présents avec ceux réalisés ultérieurement pour des composés similaires.

	Taux d'inhibition (EI%)			
	L'inhibiteur présent	Laamari et al [18]	Labjar et al [37]	Prabakaran et al [38]
Structure				
EI(%)	90.79 - N304 70.48 - XC48	73.24 Fer	69.22 Acier au carbone	69.00 Acier doux

II.3. Microscopie Electronique a Balayage (MEB)

Les observations de l'état de surface de l'acier XC48 avant et après immersion de 24heures dans la solution agressive d'acide sulfurique en absence et en présence de la concentration optimal de 10^{-3} mol.L⁻¹ de l'inhibiteur DPA ont été effectuées par microscopie électronique à balayage (MEB). L'image de l'acier après 24 h d'immersion dans l'acide H₂SO₄ 0.5 mol.L⁻¹ seul (**figure. II.112.b**) met en évidence une attaque de la surface de l'acier, par contre, après immersion de l'acier XC48 dans la solution agressive de H₂SO₄ 0.5 mol.L⁻¹ contenant 10^{-3} mol.L⁻¹ de DPA (**figure. II.112.c**), nous constatons la présence d'une couche sur la surface de l'acier, ces observations permettent d'attribuer la protection de l'acier à la formation d'un dépôt qui limite la corrosion, et par conséquent cet inhibiteur inhibe la corrosion de l'acier XC48 dans une solution de H₂SO₄ 0.5mol.L⁻¹.

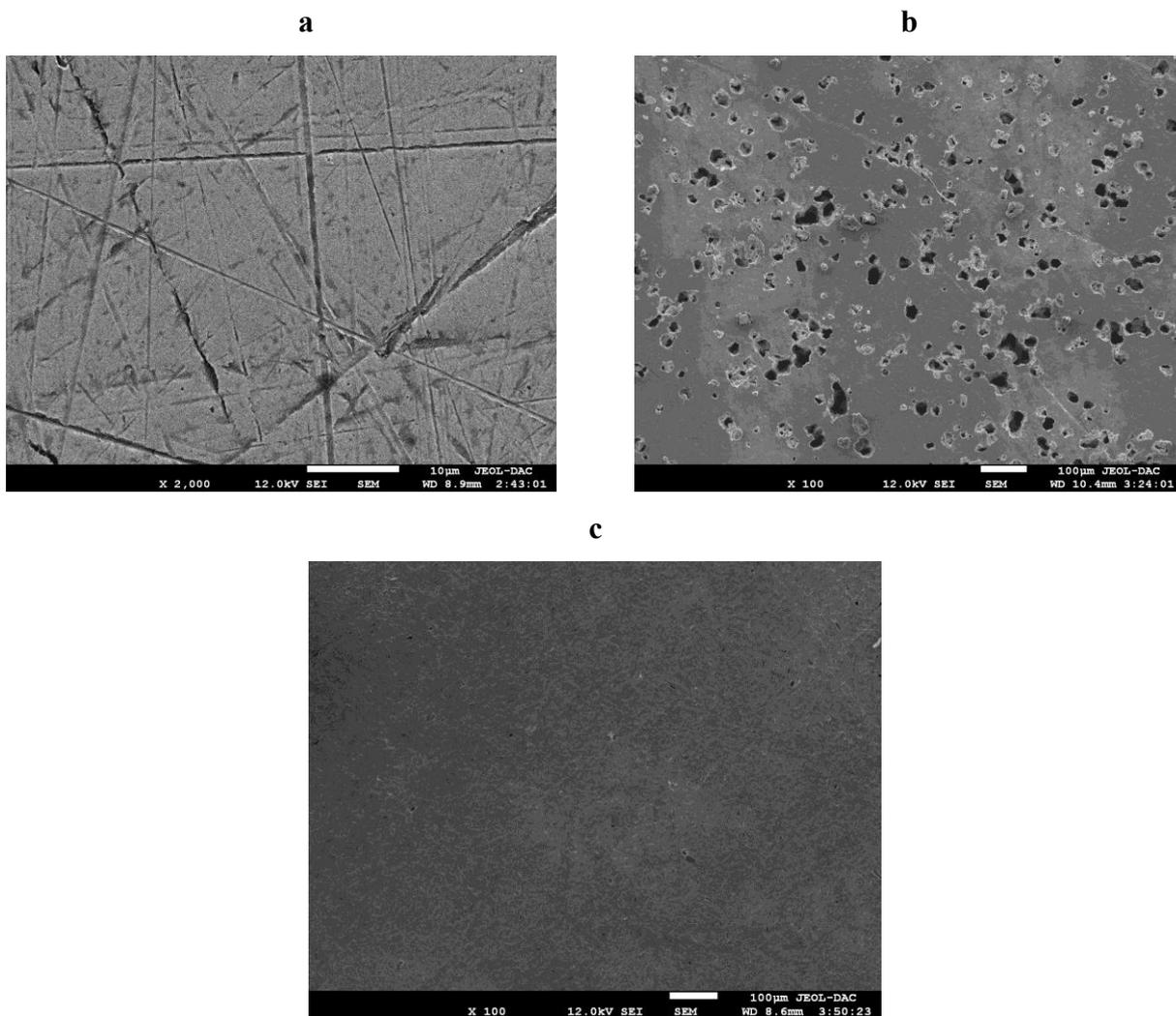


Figure II.12 . Micrographies optiques de l'acier au carbone XC48

a. Surface de l'acier polissé avant l'immersion

b. Surface de l'acier après 24 h d'immersion dans H_2SO_4 0.5 mol. L^{-1}

c. Surface de l'acier après 24 h d'immersion dans H_2SO_4 mol. L^{-1} contenant 10^{-3} mol. L^{-1} DPA.

II.4. Calculs quantiques

II.4.1. Introduction

La théorie de la densité fonctionnelle offre une perspective pour l'interprétation et la prédiction des données de la réactivité expérimentale et théorique sur la base d'une série de fonctions et de réponse aux perturbations. Dans ce travail, nous avons utiliser le logiciel Gaussian 09 [39] et la géométrie de la molécule étudiée a été entièrement optimisée en utilisant la méthode de la densité (DFT), au niveau RB3LYP / 6-31G (d, p) [40]. Nous avons déterminé des paramètres quantiques, souvent cités en relation avec l'efficacité inhibitrice de la corrosion de **DAP** en milieu acide sulfurique, il s'agit des orbitales moléculaires (HOMO et LUMO), le gap énergétique (ΔE_{gap}), le moment dipolaire (μ) [41], l'électronégativité absolue

(χ) [42], les indices d'électrophilie globale (ω) [43], les densités de charge de Mulliken, la fraction d'électrons transférés (ΔN) et les indices de Fukui de molécule correspondante [44, 45].

II.4.2. Optimisation de la structure

Afin de trouver un arrangement atomique, qui rend la molécule plus stable, nous avons utilisé les structures moléculaires optimisées comme une étape importante dans le calcul de la chimie quantique. La structure moléculaire optimisée obtenue de l'inhibiteur étudié (DPA) est présenté sur la **figure II.13**.

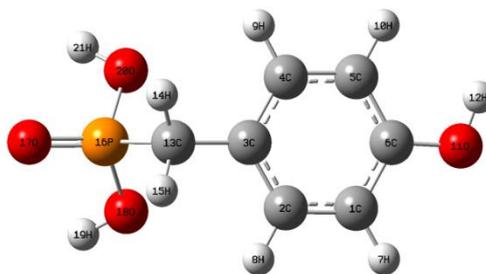


Figure II.13. Structures optimisées de DPA

II.4.3. Les charges de Mulliken

Le **tableau II.11** et la **figure II.14**, représente les distributions des charges sur les atomes de l'inhibiteur DPA, d'après ce tableau les charges les plus négatives de la molécule sont situées respectivement sur les atomes O11, C13, O17, O18 et O20, suggérant que ces atomes sont probablement les centres d'adsorption actifs.

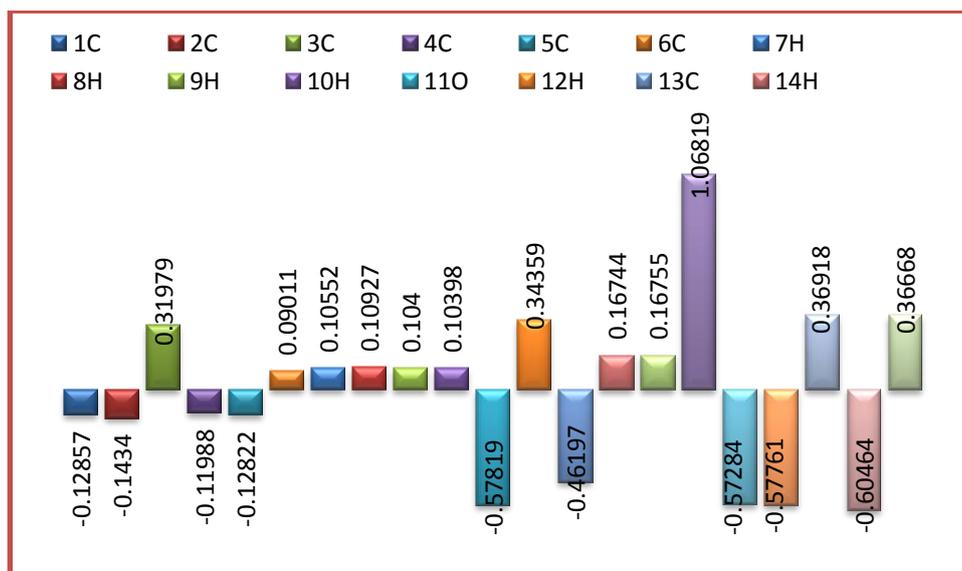


Figure II.14. Distribution des charges atomiques de Mulliken calculées par B3LYP/6-31G (d,p) pour le DPA

II.4.4. Potentiel électrostatique moléculaire (MEP)

Les MEP de la molécule étudiée sont calculés par la méthode B3LYP/6-31G (d,p), les différentes valeurs du potentiel électrostatique à la surface sont représentées par des couleurs différentes, l'augmentation du potentielle est dans l'ordre rouge <orange <jaune <vert <bleu et la **figure II.15**, illustre le MEP de DPA. Les couleurs rouge et jaune, indiquent les régions négatives de la MEP qui sont liées à la réactivité électrophile, alors que la couleur bleue représente les régions positives relié à la réactivité nucléophile. Comme le montre la **figure II.15**, les sites possibles aux attaques électrophiles sont situés au niveau des atomes 11O, C13, 17O, 18O et 20O. alors que les régions positives possibles aux attaques nucléophiles sont autour des atomes d'hydrogène.

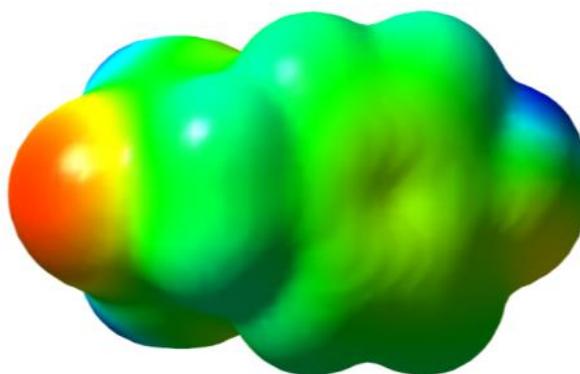
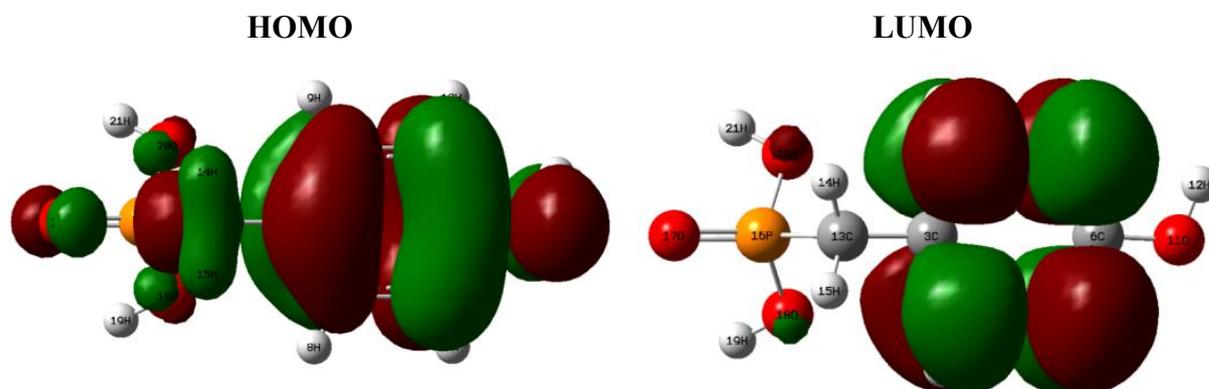


Figure. II.15. Potentiel électrostatique moléculaire de DPA

II.4.5. Les orbitales moléculaires HOMO-LUMO et l'écart d'énergie

Les valeurs plus élevées de E_{HOMO} indiquent une meilleure activité inhibitrice avec une adsorption accrue de l'inhibiteur sur la surface métallique alors que la faible valeur de E_{LUMO} indique la capacité à accepter l'électron de la molécule [46], cela signifie que la capacité d'adsorption augmente avec l'augmentation de la surface de HOMO et une décadence de LUMO. L'énergie de l'HOMO élevée correspond à une molécule plus réactive dans les réactions avec les électrophiles, basse énergie de LUMO est essentiellement pour les réactions moléculaires avec des nucléophiles [47]. D'autre part, l'écart d'énergie (ΔE_{gap}), qui représente la différence entre les orbitales frontières du donneur E_{HOMO} et de l'accepteur E_{LUMO} ($\Delta E_{\text{gap}} = E_{\text{LUMO}} - E_{\text{HOMO}}$) est un paramètre important, est utilisé pour décrire la réactivité de la molécule inhibitrice vis-à-vis l'adsorption sur la surface métallique. Plus les valeurs de ΔE_{gap} sont faible plus l'adsorption de la molécule sur la surface métallique est très facile, donc la réactivité de la molécule augmente, et par conséquent améliore son efficacité inhibitrice [48,

49]. La distribution des densités des orbitales moléculaires frontières HOMO et LUMO de la molécule étudiée à l'état fondamental sont présentés dans la **figure II.16** et les valeurs des énergies E_{HOMO} , E_{LUMO} , ΔE_{gap} et E_{Tot} sont regroupées dans le **tableau II.10**. Nous remarquons que le DAP possède la basse valeur de l'écart énergétique ΔE_{gap} , ce qui facilite l'adsorption et augmente son efficacité inhibitrice.



d'une substance en raison du flux d'électrons entre le donneur et l'accepteur. L'électronégativité est la tendance des molécules à attirer les électrons [54].

Selon le principe d'égalisation de l'électronégativité de Sanderson [55], le paramètre d'électronégativité (χ), est lié au potentiel chimique.

Un autre paramètre très important est (ΔN), qui montre la fraction d'électrons transférés de l'inhibiteur à la surface du métal, La fraction d'électrons transférés (ΔN) peut être exprimée par l'équation suivante [56-58]. ΔN représente la fraction des électrons transférés de l'inhibiteur à la surface de métal, pour calculer cette fraction, on applique les valeurs théoriques de $\chi_{Fe} = 7,0$ eV et $\eta_{Fe} = 0$ [59].

Les valeurs de l'indice de d'électrophilicité (ω) et l'électronégativité absolue (χ) ainsi que la fraction d'électrons transférés (ΔN) sont calculé a partir des équations (II.11, II.12 et II.13) et sont rassemblés dans le **tableau II.12**:

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

$$\chi = \frac{-(E_{\text{HOMO}} + E_{\text{LUMO}})}{2} \quad \text{eV} \quad (\text{II. 12})$$

$$\Delta N = \frac{\chi_{Fe} - \chi_{inh}}{2(\eta_{Fe} - \eta_{inh})} \quad (\text{II. 13})$$

Dans la littérature si les valeurs de $\Delta N < 3.6$, l'efficacité inhibitrice augmente la capacité donneuse d'électrons à la surface du métal[60]. D'après le **tableau II.12**, on observe que la valeur de ΔN de notre inhibiteur est positive et inférieur à 3.6 (0.6772), ceci indique que l'inhibiteur étudié peut donner des électrons à l'acier en faveur de la formation des liaisons de coordination, formant ainsi une couche inhibitrice d'adsorption contre la corrosion [61,62], ce résultat est en bon accord avec l'efficacité expérimentale obtenus 90.97% et 70.48% pour N304 et XC48, respectivement.

Tableau II.12. Valeurs de l'indice d'électrophilicité (ω), l'électronégativité absolue (χ) et la fraction d'électrons transférés (ΔN)

Paramètres quantiques	ω	χ (eV)	ΔN
DPA	1.5507	3.0192	0.6772

II.4.8. Indices locaux de réactivité dérivant de la DFT

La sélectivité locale d'un inhibiteur de la corrosion est mieux analysée en utilisant la fonction de Fukui[63], cette fonction confirme les sites d'adsorption des molécules lorsqu'elles sont adsorbées sur la surface du métal et indique les régions de la molécule d'inhibiteur sur

lesquelles des réactions nucléophiles et électrophiles sont susceptibles de se produire. La fonction de Fukui f_k est définie comme la première dérivée de la densité électronique ($\rho(r)$) par rapport au nombre d'électrons N dans un potentiel externe constant $v(r)$ [64].

$$F_k^+ = \left[\frac{\partial^2 E}{\partial \rho(r) \partial N} \right] = \left[\frac{\partial \rho(r)}{\partial N} \right]_N = \left[\frac{\partial \rho(r)}{\partial N} \right]_{\rho} \quad (\text{II. 14})$$

Où, $v(r)$: Le potentiel externe,

$\rho(r)$: La densité de charge totale

N : Le nombre total d'électrons.

Par approximation par différence finie, les fonctions de Fukui condensées peuvent s'écrire comme suit :

Pour une attaque nucléophile

$$F_k^+ = [q_k(N+1) - q_k(N)] \quad (\text{II. 15})$$

Pour une attaque électrophile

$$F_k^- = [q_k(N) - q_k(N-1)] \quad (\text{II. 16})$$

Où, $q_k(N)$: Population électronique de l'atome k dans la molécule neutre.

$q_k(N+1)$: Population électronique de l'atome k dans la molécule anionique.

$q_k(N-1)$: Population électronique de l'atome k dans la molécule cationique.

f_k^+ et f_k^- sont les indices de Fukui condensés sur l'atome k et mesurent respectivement leurs tendances nucléophiles et électrophiles.

Les sites actifs de la molécule sont ceux qui possèdent les plus grandes fonctions de Fukui condensées, favorisant ainsi la plus grande réactivité [64, 65]. Les attaques nucléophiles et électrophiles sont contrôlées par les valeurs maximales de f_k^+ et f_k^- [66].

Morell et al [68] ont proposé un double descripteur $\Delta f(r)$, défini comme la différence entre la fonction Fukui nucléophile et électrophile, Δf donné par l'équation, $\Delta f(r) = [f^+(r) - f^-(r)]$. Dans cette situation, les descripteurs doubles $\Delta f(r)$ fournissent une nette différence entre les attaques nucléophiles et électrophiles sur un site particulier avec leur signe. Quand $\Delta f(r) > 0$, alors le site est favorisé pour une attaque nucléophile, alors que si $\Delta f(r) < 0$, le site peut être favorisé pour une attaque électrophile. Dans le présent travail, les valeurs calculées des fonctions de Fukui pour l'inhibiteur **DPA** ont été calculées en utilisant Mullikan et sont illustrées dans le **tableau II.13** et montrées sur la **figure II. 17**. Une analyse des données permet de noter que pour le **DPA** les sites les plus sensibles aux attaques nucléophiles sont préconisés par les valeurs positifs de Δf et ces derniers sont situés sur les atomes 1C, 2C, 3C, 5C, 6C et 13C. En ce qui concerne les sites sujets aux attaques électrophiles dans ce cas sont les atomes 4C, 11O, 17O, 18O et 20O et ils présentent les valeurs les plus négatives de Δf .

Tous ces résultats sont corrélés avec l'analyse de la densité HOMO et LUMO discutée précédemment.

Tableau II.13. Les fonctions condensées de Fukui de DPA calculé par DFT à la méthode B3LYP / 6-31 + G (d,p)

Atome	qk(N)	qk(N+1)	qk(N-1)	fk+	fk-	Δf
1C	-0,12857	-0,25604	-0,07568	-0,12747	0,05289	0,07458
2C	-0,1434	-0,06014	-0,14587	0,08326	0,00247	0,08079
3C	0,31979	0,36828	0,35041	0,04849	-0,03062	0,07911
4C	-0,11988	-0,09388	-0,16724	0,026	0,04736	-0,02136
5C	-0,12822	-0,06536	-0,09125	0,06286	-0,03697	0,09983
6C	0,09011	0,12734	0,09553	0,03723	-0,00542	0,04265
7H	0,10552	0,16745	0,08065	0,06193	0,02487	0,03706
8H	0,10927	0,18415	0,05349	0,07488	0,05578	0,0191
9H	0,104	0,16503	0,03198	0,06103	0,07202	-0,01099
10H	0,10398	0,18698	0,05291	0,083	0,05107	0,03193
11O	-0,57819	-0,58973	-0,43372	-0,01154	0,14447	-0,13293
12H	0,34359	0,37293	0,29703	0,02934	0,04656	-0,01722
13C	-0,46197	-0,48191	-0,41439	-0,01994	-0,04758	0,02764
14H	0,16744	0,19993	0,08161	0,03249	0,08583	-0,05334
15H	0,16755	0,19474	0,09322	0,02719	0,07433	-0,04714
16P	1.068193	1.101130	0.9977020	0,032937	0,070491	0,051714
17O	-0,57284	-0,5485	-0,64588	0,02434	0,07304	-0,0487
18O	-0,57761	-0,53331	-0,6347	0,0443	0,05709	-0,01279
19H	0,36918	0,37156	0,18405	0,00238	0,18513	-0,18275
20O	-0,60464	-0,66599	-0,51999	-0,06135	-0,06135	-0,0233
21H	0,36668	0,37299	0,29252	0,00631	0,07416	-0,06785

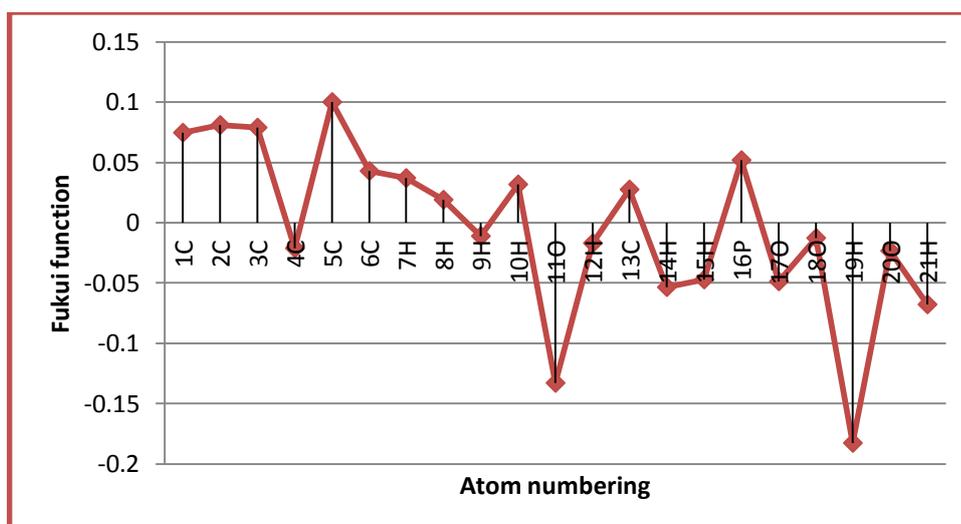


Figure II.17. Distribution des charges atomique de Fukui calculées par B3LYP/6-31G(d,p) pour l'inhibiteur DPA

II.5. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons testés un composé organophosphoré du type hydroxy phosphonates synthétisé par Chafaa et al [7], selon la réaction d'Arbuzov à savoir l'hydroxybenzyle phosphonic acid (**DAP**) en tant qu'inhibiteur de la corrosion vis-à-vis de deux aciers le N304 et le XC48 en milieu acide sulfurique 0.5 mol.L^{-1} à température ambiante.

Le DPA s'est avéré être un inhibiteur efficace pour la corrosion des deux aciers le N304 et le XC48 dans une solution d'acide H_2SO_4 0.5 mol.L^{-1} .

Les études des courbes de polarisation (Tafel), ont montrés que le composé étudié agit comme un inhibiteur du type mixte. L'adsorption de DAP sur la surface des deux aciers N304 et XC48 obéit à l'isotherme de Langmuir.

Les résultats de la spectroscopie d'impédance (EIS), indiquent que la présente molécule augmente la résistance de transfert de charge (R_{ct}) et réduit la capacité de la double couche (C_{dl}).

La détermination de l'efficacité inhibitrice pour les deux aciers N304 et XC48, par les courbes de polarisation et par la spectroscopie d'impédance électrochimique, a permet de montrer que l'inhibiteur de la corrosion le plus efficace est obtenus pour l'acier N304 que pour l'acier XC48, elle atteint 90.79 % et 73.74% pour N304 et XC48, respectivement pour une concentration optimal de $10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$.

Les résultats obtenus des calculs théoriques par la méthode DFT, ont montrés que l'efficacité inhibitrice de la corrosion des deux aciers N304 et XC48 augmente avec les faibles valeurs de E_{LUMO} , ΔE_{gap} , ω et les grandes valeurs de E_{HOMO} , μ , ΔN .

Références

- [1] F. Benghanem, S. Chafaa, G. M. Bouet, and M. A. Khan, "Potentiometric studies of 4-mono(dihydroxyphosphonyl) methyl phenol and 2,6-bis(dihydroxyphosphonyl) methyl 4-methyl phenol complexes with cobalt(II), nickel (II), copper (II), zinc (II) and cadmium (II)," Phosphorus, Sulfur and Silicon and Related Elements, vol. 170, no. March 2015, pp. 159–169, 2001.
- [2] H. Fleisch, "Bisphosphonates: a new class of drugs in diseases of bone and calcium metabolism," Recent results in cancer research. Fortschritte der Krebsforschung. Progrès dans les recherches sur le cancer, vol. 116, pp. 1–28, 1989.
- [3] M. D. Francis and R. L. Centner, "The development of diphosphonates as significant health care products," Journal of Chemical Education, vol. 55, no. 12, pp. 760–766, 1978.
- [4] I. Laureyn, C. V. Stevens, M. Soroka, and P. Malysa, "Synthesis of γ -amino- α,β -unsaturated

- phosphonates via a substitution-elimination sequence of dibromophosphonates,” *Arkivoc*, vol. 2003, no. 4, pp. 102–115, 2003.
- [5] Takashi Kainiya, Keiji Hemmi, Hidekazu Takeno, and Masashi Hashimoto, studies on phosphonic acid antibiotics. i. structure and synthesis of 3-(n-acetyl-n-hydroxyamino)propylphosphonic acid (fr-900098) and its n-formyl analogue (fr-31564), *Tetrahedron Letters* Vol. 21, PP 95 - 98, 1980.
- [6] K. Fields, “Ellis k. fields,” no. 1, pp. 156–159, 1942.
- [7] S. Chafaa, J. Meullemeestre, M. Schwing, F. Vierling, V. Bohmer, and W. Vogt, “o,” vol. 76, pp. 1425–1434, 1993.
- [8] N. Maouche and B. Nessark, “Electrochemical Behavior of Polyterthiophene- Coated Types 304 and 316 Stainless Steels and Its Corrosion Performance,” vol. 64, no. 4, pp. 315–324, 2008.
- [9] S. Zhang, Z. Tao, W. Li, and B. Hou, “The effect of some triazole derivatives as inhibitors for the corrosion of mild steel in 1 M hydrochloric acid,” *Applied Surface Science*, vol. 255, no. 15, pp. 6757–6763, 2009.
- [10] V. R. Saliyan and A. V. Adhikari, “Quinolin-5-ylmethylene-3-{{8-(trifluoromethyl)quinolin-4-yl} thio}propanohydrazide as an effective inhibitor of mild steel corrosion in HCl solution,” *Corrosion Science*, vol. 50, no. 1, pp. 55–61, 2008.
- [11] M. El Achouri, S. Kertit, H.Gouttaya, B. Nciri, Y. Bensouda, L. Perez, M. Infante, K. Elkacemi, *Prog. Org. Coat.* 43 (2001) 267–273.
- [12] M. Motamedi, A. Tehrani-Bagha, M. Mahdavian, *Corros. Sci.* 70 (2013) 46–54
- [13] K. F. Khaled, “Electrochemical investigation and modeling of corrosion inhibition of aluminum in molar nitric acid using some sulphur-containing amines,” *Corrosion Science*, vol. 52, no. 9, pp. 2905–2916, 2010.
- [14] S. Martinez, M. Mansfeld-Hukovic, A nonlinear kinetic model introduced for the corrosion inhibitive properties of some organic inhibitors , *J. Appl. Electrochem.* 33 (2003) 1137–1142
- [15] A. Popova, S. Raicheva, E. Sokolova, M. Christov, Frequency Dispersion of the Interfacial Impedance at Mild Steel Corrosion in Acid Media in the Presence of Benzimidazole Derivatives, *Langmuir*, 12 (1996) 2083-2089.
- [16] Z. Stoynov, Impedance modelling and data processing: structural and parametrical estimation, *Electrochim. Acta*, 35 (1990) 1493- 1499.
- [17] J. A. Dean, *Lange's Handbook of Chemistry*, Sd Edition, Mc Graw-Hill, New York, (1973)
- [18] R. Laamari, J. Benzakour, F. Berrekhis, A. Abouelfida, A. Derja, and D. Villemin, “Corrosion inhibition of carbon steel in hydrochloric acid 0.5M by hexa methylene diamine tetramethylphosphonic acid,” *Arabian Journal of Chemistry*, vol. 4, no. 3, pp. 271–277, 2011.
- [19] Ashish Kumar Singh, M.A. Quraishi, Effect of Cefazolin on the corrosion of mild steel in HCl solution , *Corrosion Science* 52 (2010) 152–160.

- [20] E.S. Ferreira, C. Giancomelli, F.C. Giacomelli, A. Spinelli, Mater. Chem. Phys. 83 (2004) 129
- [21] E. Cafferty, N. Hackerman, J. Electrochem. Soc. 119 (1972) 146–154.
- [22] M. Moradi, J. Duan, X. Du, Corros. Sci. 69 (2013) 338–345.
- [23] S. Deng, X. Li, X. Xie, Corros. Sci. 80 (2014) 276–289.
- [24] Prabhu, R.A.; Venkatesha, T.V.; Shanbhag, A.V.; Kulkarni, G.M.; Kalkhambkar, R.G. Inhibition effects of some Schiff's bases on the corrosion of mild steel in hydrochloric acid solution. Corros. Sci. 2008, 50, 3356–3362
- [25] Fu, J.; Pan, J.; Liu, Z.; Li, S.; Wang, Y. Corrosion inhibition of mild steel by benzopyranone derivative in 1.0 M HCl solutions. Int. J. Electrochem. Sci. 2011, 6, 2072–2089.
- [26] S. Muralidharan, K.L.N. Phani, S. Pitchumani, S. Ravichandran et S.V.K. Iyer, J. Electrochem. Soc., **142**, 1478 (1995).
- [27] E. E. Ebenso, “Synergistic effect of halide ions on the corrosion inhibition of aluminium in H₂SO₄ using 2-acetylphenothiazine,” vol. 79, pp. 58–70, 2003.
- [28] C. Science, U. R. A. Cnrs, A. Cedex, I. F. Re, A. Cedex, and F. Received, “The corrosion inhibition of mild steel in acidic media by a new triazole derivative,” 1999.
- [29] I. Ahamad, R. Prasad, M.A. Quraishi, Experimental and quantum chemical characterization of the adsorption of some Schiff base compounds of phthaloyl thiocarbohydrazide on the mild steel in acid solutions, Mater. Chem. Phys. 124 (2010) 1155–1165.
- [30] M. Lagrenee, B. Mernari, M. Bouanis, M. Traisnel, F. Bentiss, Corros. Sci. 44 (2002) 573
- [31] E. Khamis, F. Bellucci, R. M. Latanision, and E. S. H. El-Ashry, “Acid corrosion inhibition of nickel by 2-(triphenosporanylidene) succinic anhydride,” Corrosion, 1991. .
- [32] S. Şafak, B. Duran, A. Yurt, and G. Türkoğlu, “Schiff bases as corrosion inhibitor for aluminium in HCl solution,” Corrosion Science, vol. 54, no. 1, pp. 251–259, 2012.
- [33] B. V. Savithri and S. M. Mayanna, “Tetrabutyl ammonium iodide, cetyl pyridinium bromide and cetyl trimethyl ammonium bromide as corrosion inhibitors for mild steel in sulphuric acid,” Indian Journal of Chemical Technology, vol. 3, no. 5, pp. 256–258, 1996.
- [34] F. Bentiss, M. Lebrini, and M. Lagrenée, “Thermodynamic characterization of metal dissolution and inhibitor adsorption processes in mild steel/2,5-bis(n-thienyl)-1,3,4-thiadiazoles/ hydrochloric acid system,” Corrosion Science, vol. 47, no. 12, pp. 2915–2931, 2005.
- [35] E. S. Meresht, T. S. Farahani, and J. Neshati, “2-Butyne-1, 4-diol as a novel corrosion inhibitor for API X65 steel pipeline in carbonate / bicarbonate solution,” Corrosion Science, vol. 54, pp. 36–44, 2012.
- [36] M. Behpour, S. M. Ghoreishi, N. Soltani, M. Hamadani, and A. Gandomi, “Electrochemical and theoretical investigation on the corrosion inhibition of mild steel by thiosalicylaldehyde derivatives in hydrochloric acid solution,” Corrosion Science, vol. 50, no. 8, pp. 2172–2181, 2008.

- [37] N. Labjar, F. Bentiss, M. Lebrini, C. Jama, and S. El Hajjaji, "Study of temperature effect on the corrosion inhibition of C38 carbon steel using amino-tris(methylenephosphonic) acid in hydrochloric acid solution," *International Journal of Corrosion*, vol. 2011, pp. 1–9, 2011.
- [38] M. Prabakaran, K. Vadivu, S. Ramesh, and V. Periasamy, "Corrosion protection of mild steel by a new phosphonate inhibitor system in aqueous solution," *Egyptian Journal Of Petroleum*, 2014.
- [39] M.J. Frisch, G.W. Trucks, H.B. Schlegel, G.E. Scuseria, M.A. Robb, J.R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G.A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H.P. Hratchian, A.F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J.L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J.A. Montgomery Jr., J.E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J.J. Heyd, E. Brothers, K.N. Kudin, V.N. Staroverov, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J.C. Burant, S.S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J.M. Millam, M. Klene, J.E. Knox, J.B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R.E. Stratmann, O. Yazyev, A.J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J.W. Ochterski, R.L. Martin, K. Morokuma, V.G. Zakrzewski, G.A. Voth, P. Salvador, J.J. Dannenberg, S. Dapprich, A.D. Daniels, O. Farkas, J.B. Foresman, J.V. Ortiz, J. Cioslowski, D.J. Fox, Gaussian 09, Revision A.02, Gaussian, Inc., Wallingford, CT, 2009.
- [40] M. Calvh, A. D. Pino, and J. D. Joannopoulos, "Theory of adsorption of atoms and molecules on," vol. 314, pp. 57–70, 1994.
- [41] R. G. Parr and R. G. Pearson, "Absolute Hardness: Companion Parameter to Absolute Electronegativity," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 105, no. 26, pp. 7512–7516, 1983.
- [42] A. T. Maynard, M. Huang, W. G. Rice, and D. G. Covell, "Reactivity of the HIV-1 nucleocapsid protein p7 zinc finger domains from the perspective of density-functional theory," vol. 95, no. September, pp. 11578–11583, 1998.
- [43] L. R. Domingo, E. Chamorro, and P. Pe, "Understanding the Reactivity of Captodative Ethylenes in Polar Cycloaddition Reactions . A Theoretical Study †," no. 3, pp. 4615–4624, 2008.
- [44] R. M. Issa, M. K. Awad, and F. M. Atlam, "Applied Surface Science Quantum chemical studies on the inhibition of corrosion of copper surface by substituted uracils," vol. 255, pp. 2433–2441, 2008.
- [45] R.G. Pearson, "Absolute Electronegativity and Hardness: Application to Inorganic Chemistry," vol. 8441, no. 7, pp. 3533–3539, 1997.
- [46] O. Kikuchi, "Systematic QSAR Procedures with Quantum Chemical Descriptors," pp. 179–184.

- [47] K. Benhamed, L. Boukli-hacene, and Y. Harek, "Crystal Structure and DFT Calculation Studies of Ni (II) Cinnamaldehyde Thiosemicarbazone Complex," vol. 4, no. 5, pp. 209–218, 2015.
- [48] D. Zhang, L. Gao, and G. Zhou, "Inhibition of copper corrosion in aerated hydrochloric acid solution by heterocyclic compounds containing a mercapto group," vol. 46, pp. 3031–3040, 2004.
- [49] Y. Feng and S. Chen, "adlayers in 0 . 5 M H₂SO₄ solutions," vol. 602, pp. 115–122, 2007.
- [50] F. Bentiss, M. Traisnel, N. Chaibi, and B. Mernari, "used as corrosion inhibitors in acidic media : correlation between inhibition efficiency and chemical structure," vol. 44, pp. 2271–2289, 2002.
- [51] K. Ramya, K. K. Anupama, K. M. Shainy, and A. Joseph, "Corrosion protection of mild steel in hydrochloric acid solution through the synergistic of alkylbenzimidazoles and semicarbazide pair – Electroanalytical and computational studies," Egyptian Journal of Petroleum, 2016.
- [52] R. Mathammal, N. R. Monisha, S. Yaraswini, and V. Krishnakumar, "Spectrochimica Acta Part A : Molecular and Biomolecular Spectroscopy Molecular structure , vibrational analysis (FT-IR , FT-Raman), NMR , UV , NBO and HOMO – LUMO analysis of N , N-Diphenyl Formamide based on DFT calculations," Spectrochimica Acta Part A: Molecular And Biomolecular Spectroscopy, vol. 139, pp. 521–532, 2015.
- [53] R. G. Parr, C. Hill, and N. Carolina, "Electrophilicity Index," no. 10, pp. 1922–1924, 1999.
- [54] R. G. Pearson, "Absolute electronegativity and hardness correlated with molecular orbital theory," vol. 83, no. November, pp. 8440–8441, 1986.
- [55] P. Geerlings, F. De Proft, and W. Langenaeker, "Conceptual Density Functional Theory," 2003.
- [56] Y. Review, "No Title," vol. 18, no. 2, pp. 7165–7168, 1978.
- [57] H. Zhao, X. Zhang, L. Ji, H. Hu, and Q. Li, "Quantitative structure – activity relationship model for amino acids as corrosion inhibitors based on the support vector machine and molecular design," Corrosion Science, vol. 83, pp. 261–271, 2014.
- [58] Z. El Adnani, M. Mcharfi, M. Sfaira, M. Benzakour, A. T. Benjelloun, and M. E. Touhami, "DFT theoretical study of 7-R-3methylquinoxalin-2 (1H) -thiones (R : H ; CH₃ ; Cl) as corrosion inhibitors in hydrochloric acid," Corrosion Science, vol. 68, pp. 223–230, 2013.
- [59] V. Kavitha and N. Gunavathy, "Asian Journal of Multidisciplinary Studies," vol. 2, no. 8, pp. 125–131, 2014.
- [60] V. S. Sastri and J. R. Perumareddi, "Molecular Orbital Theoretical Studies of Some Organic Corrosion Inhibitors," vol. 53, no. 8, pp. 617–622, 1997.
- [61] A. K. Satpati and A. V. R. Reddy, "Electrochemical Study on Corrosion Inhibition of Copper in Hydrochloric Acid Medium and the Rotating Ring-Disc Voltammetry for Studying the Dissolution," vol. 2011, 2011.

- [62] I. Lukovits, E. K, and F. Zucchi, "Corrosion Inhibitors — Correlation Between Electronic Structure and Efficiency," vol. 57, no. 1, pp. 3–8, 2001.
- [63] E. G. Lewars, Computational Chemistry. .
- [64] W. Yang and W. J. Mortierl, "The Use of Global and Local Molecular Parameters for the Analysis of the Gas-Phase Basicity of Amines," no. 3, pp. 4049–4050, 1986.
- [64] A. Liu et al., "RSC Advances Theoretical and experimental studies of the corrosion inhibition effect of nitrotetrazolium blue," RSC Advances, vol. 4, pp. 40606–40616, 2014.
- [65] H. Jafari, I. Danaee, H. Eskandari, and M. Rashvandavei, "Combined Computational and Experimental Study on the Adsorption and Inhibition Effects of N 2 O 2 Schiff Base on the Corrosion of API 5L Grade B Steel in 1 mol / L HCl," Journal of Materials Science & Technology, vol. 30, no. 3, pp. 239–252, 2014.
- [66] A. Ghames, T. Douadi, S. Issaadi, L. Sibous, and K. I. Alaoui, "Theoretical and Experimental Studies of Adsorption Characteristics of Newly Synthesized Schiff Bases and their Evaluation as Corrosion Inhibitors for Mild Steel in 1 M HCl," vol. 12, pp. 4867–4897, 2017.
- [67] C. Morell, A. Grand and A. Toro-Labbé, New Dual Descriptor for Chemical Reactivity, J. Phys. Chem. A 2005, 109, 205-212.

CHAPITRE III

SYNTHÈSE ET CARACTÉRISATION DES α - AMINOPHOSPHONATES

III. Synthèse et caractérisation des α -aminophosphonates

III.1. Introduction

Comme il a été montré dans le chapitre précédent, les groupements phosphonates jouent un rôle très important, tant qu'herbicides [1], insecticides [2], antibactérien et antifongicides [3-5], agents anticancéreux [6], antioxydants [7,8] et inhibiteurs de corrosion [8]. Ce chapitre est consacré à la synthèse et à la caractérisation par les méthodes physicochimiques (P, IR, UV-Vis et RMN ^1H , ^{13}C , ^{32}P) de trois molécules esters α -aminophosphonates dérivées de pyridine.

III.2. Synthèse des esters α -aminophosphonates

Le mode opératoire utilisé pour la synthèse des esters α -aminophosphonates, est celle de Kabachnik-Fields [9], décrite par Z.K. Jaber [10], une méthode simple et efficace, une réaction One-pot de trois composants un aldéhyde, une amine et un composé hydrophosphorylé en présence d'un acide de Lewis comme catalyseur.

III.2.1. Produits et réactifs

III.4.1.1. Solvants

- ✚ Acétate d'éthyle (Sigma-Aldrich).
- ✚ n- Hexane (Riedel de haen).
- ✚ Chloroforme (Scharlon)
- ✚ Dimethylsulfoxyde(Riedel de haen).
- ✚ Méthanol(Sigma-Aldrich).
- ✚ Ethanol(Sigma-Aldrich).

III.4.1.2. Réactifs

- ✚ Aniline ($\geq 99.5\%$ Sigma Aldrich).
- ✚ 2- pyridine-carboxaldéhyde(99% ,Sigma Aldrich).
- ✚ 3- pyridine-carboxaldéhyde(98% ,Sigma Aldrich).
- ✚ 4- pyridine-carboxaldéhyde(98% ,Sigma Aldrich).
- ✚ Triéthyl phosphite (98 % , Sigma Aldrich).
- ✚ Sulfate de sodium ($\geq 99.0\%$, Sigma Aldrich)
- ✚ Chlorure de Cobalt (98 % , Sigma Aldrich).

III.2.2. Mode opératoire

Dans un ballon de 100 ml, on mélange 1 mmol de (2,3 et 4) pyridine-carboxaldéhyde

avec 1 mmol d'aniline sous agitation en présence de 0.1 mmol de $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Après solubilité totale on ajoute goutte à goutte 1 mmol de triéthyl phosphite. Le mélange réactionnel est laissé à reflux sous agitation magnétique pour les temps appropriés. La pureté des produits est vérifiée par chromatographie sur couche mince en gel de silice en utilisant l'éluant n-hexane/acétate d'éthyle (1/4, V/V), Après achèvement de la réaction, on obtient un mélange de couleur marron, on ajoute a ce mélange 10 ml de chloroforme, puis on filtre pour séparer le catalyseur. La phase organique est séché en utilisant le Na_2SO_4 . Les produits synthétisés en ortho, méta et para sont séchés à l'air libre et à température ambiante pendant plusieurs jours. Ainsi, les α -aminophosphonates sont obtenues avec de bons rendements selon le schéma réactionnel suivant :

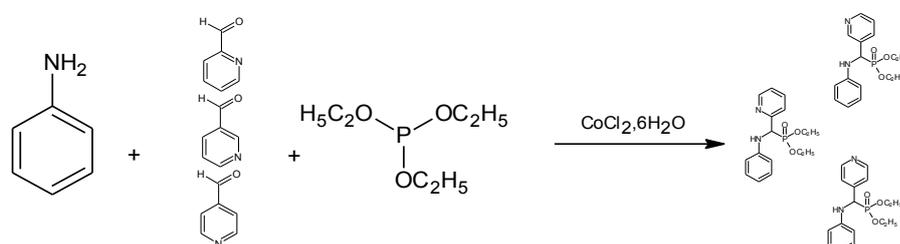


Schéma III.1. Procédure de synthèse des α -aminophosphonates

III.2.3. Mécanisme réactionnel

Le mécanisme réactionnel proposé pour la formation des α -aminophosphonates synthétisées, est illustré par le **Schéma III.2**.

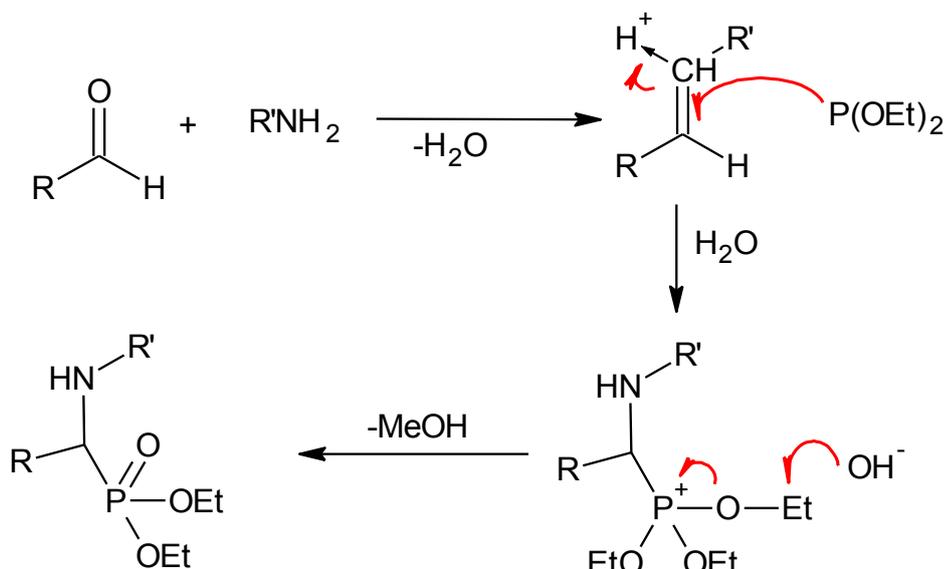
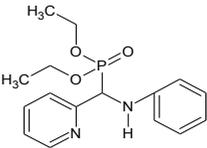
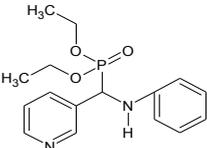
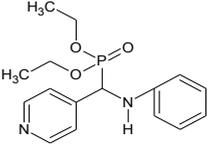


Schéma III.2. Mécanisme réactionnel proposé pour la synthèse des α -aminophosphonates.

III.3. Propriétés des produits synthétisés

La dénomination des produits obtenus a été faite selon l'Union internationale de chimie pure et appliquée (IUPAC).

Tableau III. 1. Nom et abréviation des α -aminophosphonates synthétisés.

Nom et structure proposé	Formule Chimique	Abréviation
	$C_{16}H_{21}N_2O_3P$	2-DPAPMP
	$C_{16}H_{21}N_2O_3P$	3-DPAPMP
	$C_{16}H_{21}N_2O_3P$	4-DPAPMP

III.3.1. Aspect et couleur

Les α -aminophosphonates synthétisés sont des composés solides, de couleur marron sauf pour le 4-DPAPMP qui est visqueux (**tableau III.2**).

Tableau III.2. Aspects et couleurs des produits obtenus.

Produit	2-DPAPMP	3-DPAPMP	4-DPAPMP
Aspect			
Couleurs	Solide marron	Solide marron	Marron visqueux

III.3.2. Rendements des réactions

Les rendements des réactions sont calculés juste après la fin des réactions par la méthode classique (III.1), Les résultats ont montré que les α -aminophosphonates obtenus sont synthétisés avec des rendements allant de 75 à 79 % (**tableau III. 3**).

$$R(\%) = \frac{\text{masse expérimentale}}{\text{masse théorique}} \times 100 \quad (\text{III.1})$$

Tableau III.3. Rendement des produits obtenus.

Produit	2-DPAPMP	3-DPAPMP	4-DPAPMP
Rendement (%)	77%	75%	79%

III.3.3. Solubilité

La solubilité est la capacité d'une substance (soluté), à se dissoudre dans une autre substance (solvant), pour former un mélange homogène (solution). La solubilisation des produits synthétisés a été effectuée dans divers solvants organiques (solvants sans purification), les résultats obtenus sont regroupés dans le **tableau.III.4**.

Tableau III.4. Solubilité des produits synthétisés dans divers solvants organiques

Solvants	2-DPAPMP	3-DPAPMP	4-DPAPMP
H ₂ O	NS	NS	NS
DCM	NS	NS	NS
DMSO	S	S	S
DMF	S	S	S
AcOEt	S	S	S
n-Hexane	S	S	S
MeOH	S	S	S
EtOH	S	S	S
Chloroforme	S	S	S

III.3.4. Point de fusion

Un autre paramètre, qui est sans aucun doute la valeur thermique la plus souvent utilisée pour caractériser des matériaux, c'est le point de fusion. Les points de fusion des produits synthétisés ont été effectués à l'aide d'un appareil BUCHI Melting Point B-540 à gradient de température de 60 à 900°C, préalablement étalonné. Le **tableau III.5** regroupe les points de fusion des réactifs et ceux des α -aminophosphonates synthétisés. On remarque que les produits synthétisés ont des valeurs des points de fusion nettement différentes à celles des produits de départ.

Tableau III.5. Point de fusion des produits de départ et des composés synthétisés.

Produits de départ	Point de fusion (°C)	Produits synthétisés	Point de fusion (°C)
Aniline	-6.3	2-DPAPMP	110° C
2- pyridine-carboxaldéhyde	-21.00	3-DPAPMP	113° C
3- pyridine-carboxaldéhyde	+8	4-DPAPMP	112° C
4- pyridine-carboxaldéhyde	-21, -22		
Triéthyl phosphite	-70 °C		

III.4. Analyse des produits synthétisés

Les produits synthétisés ont été identifiés par les méthodes spectroscopiques spectrophotométrie infrarouge IR, la spectrophotométrie UV-Vis et la spectroscopie par RMN.

III.4.1. Analyse par la spectrophotométrie infrarouge

Les vibrations moléculaires sont exigées par absorption de rayonnement dans le domaine infrarouge électromagnétique, celui-ci se situe aux longueurs d'onde plus grandes que le domaine du visible. La région normale d'un spectre infrarouge se situe entre 4000 et 400 cm^{-1} [11]. Les spectres Infrarouge des α -aminophosphonates synthétisés ont été réalisés avec un appareil de type JASCO FT/IR-4200 type A, entre 400 et 4000 cm^{-1} . L'obtention des esters α -aminophosphonates a été confirmée par mesure FTIR. Les **figures III.1, III.2 et III.3** présentent les spectres IR des molécules synthétisées et leurs produits de départ.

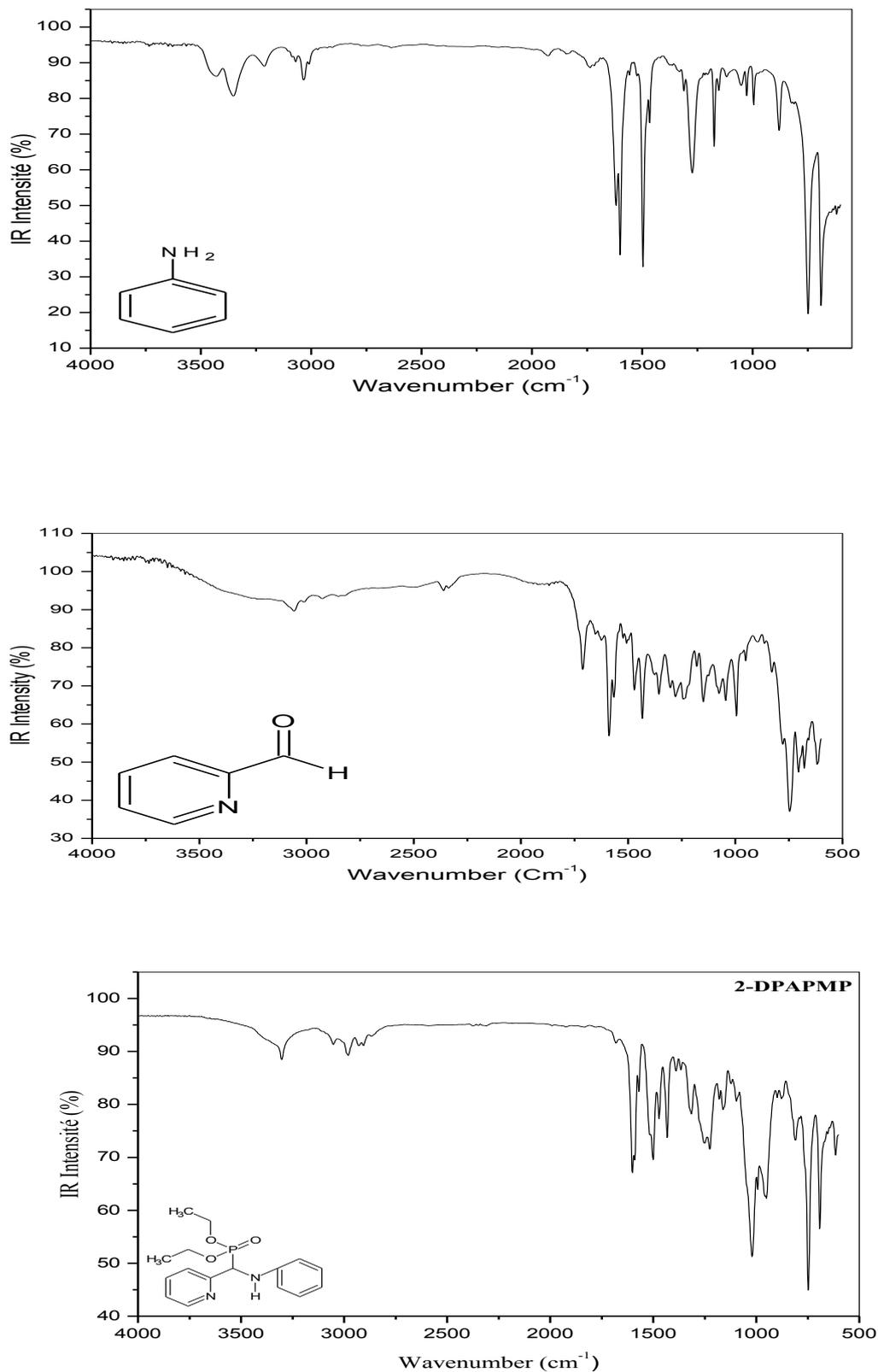


Figure III.1. Spectres infra rouge de 2-DPAPMP et de ces réactifs

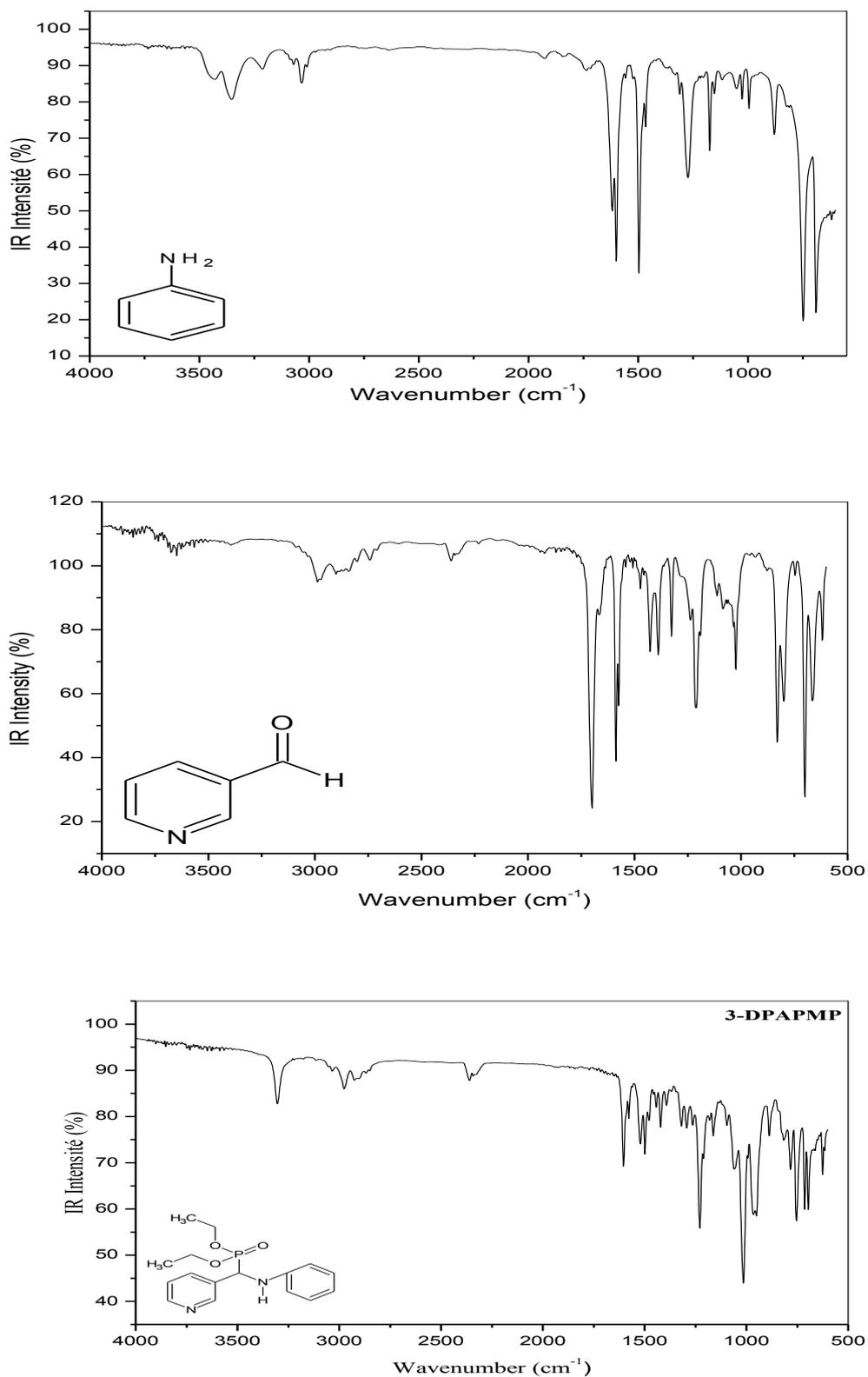


Figure. III.2. Spectres infra rouge de 3-DPAPMP et de ces réactifs

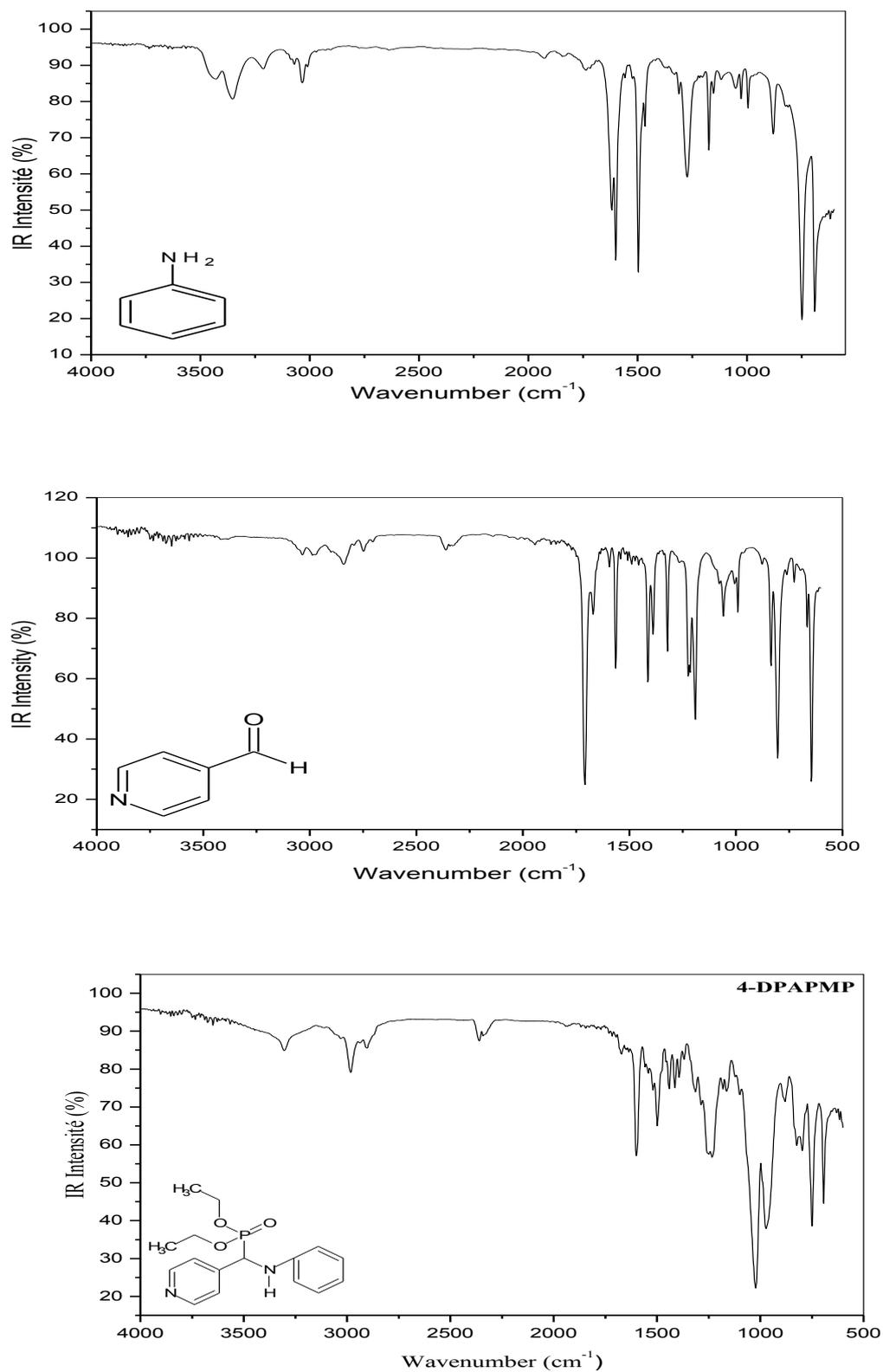


Figure III.3. Spectres infra rouge de 4-DPAPMP et de ces réactifs

Tous les spectres des composés synthétisés sont caractérisés par l'apparition d'une bande intense et fine vers les 3298 et 3308 cm^{-1} caractéristiques aux bandes d'absorption des vibrations d'élongation des amines N-H, en même temps la disparition des pics caractéristiques de la fonction C=O des produits de départ situés à 1700 cm^{-1} .

D'autres bandes sont observées dans la région entre 2859- 3046 cm^{-1} , qui sont attribués aux vibrations des C-H aliphatiques des CH_2 et CH_3 , et les pics observés à 1600 et 1500 cm^{-1} sont des vibrations des cycles aromatiques [12]. Les pics d'absorption qui apparaissent à 1320, 1312 et 1322 cm^{-1} sont attribués à la liaison P- CH_2 . Dans tous les cas les fortes bandes IR sont observées dans la région entre 1235, 1236 et 1246 cm^{-1} , pour le 2-DPAPMP, 3-DPAPMP et 4-DPAPMP respectivement, on considère qu'elles sont directement liées au ν (P=O) [13-14], la forte bande observée à 1021 et 1026 cm^{-1} dans les composés synthétisés est attribuée à des vibrations de caractère liées au ν (C-N) aliphatiques.

Des bandes d'absorption apparaissent aux environs de 960, 950 et 956 cm^{-1} , ces derniers sont caractéristiques de (C-C) aliphatiques et les bandes d'absorption observées aux environs de 754 cm^{-1} sont caractéristiques de ν (P-O) [15]. Cependant les bandes observées vers 696, 692 et 686 cm^{-1} sont attribués à la fonction P-O-C. Le **tableau III.6** illustre les principales bandes d'absorption caractéristiques des produits synthétisés.

Tableau III.6. Principales bandes d'absorption infrarouge des produits synthétisés

FT-IR (cm^{-1})/Composé	2-DPAPMP	3-DPAPMP	4-DPAPMP
ν (N-H)	3298	3308	3308
ν (C-H) aliphatiques	3050-2853	3033-2853	3042-2870
ν (C=C), ν (C=N) /aromatiques	1603-1500	1603-1509	1604-1500
ν (-P- CH_2)	1320	1312	1322
ν (P=O)	1235	1236	1246
ν (C-N) aliphatiques	1021	1021	1026
ν (C-C)aliphatiques	960	950	958
ν (P-O)	745	754	756
ν (P-O-C)	696	692	686

III.4.2. Analyse par la spectrophotométrie UV-Visible

L'analyse quantitative par la spectrométrie UV-visible est très employée grâce à l'utilisation de la loi de Beer-Lambert, les spectres ont été enregistrés sur un UV-Vis Scanning spectrophotometer type « UNICAM UV.3000 » connecté à un micro ordinateur, les cuves spectrophotométriques sont en quartz de trajet optique de 1 cm, dans le domaine d'ultraviolet visible allant de 200 à 800 nm à température ambiante dans le méthanol à une concentration de 10^{-4}M .

III.4.2.1. UV-Vis de 2-DPAPMP

La **figures III. 4** représente les spectres d'absorption UV-Visible du produit synthétisé **2-DPAPMP** et de ces produits réactifs. Nous constatons que les produits synthétisés sont caractérisés par des bandes d'absorbances différentes par rapport ceux des produits de départ.

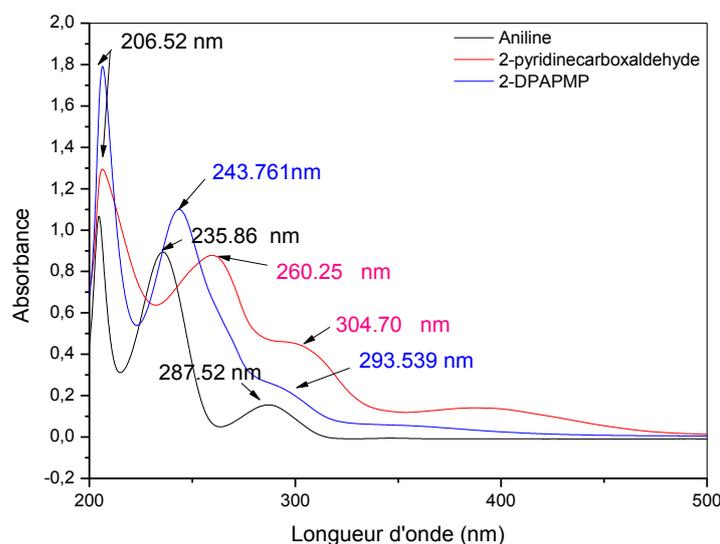


Figure III.4. Spectres UV-Vis du composé 2-DPAPMP enregistrés dans le MeOH 10^{-4} M

- ✚ Le spectre UV-Vis enregistré pour l'aniline est caractérisé par trois bandes situées à $\lambda_{max} = 206.52$ nm, une autre bande d'absorption située à $\lambda_{max} = 235.86$ nm et la troisième bande d'absorption située à $\lambda_{max} = 287.52$ nm.
- ✚ Le 2-pyridine carboxaldéhyde est caractérisé par trois bandes, une bande très intense située à $\lambda_{max} = 206.64$ nm, une deuxième bande d'absorption située à $\lambda_{max} = 260.25$ nm, une troisième bande d'absorption située à $\lambda_{max} = 304.70$ nm et un épaulement située à $\lambda_{max} = 394.67$ nm.
- ✚ Tans dis que pour le spectre du **2-DPAPMP**, nous constatons la disparition totale de la bande d'absorption située à $\lambda_{max} = 287.52$ nm caractérisant le spectre de l'aniline, en même temps nous constatons la présence de la bande d'absorption situées à $\lambda_{max} = 206.64$ nm et l'apparition de nouvelles bandes situés à $\lambda_{max} = 243.76$ nm et $\lambda_{max} = 293.539$ nm.

III.4.2.2. UV-Vis de 3-DPAPMP

Les spectres UV-Vis de **3-DPAPMP** et de ces produits de départ sont présentés par les **Figures III.5**.

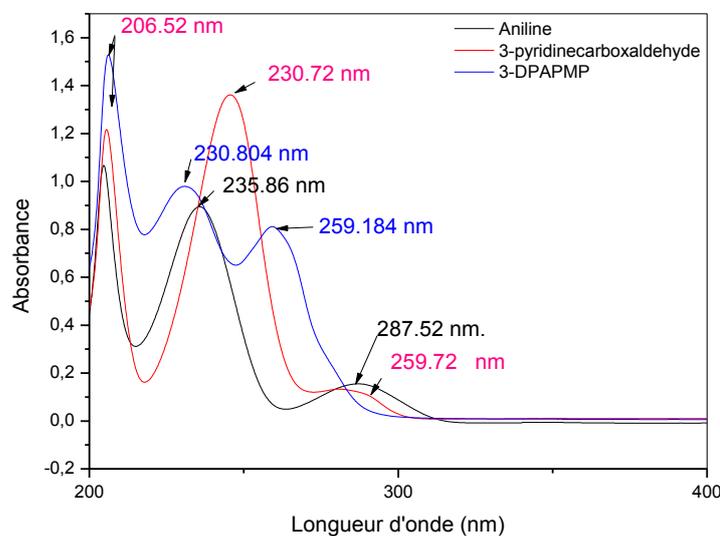


Figure III.5. Spectres UV-Vis du composé 3-DPAPMP enregistrés dans le MeOH 10^{-4} M

✚ Dans le spectre UV-Vis enregistré de l'aldéhyde 3-pyridine carboxaldéhyde on distingue trois bandes, une bande très intense située à $\lambda_{\max} = 206.52$ nm, une deuxième bande d'absorption située à $\lambda_{\max} = 230.72$ nm une troisième bande d'intensité moyenne située à $\lambda_{\max} = 259.72$ nm. Alors que pour le **3-DPAPMP** on distingue trois bandes d'absorption situées à $\lambda_{\max} = 206.520$ nm, à $\lambda_{\max} = 230.804$ nm et à $\lambda_{\max} = 259.184$ nm.

III.4.2.3. UV-Vis de 4-DPAPMP

L'interprétation des spectres UV-Vis de **4-DPAPMP** et de ces produits de départ présentés dans la **Figure III.6**, montrent que le 4-pyridine carboxaldéhyde est caractérisé par trois bandes, une bande très intense située à $\lambda_{\max} = 206.2$ nm, une deuxième bande d'absorption située à $\lambda_{\max} = 258.24$ nm et un épaulement située à $\lambda_{\max} = 290.28$ nm. Cependant le spectre UV-Vis enregistré du 4-DPAPMP est caractérisé par trois bandes d'absorption situées à $\lambda_{\max} = 206.018$ nm, $\lambda_{\max} = 260.564$ nm et $\lambda_{\max} = 349.968$ nm.

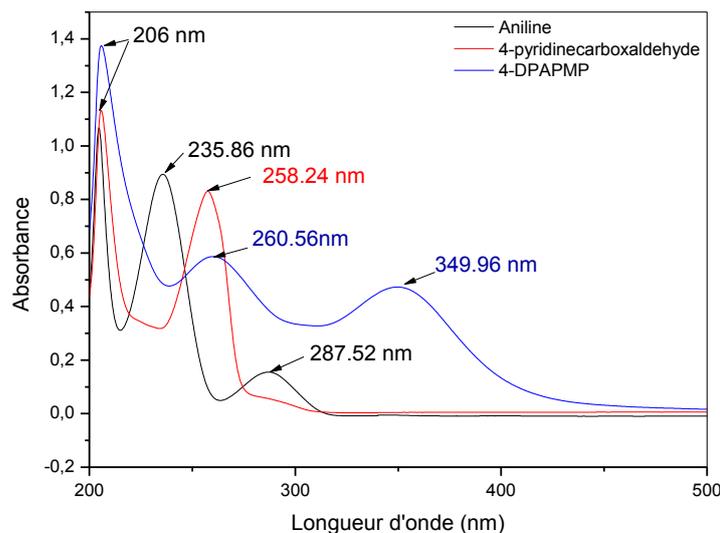


Figure III.6. Spectres UV-Vis du composé 4-DPAPMP enregistrés dans le MeOH 10^{-4} M

L'absorption provient d'une transition énergétique entre deux niveaux électroniques (c'est-à-dire le passage d'une orbitale de basse énergie à une orbitale de niveau énergétique plus élevé) dont la nature joue fortement sur les deux grandeurs (λ_{\max} et ϵ_{\max}). Dans le cas des molécules organiques les niveaux électroniques concernés par des transitions dans l'UV-visible correspondent grossièrement aux orbitales de valence de l'édifice et leur énergie est dépendante de leur nature (σ , π) et de leur caractère (liante, antiliante, non liante). De nombreuses transitions sont donc possibles mais seules celles de plus faibles énergies conduisent à une absorption dans l'UV-Visible. Les diverses transitions possibles peuvent être

- 1. Transition $\sigma \rightarrow \sigma^*$:** Elle apparaît dans le lointain UV car le saut d'un électron d'une orbitale moléculaire liante σ dans une orbitale moléculaire antiliante σ^* demande beaucoup d'énergie.
- 2. Transition $n \rightarrow \sigma^*$:** Le saut d'un électron d'un doublet n des atomes O, N, S, Cl. dans une orbitale moléculaire σ^* conduit à une transition d'intensité moyenne qui se situe habituellement vers 180 nm pour les alcools, vers 190 nm pour les éthers ou les dérivés halogénés et vers 220 nm pour les amines.
- 3. Transition $n \rightarrow \pi^*$:** Cette transition peu intense résulte du passage d'un électron d'une orbitale moléculaire non liante de type n à une orbitale moléculaire antiliante π^* , on la rencontre pour les molécules comportant un hétéroatome porteur de doublets électroniques libres.

Nous avons étudié les spectres d'absorption des trois composés. Puis en relevant sur

ces spectres l'absorbance à la longueur d'onde trouvée, nous avons déterminé théoriquement le coefficient d'absorption par la loi de Beer-Lambert (**équation. III.2**).

$$\text{Abs} = \varepsilon \cdot l \cdot C \quad \text{III. 2}$$

Où: **Abs** : absorbance ($A = \ln(I_0/I)$) (I_0 : intensité initiale et I intensité (sans unité))

ε : Coefficient d'absorption molaire ($\text{mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{cm}^{-1}$)

l : longueur du trajet optique dans le liquide = largeur de la cuve = 1 cm.

C: Concentration molaire de la solution ($\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$)

Les spectres des produits synthétisés ont été tracés pour une concentration $C = 10^{-4} \text{ M}$ et les valeurs des longueurs d'ondes et des coefficients d'absorption molaire des composés synthétisés sont regroupées dans le **tableau II.7**.

Tableau II.7. Valeurs des longueurs d'ondes et les coefficients d'extinction molaire des produits synthétisés.

Composés	λ_{max} (nm)	ε_{max} ($\text{mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{cm}^{-1}$)
2-DPAPMP	206.645	17850
	243.761	10970
	293.539	2450
3- DPAPMP	206.520	15220
	230.804	9770
	259.184	8090
4- DPAPMP	206.018	13740
	260.564	5860
	349.968	4660

III.4.3. Analyse par la spectrométrie de résonance magnétique RMN

La spectroscopie par RMN constitue l'un des plus puissants instruments de détermination de la structure des espèces organiques aussi bien qu'inorganiques. C'est une propriété de certains noyaux atomiques possédant un spin nucléaire (par exemple ^1H , ^{13}C , ^{17}O , ^{19}F , ^{31}P , ^{129}Xe ...), Lorsqu'un noyau atomique avec un spin non nul est placé dans un champ magnétique, le spin nucléaire peut s'aligner soit dans la même direction soit dans la direction opposée au champ. Ces deux types d'alignement de spin nucléaire sont caractérisés par des énergies différentes, cette dépendance de l'énergie de transition vis-à-vis de la position d'un atome particulier dans une molécule rend la RMN extrêmement utile pour la détermination de la structure des molécules. Les signaux mesurés dans les spectres de RMN présentent souvent une structure fine [16]. Suivant le nombre de bandes d'un même signal, on parle d'un singulet, d'un doublet, d'un triplet, d'un quartet, etc ; Les spectres RMN des produits synthétisés ont été enregistrés sur un appareil du type MestRec -4.9.9.6 dans le (DMSO) et le chloroforme deutéré. Pour confirmer la structure des α -aminophosphonates synthétisés, nous

avons mis en œuvre a résonance magnétique du proton (RMN ^1H , RMN ^{13}C et RMN ^{31}P).

III.4.3.1. RMN ^1H

L'examen du spectre RMN ^1H de **2-DPAPMP** présenté par la **figure III.7** indique la présence des pics caractéristiques attribués aux protons des groupements fonctionnels suivants:

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3): δ (ppm) : 1.162 ppm (**3H**, t, $J=7.1\text{Hz}$, $-\text{CH}_2-\text{CH}_3$), 1.271 ppm (**3H**, t, $J=7.1\text{Hz}$, $-\text{CH}_2-\text{CH}_3$), 3.901 - 4.149 ppm (m, **4H**, $-\text{CH}_2-\text{CH}_3$), 4.971 ppm (**H**, H-C-P), 5.031 ppm (**H**, $-\text{NH}$), 6,617 (**1H**, arom), 6.698 ppm (**2H**, arom, arom), 7.051 ppm (**H**, arom), 7.122 ppm (**H**, arom), 7.192 (**1H**, arom), 7.505 ppm (**1H**, arom), 7.641 ppm (**1H**, arom), 8.600 ppm (**1H**, arom).

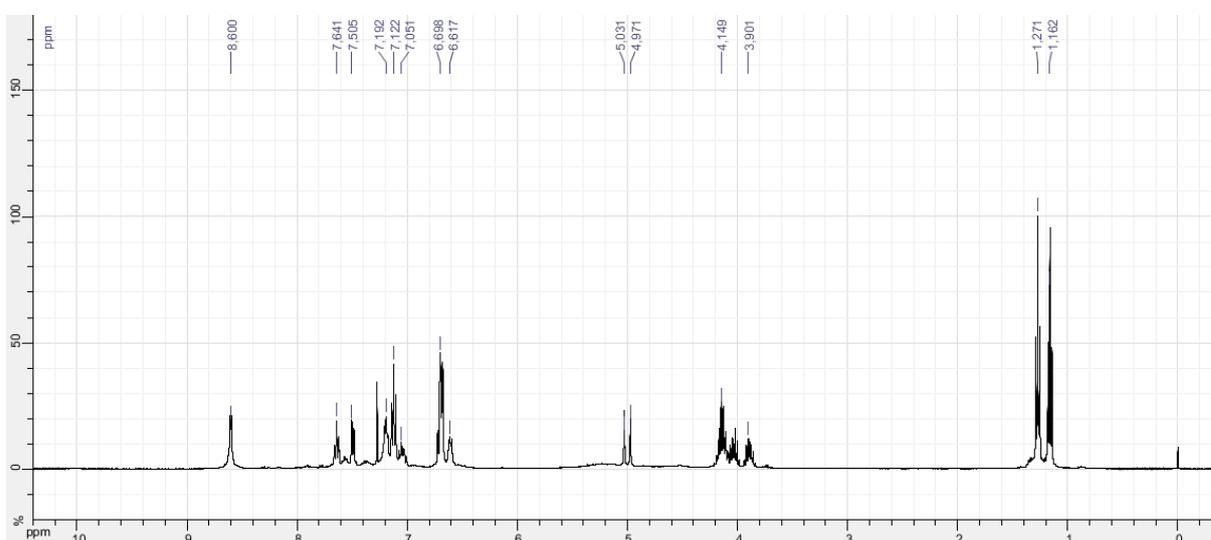


Figure III.7. Spectre RMN ^1H caractéristique de 2-DPAPMP

D'autre part le spectre RMN ^1H de **3-DPAPMP** porté sur la **figure III.8** indique la présence des pics caractéristiques suivants:

^1H NMR (400 MHz, DMSO): δ (ppm) : 1.064 ppm (**3H**, t, $J=7.0\text{Hz}$, $-\text{CH}_2-\text{CH}_3$), 1.188 ppm (**3H**, t, $J=7.0\text{Hz}$, $-\text{CH}_2-\text{CH}_3$), 3.815-4.070 ppm (m, $J=28.9\text{Hz}$, **4H**, CH_2-CH_3), 5.133 ppm (**H**, H-C-P), 5.197 ppm (**H**, $-\text{NH}$), 6.375 ppm (**1H**, arom), 6.549 ppm (**1H**, arom), 6.821 ppm (**2H**, arom), 7.018 ppm (**1H**, arom), 7.343 ppm (**1H**, arom), 7.906 ppm (**1H**, arom), 8.432 ppm (**1H**, arom), 8.716 ppm (**1H**, arom).

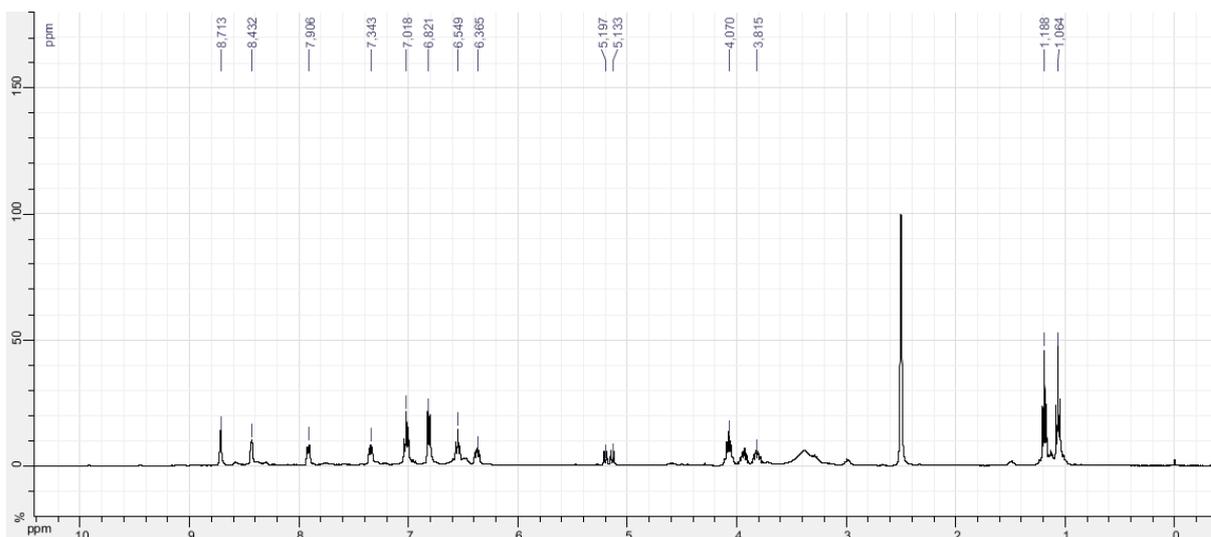


Figure III.8. Spectre RMN ^1H caractéristique de 3-DPAPMP

Le spectre RMN ^1H de **4-DPAPMP** représenté par la **figure III.9** est caractérisé par les déplacements chimiques suivants:

^1H NMR (400 MHz, DMSO): δ (ppm) : 1.069 ppm (**3H**, t, $J=7.0$ Hz, $-\text{CH}_2-\text{CH}_3$), 1.197 ppm (**3H**, t, $J=7.0$ Hz, $-\text{CH}_2-\text{CH}_3$), 3.818-4.071 ppm (m, **4H**, $-\text{CH}_2-\text{CH}_3$), 5.036 ppm (**H**, **H-C-P**), 5.139 ppm (**H**, $-\text{NH}$), 6.77 ppm (**1H**, arom) 6.558 ppm (**1H**, arom) , 6.792 ppm (**1H**, arom), 7.026 ppm (**1H**, arom) , 7.287 ppm (**1H**, arom) , 7.608 ppm (**1H**, arom), 7.776 ppm (**1H**, arom), 8.531 ppm (**1H**, arom), 8.546 ppm (**1H**, arom)..

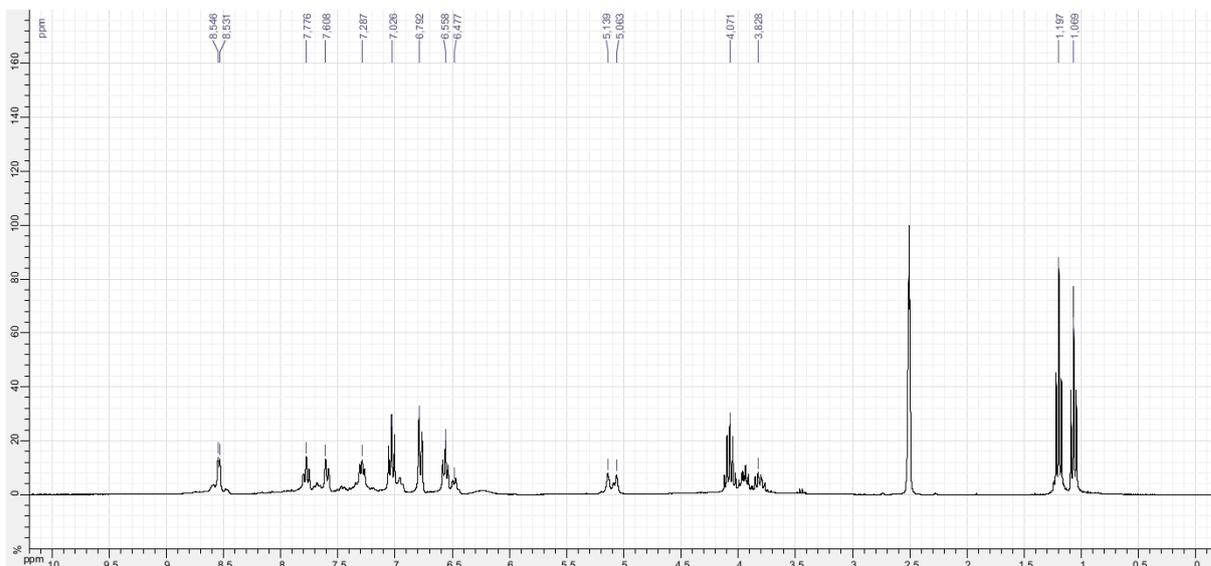


Figure III.9. Spectre RMN ^1H caractéristique de 4-DPAPMP

III.4.3.2. RMN ^{13}C

On observe a partir du spectre RMN ^{13}C de la **figure III.10** les déplacements chimiques des carbones caractéristiques de la structure moléculaire du **2-DPAPMP** suivantes: ^{13}C NMR (400 MHz, DMSO): δ (ppm): 16.281 ppm (d, $J=6.0.0$ Hz, $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-}$), 16.456 ppm (d, $J=6.0$ Hz, $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-}$), 55.957-57.467 ppm (**2C**, $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-}$), 63.688 ppm (**1C**, H-C-P), 114.036 ppm (**2C**, -CH arom), 118.410 ppm (**1C**, -CH arom), 123.565 ppm (**1C**, -CH arom), 123.740 ppm (**1C**, -CH arom), 129.412 ppm (**2C**, -CH arom), 137.775 ppm (**1C**, -CH arom), 146.830 ppm (**1C**, -CH arom), 148.944 ppm (**1C**, -CH arom), 156.176 ppm (**1C**, -CH 2pyridine).

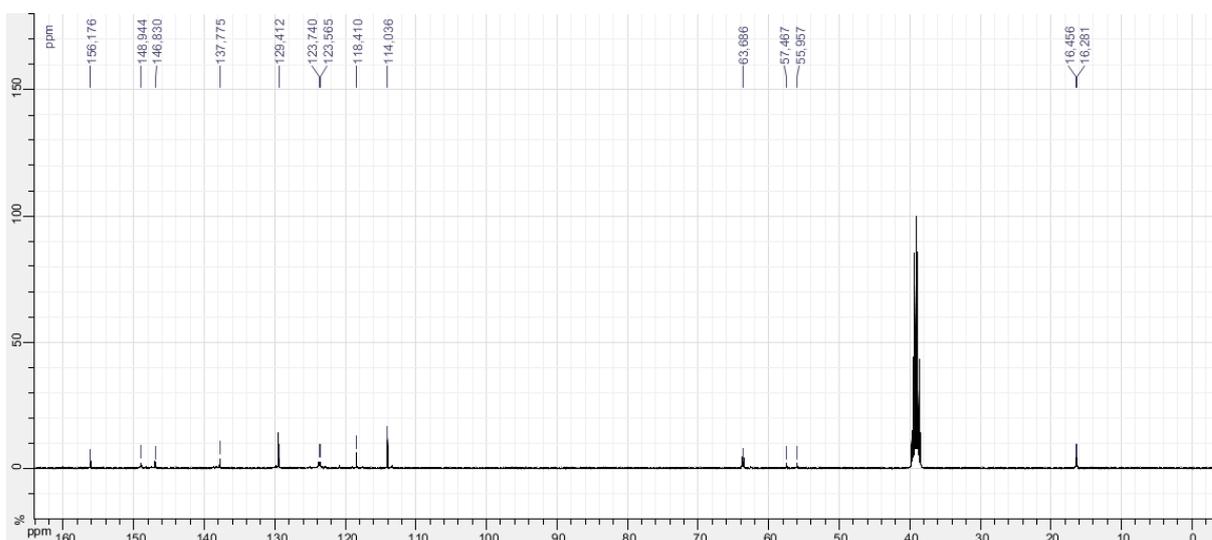


Figure III.10. Spectre RMN ^{13}C caractéristique de 2-DPAPMP

La **figure III.11** présente le spectre RMN ^{13}C de **3-DPAPMP**, l'examen de ce spectre montre la présence des pics caractéristiques attribués aux carbones des groupements fonctionnels suivants :

^{13}C NMR (400 MHz, DMSO): δ (ppm): 16.500 ppm (d, $J=6.2$ Hz, $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-}$), 16.748 ppm (d, $J=6.2$ Hz, $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-}$), 51.328- 52.815 ppm (**2C**, $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-}$), 63.022 ppm (**1C**, H-C-P), 114.087 ppm (**2C**, -CH arom), 117.652 ppm (**1C**, -CH arom), 123.681 ppm (**1C**, -CH arom), 129.142 ppm (**2C**, -CH arom), 133.276 ppm (**1C**, -CH arom), 136.083 ppm (**1C**, -CH arom), 147.369 ppm (**1C**, -CH arom), 148.915 ppm (**1C**, -CH arom), 150.147 ppm (**1C**, -CH arom).

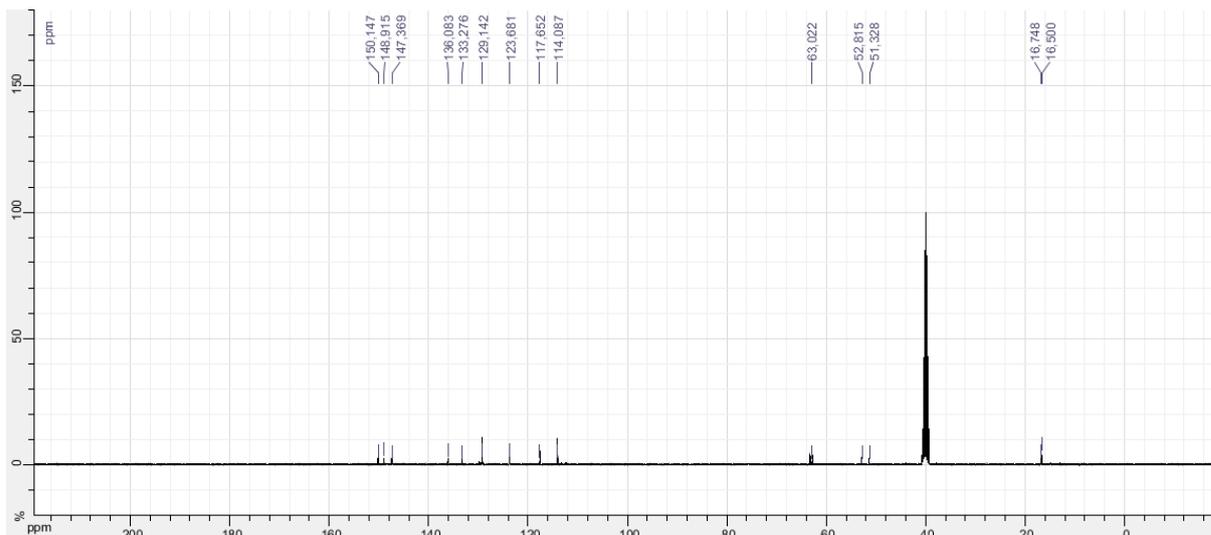


Figure III.11. Spectre RMN ^{13}C caractéristique de 3-DPAPMP

La figure III.12, représente le spectre RMN ^{13}C caractéristique de 4-DPAPMP et les déplacements chimiques des carbones suivantes sont observés:

^{13}C NMR (400 MHz, DMSO): δ (ppm): 16.519 ppm (d, $J=11.5$ Hz, $-\text{CH}_2-\text{CH}_3$), 16.737 ppm (d, $J=11.8$ Hz, $-\text{CH}_2-\text{CH}_3$), 55.936- 58.013 ppm (2C, CH_3-CH_2-), 62.934 ppm (1C, H-C-P), 114.015 ppm (2C, -CH arom), 117.674 ppm (1C, -CH arom), 122.938 ppm (1C, -CH arom), 123.186 ppm (1C, -CH arom), 129.171 ppm (2C, -CH arom), 137.070 ppm (1C, -CH arom), 147.490 ppm (1C, -CH arom), 149.109 ppm (1C, -CH(-CH arom)), 157.011 ppm (1C, -CH(-CH arom)).

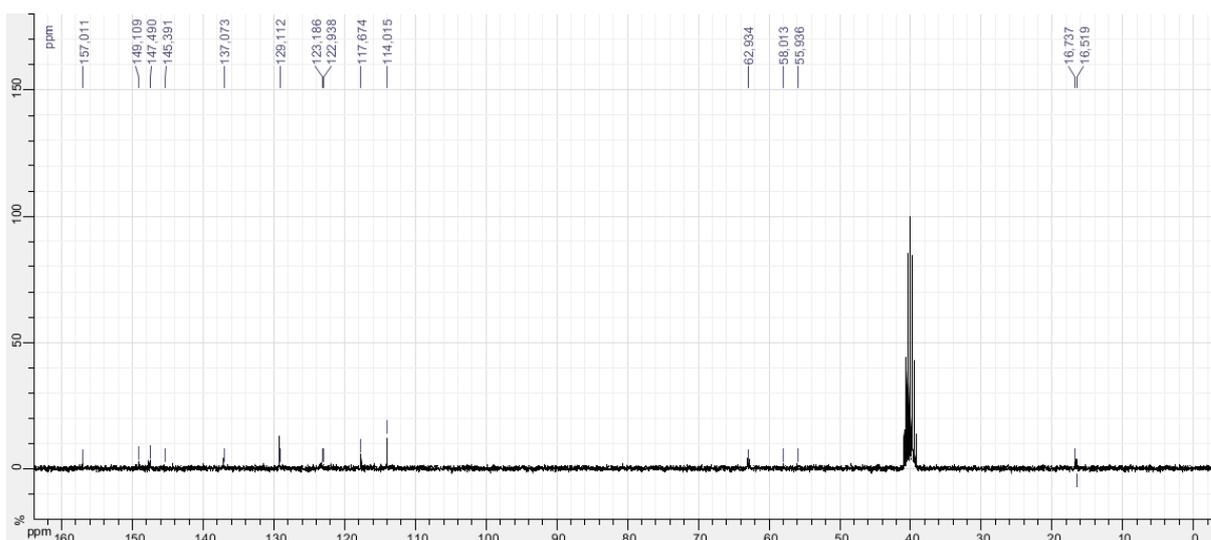


Figure III.12. Spectre RMN ^{13}C caractéristique de 4-DPAPMP

III.4.3.3. RMN ^{31}P

Le spectre RMN ^{31}P du **2-DPAPMP** présenté par la **figure III.13** montre l'apparition d'un seul pic situé à 21.452 ppm attribué à l'atome de phosphore du groupement phosphonate (C-**P**O (OC₂H₅)₂).

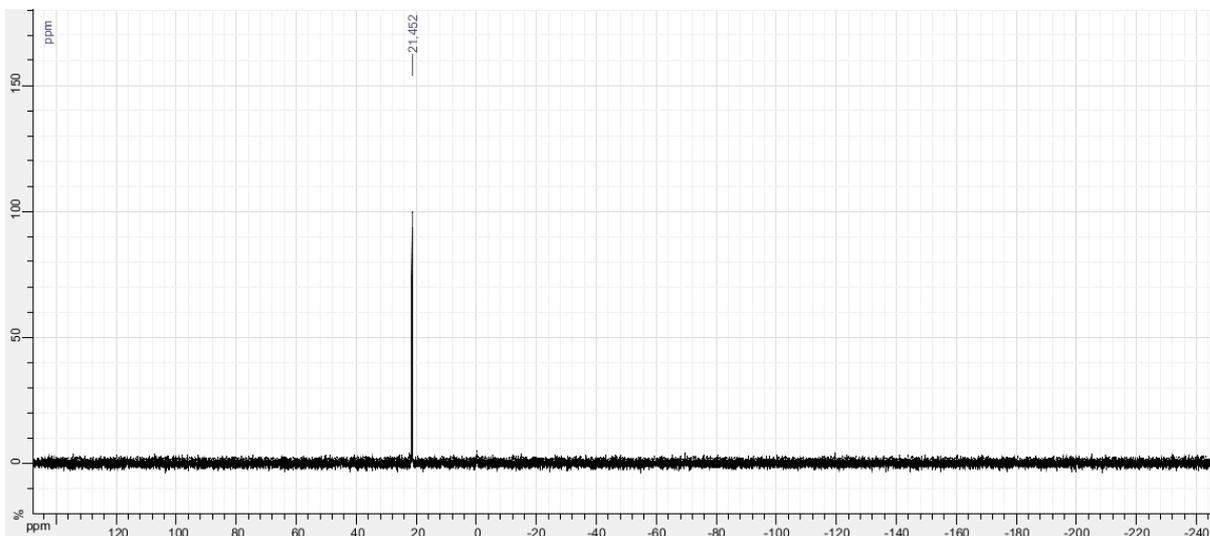


Figure III.13. Spectre RMN ^{31}P du produit de 2-DPAPMP

Dans le spectre RMN ^{31}P de **3-DPAPMP** présenté sur la **figure II.14**, on observe un seul pic situé à 22.080 ppm qui correspond au phosphore du groupement phosphonate (C-**P**O (OC₂H₅)₂).

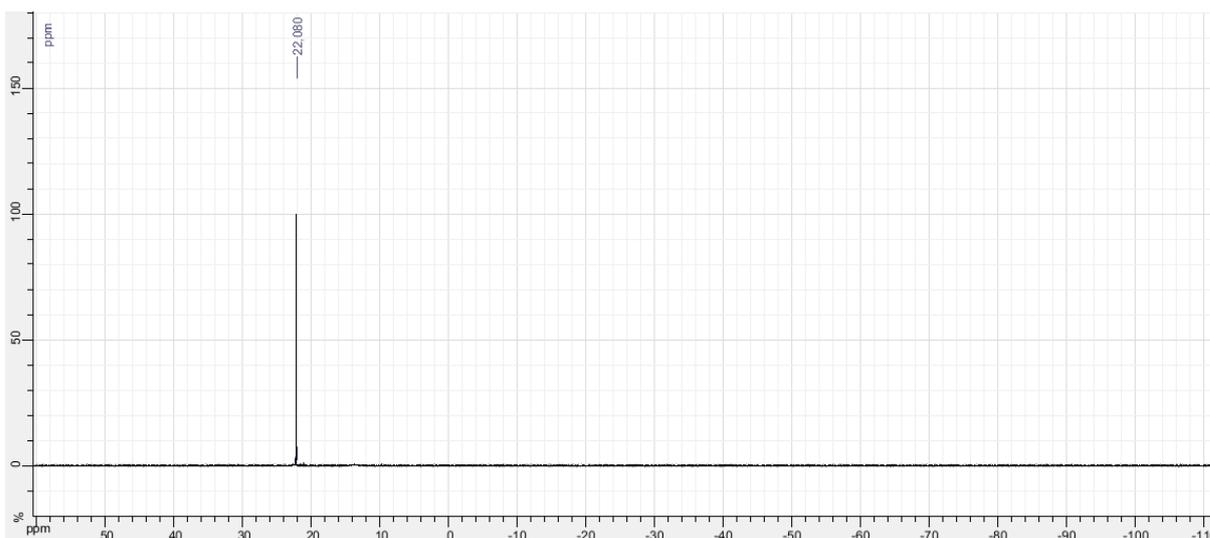


Figure III.14. Spectre RMN ^{31}P du produit de 3-DPAPMP

La figure III.15, représente le spectre RMN ^{31}P du produit 4-DPAPMP, il est caractérisé par pic situé à 22.853 ppm qui correspond au phosphore de la fonction ester phosphonate ($\text{C-PO}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$).

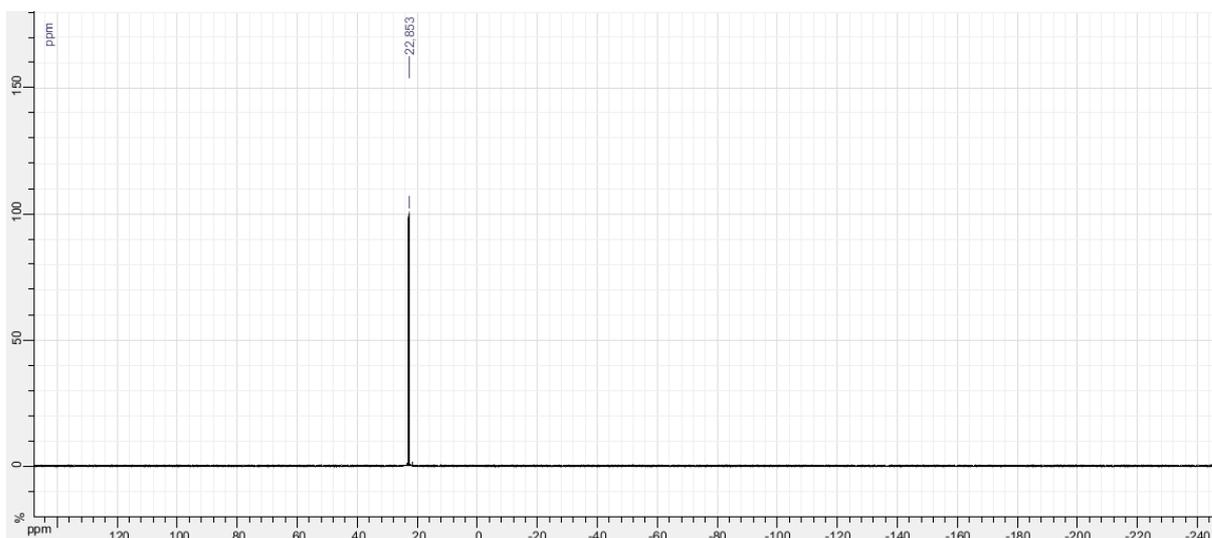


Figure III.15. Spectre RMN ^{31}P du produit de 4-DPAPMP

III.5. Conclusion

Dans ce chapitre nous avons synthétisé trois molécules α -aminophosphonates dérivées de pyridine, à savoir le diethyl((phenylamino) (pyridine-2-yl) methyl) phosphonate (**2-DPAPMP**), le diethyl((phenylamino) (pyridine-3-yl) methyl) phosphonate (**3-DPAPMP**) et le diethyl((phenylamino) (pyridine-4-yl) methyl) phosphonate (**4-DPAPMP**), et au cours de la caractérisation des produits synthétisés on a pu constater que:

Les spectres FT-IR des produits synthétisés et des produits de départ sont nettement différents, en plus, les composés synthétisés révèlent clairement la disparition des pics caractéristiques du groupement carbonyle C=O des aldéhydes utilisés comme réactifs et l'apparition des pics caractéristiques des liaisons C-P , P=O et $\text{P-C}_2\text{H}_5$ qui confirme l'obtention de ces produits.

La spectrophotométrie UV-Vis a montrés des différences nettes entre les longueurs d'ondes des produits de départ et ceux des produits synthétisés ce qui indique, la présence de nouveaux groupements sur les structures des produits obtenus.

Les spectres RMN ^1H , ^{13}C et ^{31}P révèlent les groupements fonctionnels ciblés sur les structures synthétisés.

References:

- [1] M. Bouet and M. Cie, "Synthesis , structural investigations and evaluation of pyrazine

- sensitizers for lanthanides emitting in near-infrared and novel phosphine derivatives To cite this version : Synthesis , structural investigation,” 2018.
- [2] D. E. S. Rbchtsdrehenden and L. Homer, “, 1573 (1963),” vol. 965, no. 13, pp. 811–815, 1965.
- [3] G. Zhang et al., “Synthesis and biological activities of novel dialkyl (4- trifluoromethyl phenylamino) -(4-trifluoromethyl or 3-fluorophenyl) methylphosphonates,” Journal of Fluorine Chemistry, vol. 127, no. 1, pp. 48–53, 1959.
- [4] A. Hellal, S. Chafaa, and N. Chafai, “Synthesis, characterization and computational studies of three α -amino-phosphonic acids derivatives from Meta, Ortho and Para aminophenol,” Journal of Molecular Structure, vol. 1103, pp. 110–124, 2016.
- [5] S. Y. Lang, F. Yue, and L. H. Cao, “One-pot synthesis of pyrazolyl-containing α -aminophosphonates,” Phosphorus, Sulfur and Silicon and the Related Elements, vol. 187, no. 4, pp. 461–467, 2012.
- [6] A. Gabriela Vogt, G. Perin, C. Luchese, P. C. da Silva, E. Antunes Wilhelm, and M. Santos Silva, “Organylselanyl α -Amino Phosphonates: Synthesis, NMR Spectroscopic Study, and Antioxidant and Antinociceptive Activities,” European Journal of Organic Chemistry, vol. 2018, no. 5, pp. 627–639, 2018.
- [7] G. Ouyang et al., “Synthesis and antiviral activities of pyrazole derivatives containing an oxime moiety,” Journal of Agricultural and Food Chemistry, vol. 56, no. 21, pp. 10160–10167, 2008.
- [8] M. Yadav, D. Sharma, S. Kumar, S. Kumar, I. Bahadur, and E. E. Ebenso, “Electrochemical and theoretical studies on amino phosphonates as efficient corrosion inhibitor for N80 steel in hydrochloric acid solution,” International Journal of Electrochemical Science, vol. 9, no. 11, pp. 6580–6593, 2014.
- [9] K. Fields, “Ellis k. fields,” no. 1, pp. 156–159, 1942.
- [10] Z. Karimi-jaberi, H. Zare, M. Amiri, and N. Sadeghi, “Cobalt (II) chloride accelerated one-pot three-component synthesis of a -aminophosphonates at room temperature,” Chinese Chemical Letters, vol. 22, no. 5, pp. 559–562, 2011.
- [11] P. Callaghan and M. Halse, “Introduction to Nuclear Magnetic Resonance [Videorecording].”
- [12] Marina Juribašić, Ljerka Tušek-Božić, Spectroscopic and DFT study of 3-quinolyl- α -aminophosphonates, Journal of Molecular Structure 924–926 (2009) 66–72.
- [13] G. Socrates, Infrared Characteristic Group Frequencies (Wiley, New York, 1980), pp. 121-125.
- [14] Peter A. Tanner and Kim-Hung Leung, Spectral Interpretation and Qualitative Analysis of Organophosphorus Pesticides Using FT-Raman and FT-Infrared Spectroscopy, Applied Spectroscopy; Volume 50, Number 5, 1996.
- [15] L.C. Thomas, Interpretation of Infrared Spectra of Organophosphorus Compounds, Plenum, New York, 1974
- [16] G. M. Kosolapoff, “Isomerization of Alkyl Phosphites. VI. Reactions with Chlorides of Singular Structure,” Journal of the American Chemical Society, 69, 5, pp. 1002–1003, 1947.

CHAPITRE IV

ETUDE DES PROPRIÉTÉS INHIBITRICES DES α - AMINOPHOSPHONATES

IV. Etude des propriétés inhibitrices des α -aminophosphonates synthétisés

IV. 1. Introduction

Pour étudier les propriétés inhibitrices des α -aminophosphonates synthétisés, nous avons utilisé des méthodes expérimentales électrochimiques associés à des méthodes théoriques. Dans ce chapitre, nous avons : En premier lieu étudié l'efficacité inhibitrice des trois α -aminophosphonates dérivées d'ortho, méta et para vis-à-vis de la corrosion de l'acier au carbone XC48 en milieu acide H_2SO_4 0.5 mol.L^{-1} par l'utilisation de différentes techniques, à savoir, les mesures des pertes de masse, les courbes de polarisation (Tafel) et la spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS). En deuxième lieu nous avons examiné la surface, par la microscopie à force atomique (AFM) et enfin nous avons étudié les structures moléculaires et électroniques des composés synthétisés par la méthode DFT afin de déterminer la relation entre la structure moléculaire de ces composés et leurs efficacité inhibitrice EI (%).

IV.2. Etude expérimentale du taux d'inhibition des α -aminophosphonates sur l'acier XC48

IV.2.1. Etudes par gravimétrie

Trois composés α -aminophosphonates sont testés afin de déterminer leurs efficacités inhibitrices vis-à-vis de la corrosion de l'acier au carbone XC48 en milieu H_2SO_4 0.5 mol.L^{-1} . La vitesse de corrosion est déterminée après 24h d'immersion à température ambiante, les essais sont effectués sur des échantillons en acier XC48 dont la composition chimique est donnée dans le **tableau II.1 (Chapitre II)**, les pièces utilisés sont de forme circulaires de 3 cm de diamètre et de 1 cm d'épaisseur. Avant chaque manipulation, ces pièces ont subi un polissage manuel à l'aide du papier émeri de granulométrie de plus en plus fine (400, 600, 1000 et enfin 4000), suivi d'un lavage au méthanol ensuite à l'eau distillée. Le milieu corrosif utilisé dans cette étude est constituée de l'acide sulfurique H_2SO_4 0.5 mol. L^{-1} . La gamme de concentration des inhibiteurs utilisées est de 10^{-6} à $10^{-3} \text{ mol. L}^{-1}$. Les résultats obtenus sont regroupés sur le **tableau IV.1** et la **figure IV.1**.

Tableau IV.1. Vitesses de la corrosion et l'efficacité inhibitrices de l'acier XC48 dans H_2SO_4 0.5 mol. L^{-1} à différentes concentrations d'inhibiteurs à 25°C.

Composés	C (mol. L^{-1})	W ($mg \cdot cm^{-2} \cdot h^{-1}$)	EI (%)
2-DPAPMP	Blanc	2.4230	-
	10^{-6}	0.4157	82.84
	10^{-5}	0.2482	89.75
	10^{-4}	0.0934	93.17
	10^{-3}	0.0744	94.56
3-DPAPMP	10^{-6}	0.3700	84.72
	10^{-5}	0.2331	90.37
	10^{-4}	0.2031	91.61
	10^{-3}	0.1534	93.66
4-DPAPMP	10^{-6}	0.2350	90.30
	10^{-5}	0.1346	94.44
	10^{-4}	0.1112	95.41
	10^{-3}	0.0544	97.75

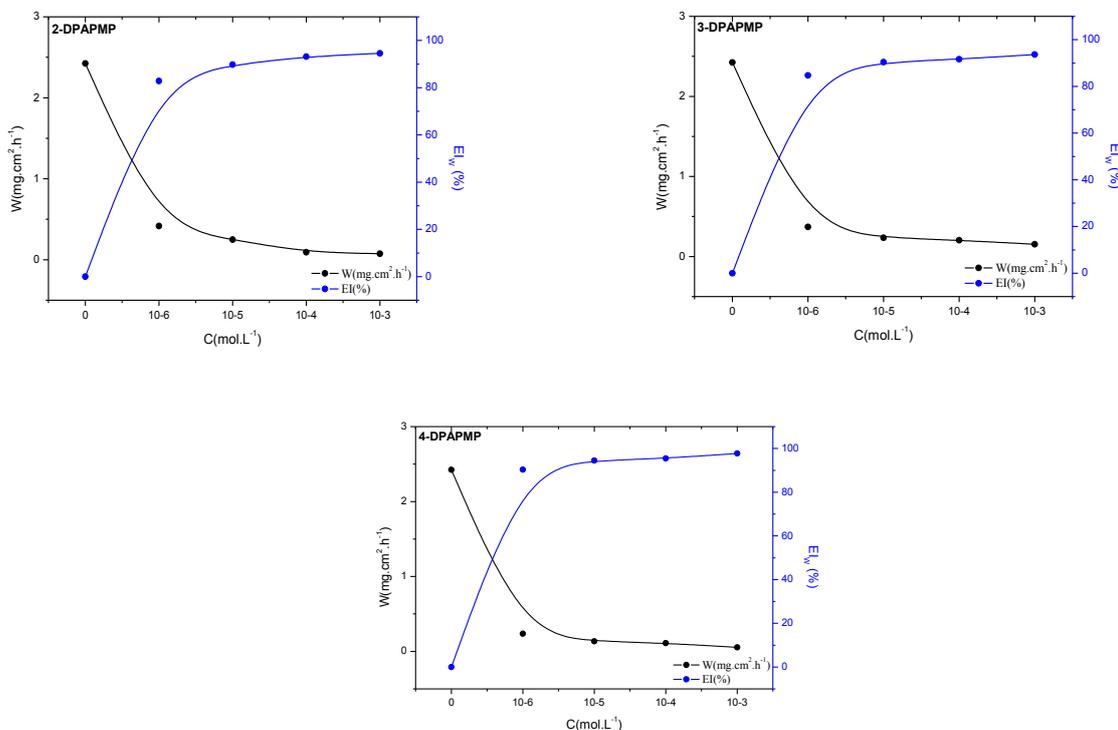


Figure IV.1. Variation de la vitesse de corrosion et de l'efficacité inhibitrice de XC48 à différentes concentrations d'inhibiteurs

Nous constatons en premier temps que l'efficacité inhibitrice (EI %) suit respectivement l'ordre 4-DPAPMP (97.75%) > 2-DPAPMP (94.56%) > 3-DPAPMP (93.66%) respectivement, elle augmente avec l'augmentation de la concentration, et atteint la valeur maximale de 97.75% dans le cas du 4-DPAPMP pour une concentration optimale de 10^{-3} mol. L^{-1} . Ce qui montre clairement que le 4-DPAPMP est le meilleur inhibiteur.

IV.2.2. Etudes électrochimiques

L'électrode est maintenue préalablement immergée une demi-heure au potentiel de corrosion pour obtenir un système électrochimique vers un état stationnaire. Nous avons adopté cette procédure pour nous rapprocher le plus possible des conditions réelles de fonctionnement de l'électrode de l'acier et en prenant compte de l'effet des produits de corrosion. Le tracé des courbes de polarisation anodique et cathodique en absence et en présence des inhibiteurs étudiés sont tracés dans une gamme allant de -800 à -200 mV avec une vitesse de balayage de 0.5 mV/s. Les mesures de spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS) sont effectuées dans les mêmes milieux dans une gamme de fréquences allant de 100 kHz à 10 mHz avec une amplitude de 10 mV crête à crête.

IV.2.2.1. Courbes de polarisation

Les courbes de polarisation obtenues pour le l'acier XC48 à différentes concentrations des α -aminophosphonates 2-DPAPMP, 3-DPAPMP et 4-DPAPMP, en milieu H_2SO_4 0.5 mol. L⁻¹ à 25°C sont présentées sur la **figure IV.2**, les paramètres électrochimiques tel que la densité de courant (I_{corr}), le potentiel de corrosion (E_{corr}), droite de Tafel cathodique (β_c), droite de Tafel anodique (β_a) sont regroupés dans le **tableau IV.2**.

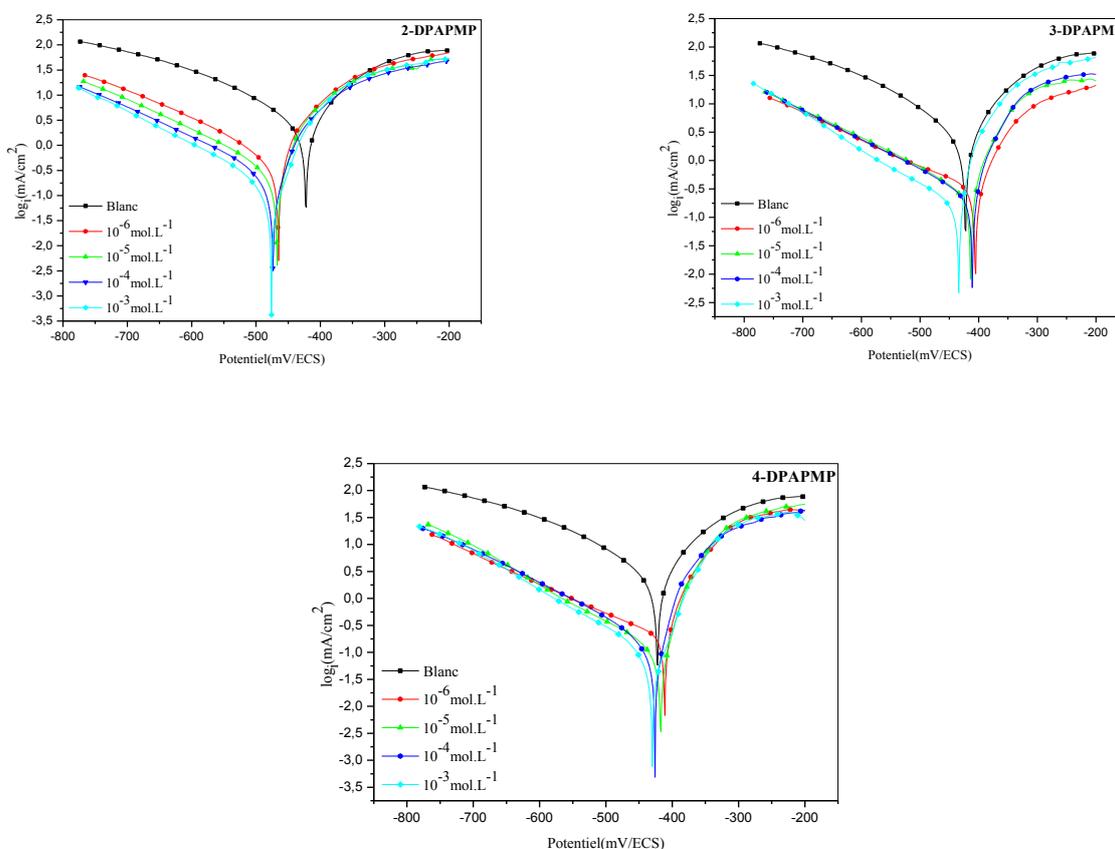


Figure IV.2. Courbes de polarisation de l'acier XC48 dans H_2SO_4 0.5 mol. L⁻¹ à différentes concentrations d'inhibiteurs à 25°C.

Tableau IV.2. Les paramètres électrochimiques et les efficacités inhibitrices de la corrosion de l'acier XC48 dans H_2SO_4 0.5 mol. L^{-1} à différentes concentrations d'inhibiteurs à 25°C.

Inhibiteur	Concentration (mol. L^{-1})	E_{corr} (mV/ECS)	I_{corr} (mA/cm 2)	β_a (mV/decade)	$-\beta_c$ (mV/decade)	R_p ($\Omega\cdot\text{cm}^2$)	C (mm/y)	Taux d'inhibition EI (%)
2-DPAPMP	Blanc	-422.5	1.636	61.8	102.7	8.30	19.13	-
	10^{-6}	-468.1	0.3075	43.0	139.6	37.07	3.596	81.20
	10^{-5}	-467.3	0.1820	33.7	99.0	63.71	2.128	88.87
	10^{-4}	-473.7	0.1169	36.1	81.3	94.53	1.366	92.48
	10^{-3}	-475.9	0.0989	36.0	73.3	148.83	0.853	93.95
3-DPAPMP	10^{-6}	-405.0	0.2672	48.8	158.9	43.99	3.124	83.66
	10^{-5}	-410.7	0.2104	34.4	146.4	50.94	2.461	87.13
	10^{-4}	-413.8	0.1690	32.4	148.4	56.16	2.258	89.66
	10^{-3}	-434.0	0.1315	23.6	121.9	147.98	1.538	91.96
4-DPAPMP	10^{-6}	-411.3	0.1868	32.8	193.4	57.41	2.182	88.58
	10^{-5}	-420.8	0.1154	25.4	131.3	102.71	1.349	92.94
	10^{-4}	-426.0	0.0836	29.1	92.7	137.95	0.977	94.88
	10^{-3}	-430.2	0.0574	32.5	85.4	193.96	0.067	96.49

Dans la littérature, si le déplacement du potentiel de corrosion est supérieur à 85mV par rapport au potentiel de corrosion du blanc, l'inhibiteur peut être vu comme un inhibiteur cathodique ou anodique. D'après le **tableau IV.2**, l'ajout des inhibiteurs modifient légèrement le potentiel de corrosion avec une différence inférieure à 85mV, suggérant ainsi que les inhibiteurs étudiés sont des inhibiteurs du type mixte [1, 2].

Toujours selon les résultats du **tableau IV.2**, l'efficacité d'inhibition augmente, tandis que le courant de corrosion diminue avec l'ajout des inhibiteurs, cela peut être attribuée à la formation d'un film barrière qui empêche le milieu acide d'attaquer la surface métallique. La valeur I_{corr} la plus basse (0.0574 mA/cm 2) et la meilleure efficacité d'inhibition (96.49 %), ont été obtenues pour l'inhibiteur 4-DPAPMP pour une concentration de 10^{-3} mol. L^{-1} .

L'efficacité inhibitrice EI (%) augmente avec l'augmentation de la concentration des inhibiteurs, cela peut être expliqué par la présence des atomes N, O et P dans la structure des aminophosphonates, ces atomes peuvent former des liaisons de coordination entre leurs doublets libres d'électrons et les orbitales d de la surface du fer et par lequel elle diminue l'attaque de corrosion [3, 4]. Notons aussi la présence de l'atome supplémentaire d'azote dans le cycle, qui augmente la densité électronique et il en résulte une forte liaison entre l'azote et le métal [5].

L'efficacité d'inhibition suit l'ordre: 4-DPAPMP > 2-DPAPMP > 3-DPAPMP pour les concentrations utilisé, car les positions 2 et 4 sont plus favorisées en raison de l'atome N qui peut donner facilement l'électron au système et assure donc la stabilité du composé, ainsi, ces deux positions améliorent l'adsorption de l'inhibiteur sur la surface métallique et par conséquent lui procurent une efficacité inhibitrice importante [6]. Les résultats obtenus sont en bon accord avec ceux obtenus à partir des mesures de la perte de masse.

IV.2.2.2. Spectroscopie d'impédance électrochimique

Les diagrammes de Nyquist de l'acier XC48 en milieu H_2SO_4 0.5 mol. L⁻¹ contenant différentes concentrations de 2-DPAPMP, 3-DPAPMP et 4-DPAPMP sont présentées sur la figure IV.3 et les résultats issus de cette étude sont reportés dans le tableau IV.3.

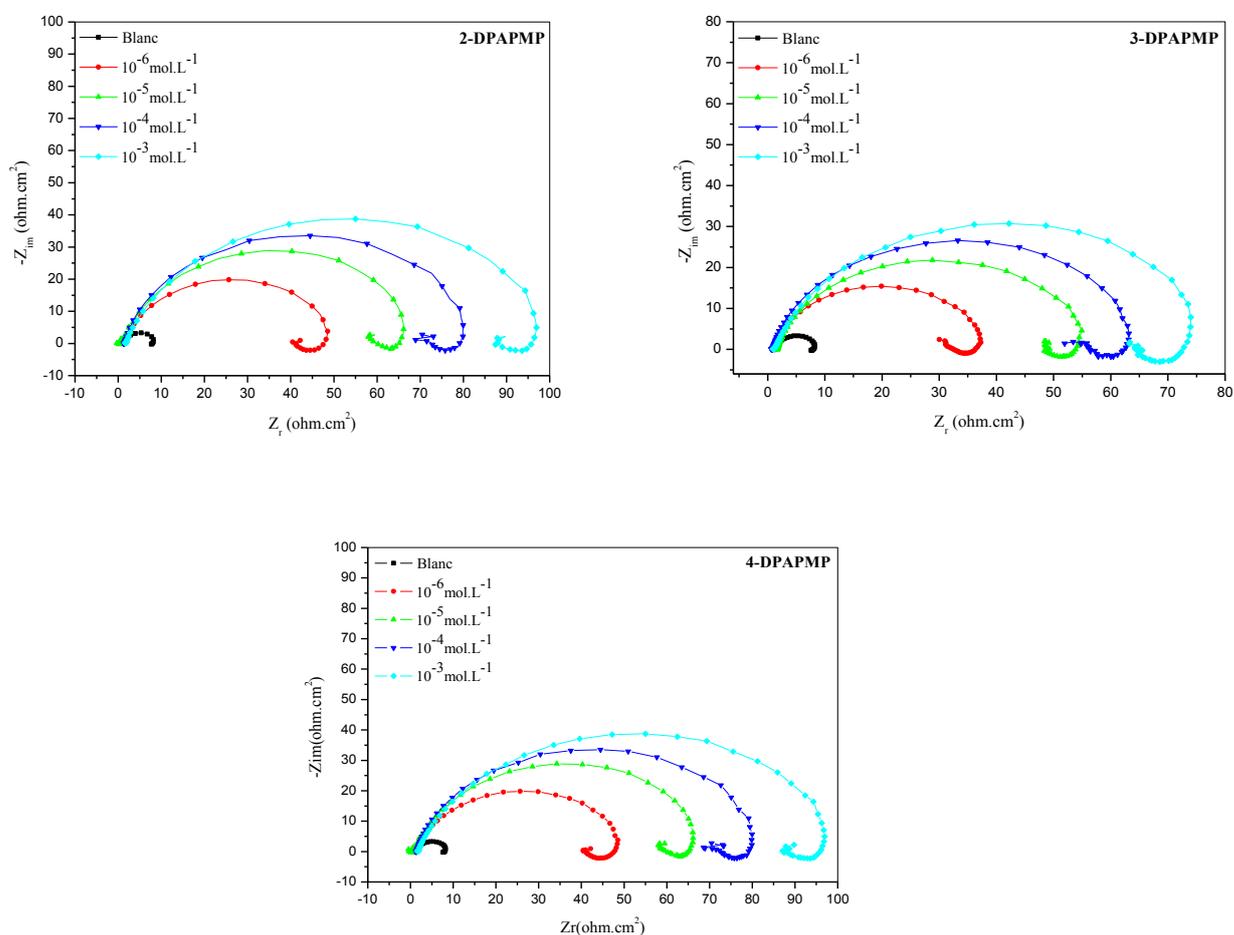


Figure. IV.3. Spectres d'impédance de l'acier XC48 à différentes concentrations d'inhibiteurs en milieu H_2SO_4 0.5 mol. L⁻¹ à 25°C.

Tableau IV.3. Les paramètres électrochimiques et les efficacités inhibitrices de la corrosion de l'acier XC48 à différentes concentrations d'inhibiteurs en milieu H_2SO_4 0.5 mol. L^{-1} à 25°C.

Inhibiteurs	Concentration (mol. L^{-1})	R_s ($\Omega.\text{cm}^2$)	R_p ($\Omega.\text{cm}^2$)	C_{dl} ($\mu\text{F}.\text{cm}^{-2}$)	Taux d'inhibition EI (%)
2-DPAPMP	Blanc	1.126	7.802	322.2	-
	10^{-6}	2.958	31.93	124.5	75.56
	10^{-5}	3.603	44.85	88.69	82.60
	10^{-4}	2.278	76.76	65.51	89.83
	10^{-3}	1.434	80.43	49.45	90.29
3-DPAPMP	10^{-6}	0.989	37.24	72.18	79.04
	10^{-5}	1.681	55.11	67.52	85.84
	10^{-4}	1.288	63.89	64.56	87.88
	10^{-3}	0.882	77.88	62.27	89.98
4-DPAPMP	10^{-6}	1.442	49.45	80.44	84.22
	10^{-5}	0.580	69.52	72.34	88.77
	10^{-4}	1.458	81.48	68.12	90.42
	10^{-3}	1.850	99.81	63.77	92.22

Il ressort de ces diagrammes que l'impédance dans tous les cas correspond à une forme semi-circulaire aplaties dans la région des hautes fréquences et une petite boucle inductive aux basses fréquences. La boucle semi-circulaire capacitive apparaissant à haute fréquence a été attribuée au transfert de charge résistance (R_{ct}), sans dis que, la boucle inductive peut être attribuée au processus de relaxation des intermédiaires adsorbés [7].

L'efficacité inhibitrice des inhibiteurs évolue de la même façon que R_t , et atteint les valeurs de 90.29% 89.98 % et 92.22% pour le 2-DPAPMP, 3-DPAPMP et 4-DPAPMP respectivement, après addition de 10^{-3} M des inhibiteurs étudiés, alors que la capacité de la double couche C_{dl} diminue et passe de 322.2 $\mu\text{F}.\text{cm}^{-2}$, pour le blanc, à 49.45, 62.27 et 63.77 $\mu\text{F}.\text{cm}^{-2}$ pour le 2-DPAPMP, le 3-DPAPMP et le 4-DPAPMP respectivement (**figures .IV.4**), cette diminution peut être attribuée à l'adsorption des molécules organiques sur la surface de l'acier [8]. Ces observations mettent clairement en évidence le fait que la corrosion de l'acier au carbone dans H_2SO_4 0.5 mol. L^{-1} est contrôlée par un processus de transfert de charge et que l'inhibition de la corrosion se produit par l'adsorption des inhibiteurs sur la surface de l'acier au carbone.

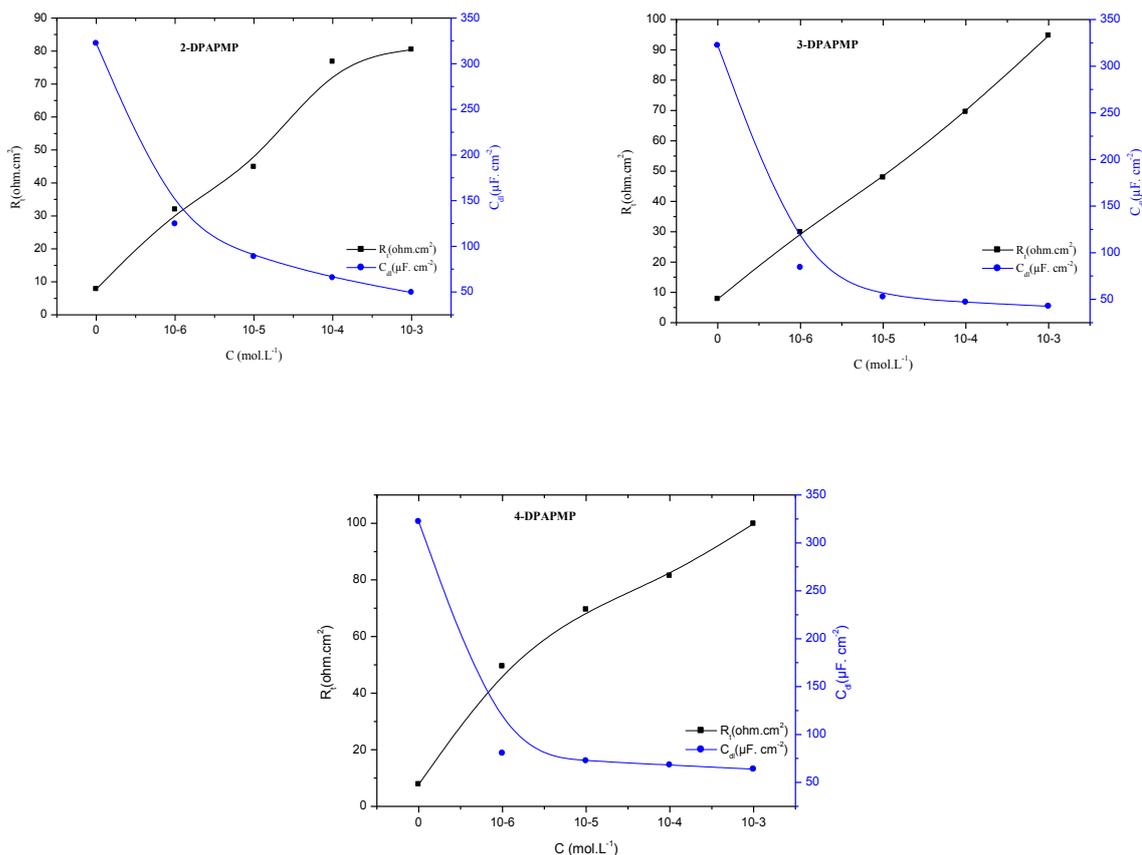


Figure IV.4. Variation de R_t et de C_{dl} de XC48 à différentes concentrations d'inhibiteurs

La modélisation de circuit équivalent du comportement électrochimique de l'interface métal/solution est représentée sur la **figure IV. 5**. Ce circuit équivalent est constitué de cinq éléments un élément à phase constante (CPE), utilisé à la place de la capacité de la double couche (C_{dl}) pour rendre compte des inhomogénéités de surface [8,10], R_s représentant la résistance d'électrolyte, R_{ct} représentant la résistance de transfert de charge, L est l'inductance et R_L est la résistance de l'élément inducteur.

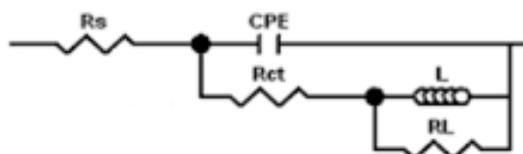
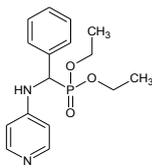
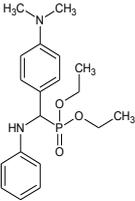
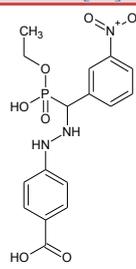
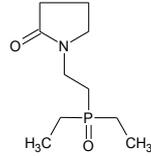


Figure IV.5. Le circuit équivalent de utilisé pour ajuster les spectres d'impédance.

Afin de démontrer le taux d'inhibition élevée des inhibiteurs étudiés, nous avons fait une comparaisons entre les résultats obtenus dans cette étude et les résultats rapportée dans des études antérieures pour les même types de composés [11,13]. Les résultats sont présentés dans le **tableau IV.4**, nous remarquons une efficacité élevée pour les inhibiteurs étudiés par rapport à ceux obtenus dans les travaux antérieurs [11-13]. L'efficacité inhibitrice la plus élevée des composés étudiés par rapport à l'efficacité inhibitrice des autres inhibiteurs peut être attribués à l'atome N présente dans les cycles aromatiques en position ortho, méta, para et des groupes d'esters aminophosphoniques ($O=P-(OC_2H_5)_2$) dans la structure moléculaire de ces composés, de sorte que l'inhibition de la corrosion peut être attribuée à l'adsorption de ces molécules à la surface de l'acier au carbone.

Tableau IV.4. Comparaison des résultats de cette étude avec ceux réalisés ultérieurement pour des composés similaires.

Structure de l'inhibiteur	Taux d'inhibition (EI%)			
	L'inhibiteur étudié	Benbouguerra et al [11]	Chafai et al [12]	Bouklah et al [13]
				
Tafel	96.49	92.53	90.05	79.00
EIS	92.22	94.27	88.63	69.00

IV.2.3. Isothermes d'adsorption

Les valeurs de couverture de surface ont été évaluées en utilisant les valeurs de vitesse de corrosion obtenues avec les trois méthodes utilisées dans cette étude (gravimétrie, impédance et polarisation) et le meilleur ajustement a été obtenu à partir de l'isotherme d'adsorption de Langmuir. Les valeurs de ΔG_{ads}^0 calculées à partir de cette dernière sont regroupées dans le **tableau IV.5**. La variation du rapport C/θ en fonction de la concentration C_{inh} en inhibiteur à 25°C est représenté sur la **figure IV.6**.

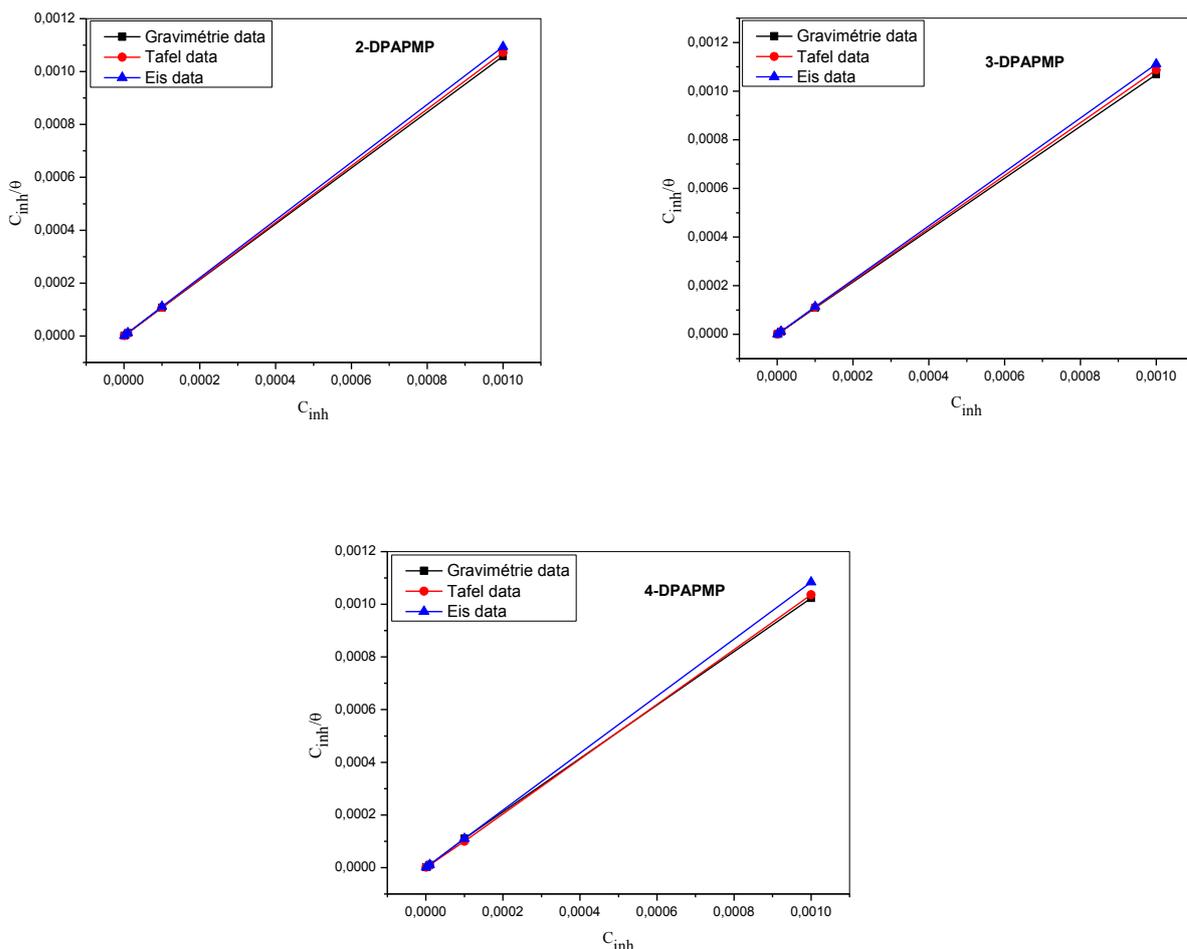


Figure IV.6. L'isotherme d'adsorption de Langmuir de l'acier XC48 obtenus par les trois méthodes (gravimétrie, courbes de polarisation et spectroscopie impédance)

Dans la littérature, les valeurs d'énergie libre standard autour de -20 kJ mol^{-1} ou moins sont associées à une interaction électrostatique entre les molécules chargées et le métal, ce qui signifie que le type d'adsorption est la physisorption [14,15], alors que, quand ces valeurs sont supérieures à -40 kJ mol^{-1} avec des signes négatifs, cela signifie que c'est le deuxième type d'adsorption qui est la chemisorption, cela veut dire qu'il ya une coordination avec une bande covalente entre l'inhibiteur et la surface du métal [16, 17]. Les grandeurs thermodynamiques de ΔG°_{ads} obtenues à partir des isothermes d'adsorption sont -33 , -37 et $-38 \text{ kJ / mol.L}^{-1}$ pour 4-DPAPMP, 2-DPAPMP et 3-DPAPMP, respectivement est suit la séquence ΔG°_{ads} (3-DPAPMP) $< \Delta G^{\circ}_{ads}$ (2-DPAPMP) $< \Delta G^{\circ}_{ads}$ (4-DPAPMP). En plus, les valeurs négatives des enthalpies libres d'adsorption ΔG°_{ads} indiquent une adsorption spontanée des inhibiteurs sur l'acier. Cette enthalpie libre d'adsorption, plus négative dans le cas de 4-DPAPMP indique que ce dernier est fortement adsorbé à la surface du métal.

D'autre part, les valeurs élevées de K_{ads} indiquent une forte interaction entre les molécules adsorbées et la surface de l'acier au carbone conduisant à une meilleure performance d'inhibition [18,19]. Dans le présent travail, les valeurs de K_{ads} sont de l'ordre de 10^5 pour tous les inhibiteurs étudiés, ce qui nous permet de conclure que les α -aminophosphonates synthétisés présentent des meilleures performances d'inhibition.

Tableau IV.5. Paramètres thermodynamiques d'adsorption de 2-DPAPMP, 3-DPAPMP et 4-DPAPMP.

Inhibiteurs	Méthodes	Slope	R ²	K _{ads} (M ⁻¹)	ΔG°_{ads} (kJ.mol ⁻¹)
2-DPAPMP	Gravimétrie	1.0450	0.99991	8.1766.10 ⁵	-37.9570
	polarisation potentiométrique	1.0542	0.99998	6.7267.10 ⁵	-37.4745
	spectroscopie d'impédance	1.0884	0.99988	5.6983.10 ⁵	-37.0647
3-DPAPMP	Gravimétrie	1.0675	0.99999	8.3843.10 ⁵	-38.0200
	polarisation potentiométrique	1.0864	0.99999	8.7634.10 ⁵	-38.1296
	spectroscopie d'impédance	1.1104	0.99999	9.1157.10 ⁵	-38.2271
4-DPAPMP	Gravimétrie	1.0213	0.99991	2.76157.10 ⁵	-35.9410
	polarisation potentiométrique	1.0371	0.99998	1.03671.10 ⁵	-33.5224
	spectroscopie d'impédance	1.0836	0.99999	1.13624.10 ⁵	-33.0706

La **figure IV.7**, représente le taux d'inhibition EI (%) en fonction de la concentration des inhibiteurs étudiés, obtenus par les trois méthodes (gravimétrie, impédance et polarisation). On constate que les taux d'inhibition trouvés par les trois méthodes sont en bon accord, donc il existe une bonne corrélation pour toutes les concentrations testées et cela prouve que les aminophosphonates synthétisés sont des inhibiteurs efficaces vis à vis de la corrosion de l'acier au carbone XC48 dans le milieu corrosif de H₂SO₄ 0.5 mol.L⁻¹.

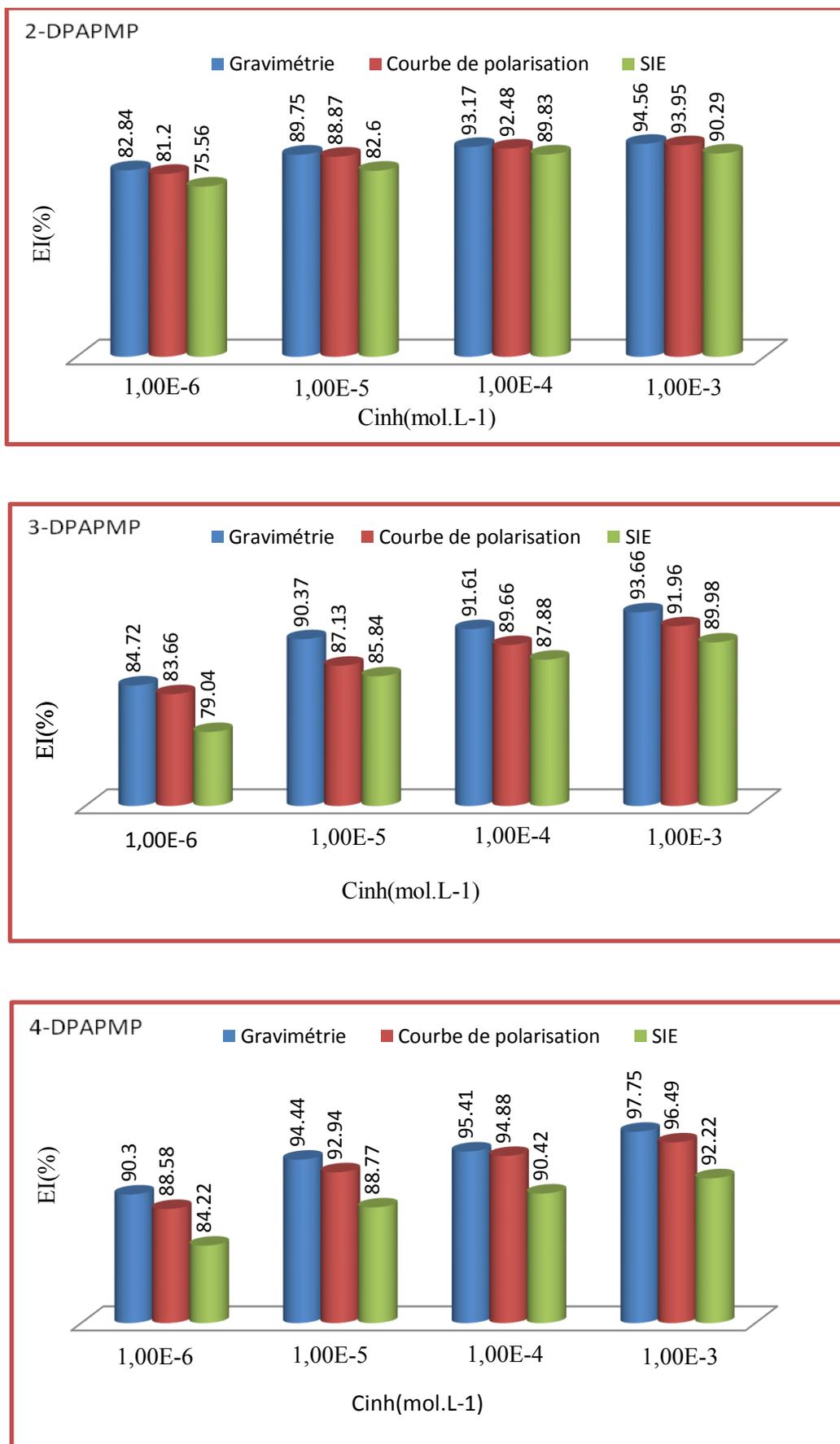


Figure IV.7. Variation du taux d'inhibition (EI %) avec la concentration des inhibiteurs obtenus par gravimétrie, courbes de polarisation et spectroscopie d'impédance.

IV.2.4. Étude de microscopie à force atomique

L'étude de microscopie à force atomique (AFM) est considéré comme un outil très important pour explorer la morphologie de surface à l'échelle microscopique et nanométrique, cette méthode est devenu un nouveau choix pour discuter le processus de corrosion à l'interface métal/solution [20, 21]. Les échantillons d'acier au carbone poli ont été immergés pendant 24 heures dans le milieu corrosif de H_2SO_4 0.5 mol, sans et avec addition de la concentration optimale de $10^{-3}\text{mol. L}^{-1}$ des inhibiteurs 2-DPAPMP, 3-DPAPMP et 4-DPAPMP à 25°C L^{-1} , ensuite les échantillons ont été prélevés et séchés et étudiés par AFM en 2D et 3D pour déterminer leurs rugosités.

Comme indiqué sur la **figure IV.8** et le **tableau IV.6**, la rugosité moyenne de l'acier au carbone poli avant et après immersion dans une solution de H_2SO_4 0,5 mol. L^{-1} (**figure IV.8.a.b**) s'est avérée être de 15.600 et 134,278 nm, respectivement. Cependant, les rugosités 100,757 nm, 103,395 nm et 56.150 nm sont obtenues en présence de 10^{-3} mol. L^{-1} de 2-DPAPMP, 3-DPAPMP et 4-DPAPMP, respectivement (**figure IV.8.c.d.e**). Ces résultats indiquent que la surface de l'acier au carbone immergée dans 4-DPAPMP, 2-DPAPMP et 3-DPAPMP présente une plus grande rugosité de surface que la surface métallique polie et suggèrent que les inhibiteurs étudiés ont été adsorbés sur la surface de l'acier XC48 et diminuent donc sa détérioration et réduisent par conséquent réduisent sa vitesse de corrosion.

Tableau IV.6. Rugosité de l'acier XC48 obtenues après immersion dans des solutions de H_2SO_4 0,5 mol. L^{-1} avec et sans inhibiteurs.

Données AFM	Acier XC48 poli	H_2SO_4 0.5 mol. L^{-1}			
		Blanc	10^{-3} M		
			2-DPAPMP	3-DPAPMP	4-DPAPMP
Rugosité (nm)	15.600	134.278	100.758	103.395	96.150

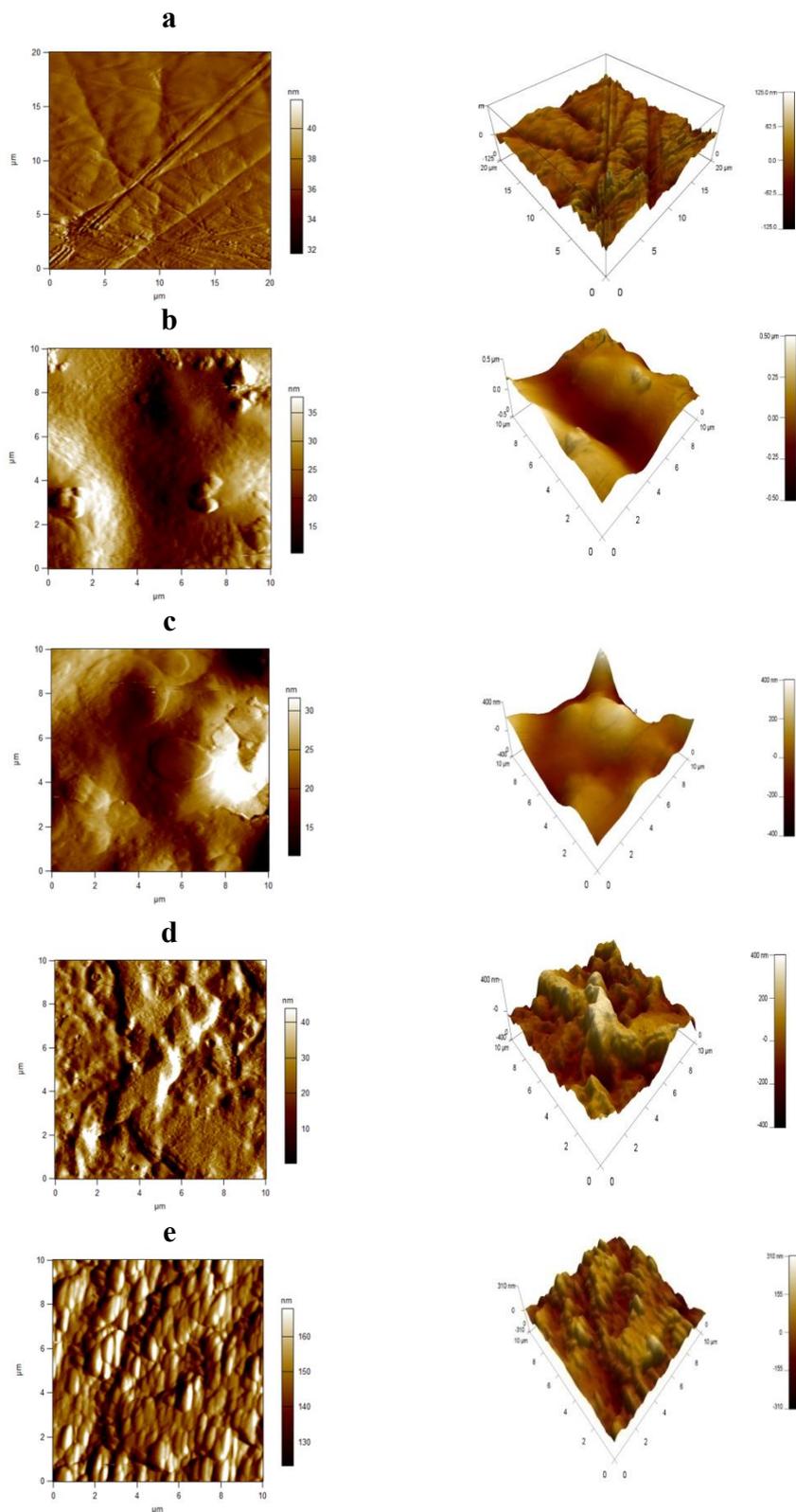


Figure IV.8. Micrographie (AFM) de la surface de l'acier XC48 après 24 h d'immersion

a. Surface de l'acier au carbone poli avant l'immersion

b. Surface de l'acier dans H_2SO_4 0.5 mol.L⁻¹

c. Surface de l'acier dans H_2SO_4 contenant 10^{-3} M de 2-DPAPMP

d. Surface de l'acier dans H_2SO_4 contenant 10^{-3} M de 3-DPAPMP

e. Surface de l'acier dans H_2SO_4 contenant 10^{-3} M de 4-DPAPMP

IV.3. Etude théorique des α -aminophosphonates synthétisés par la DFT

IV.3.1. Introduction

Les calculs de chimie quantique ont été largement utilisés pour étudier les mécanismes de réaction [22], et se sont avérés être un outil très puissant pour étudier l'inhibition de la corrosion des métaux [23-25]. Dans cette étude, la relation entre les paramètres chimiques quantiques et l'efficacité d'inhibition a été étudiée en utilisant le logiciel Gaussian 09 [26], la géométrie des molécules étudiées a été entièrement optimisée en utilisant la théorie de la fonctionnelle de densité (DFT) au niveau RB3LYP / 6-31G (d, p) [27]. Afin de mettre en évidence le caractère électrophile/nucléophile des réactifs et certaines propriétés moléculaires ont été calculées et corrélés avec l'efficacité inhibitrice EI(%).

IV.3.2. Optimisation des structures

Les structures moléculaires optimisées obtenues des inhibiteurs étudiés sont présentés sur la **figure IV.9**.

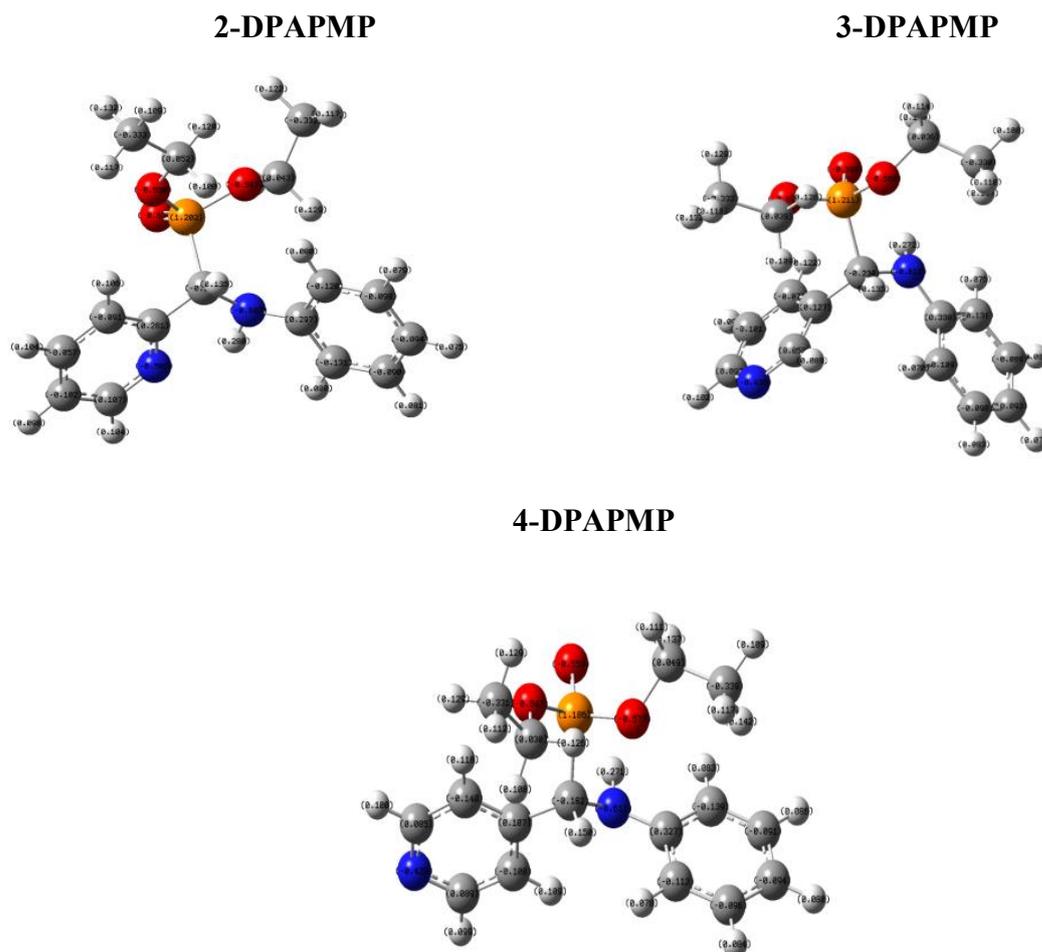


Figure IV.9. Structures optimisées de 2-DPAPMP, 3-DPAPMP et 4-DPAPMP

IV.3.3. Les charges atomiques de Mulliken

Dans le but de déterminer les sites actifs des inhibiteurs étudiés, les charges de Mulliken ont été calculé et sont représenté sur les **figures IV.10**. La distribution des charges sur les atomes des trois molécules suggèrent la formation de paires de donneurs et d'accepteurs, ce qui implique le transfert de charge dans les molécules, ainsi tous les hétéroatomes qui ont des charges négatives avec une densité électronique élevée se comportent comme des centres nucléophiles lorsqu'ils interagissent avec la surface du fer [28].

D'après le **tableau IV.7**, les charges les plus négatives des molécules, et sont situées respectivement sur les atomes N7, O10, O11, O12 , H43 pour 2-DPAPMP, sur les atomes N7, O10, O11, O12 et C33 pour le 3-DPAPMP et sur les atomes N7, O10, O11, O12 , N41 pour le 4-DPAPMP. Ce résultat suggère que ces atomes sont probablement les centres d'adsorption actifs.

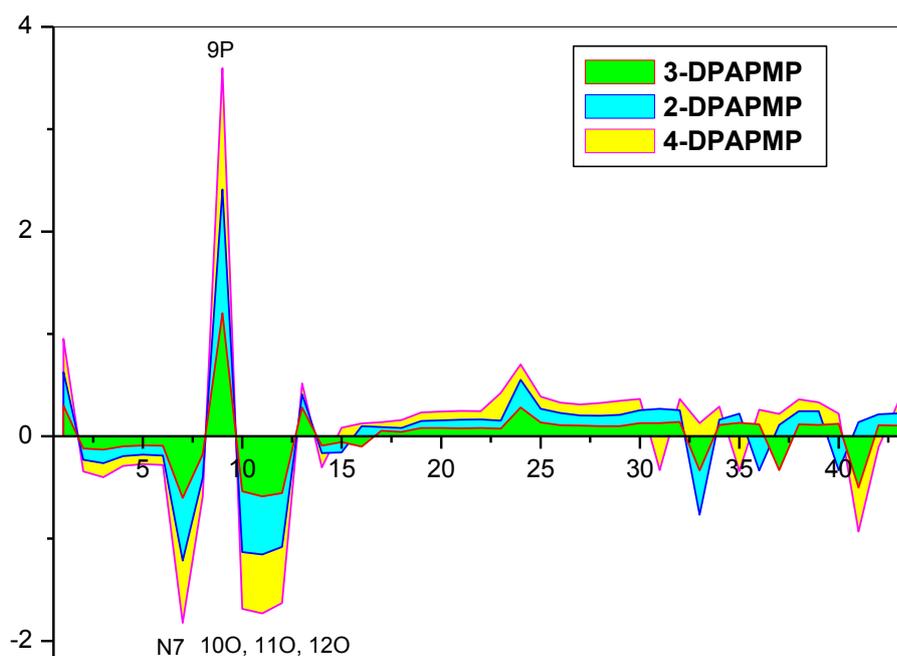


Figure IV.10. Distribution des charges atomiques de Mulliken pour 2-DPAPMP, 3-DPAPMP et 4-DPAPMP

IV.3.4. Potentiel électrostatique moléculaire (MEP)

Les MEP des molécules étudiées sont calculés par la méthode DFT au niveau B3LYP/6-31G (d,p), et la **figure IV.11**, illustre les MEP des molécules obtenus. Les couleurs

E_{HOMO} pour les inhibiteurs diminue dans l'ordre : E_{HOMO} (4-DPAPMP) > E_{HOMO} (2-DPAPMP) > E_{HOMO} (3-DPAPMP), ce résultat est cohérent avec les résultats obtenus expérimentalement de l'efficacité d'inhibitrice en %.

IV.3.5.2. Les orbitales moléculaires LUMO

La plus basse orbitale moléculaire inoccupée (LUMO), traduit le caractère électro-accepteur (électrophile) de la molécule. Plus l'énergie de cette orbitale moléculaire est faible, plus la molécule acceptera facilement des électrons [33]. Les orbitales moléculaires frontières LUMO calculée pour les inhibiteurs étudiés sont présentés dans la figure **figure IV.13** et regroupés dans le **tableau IV.7**.

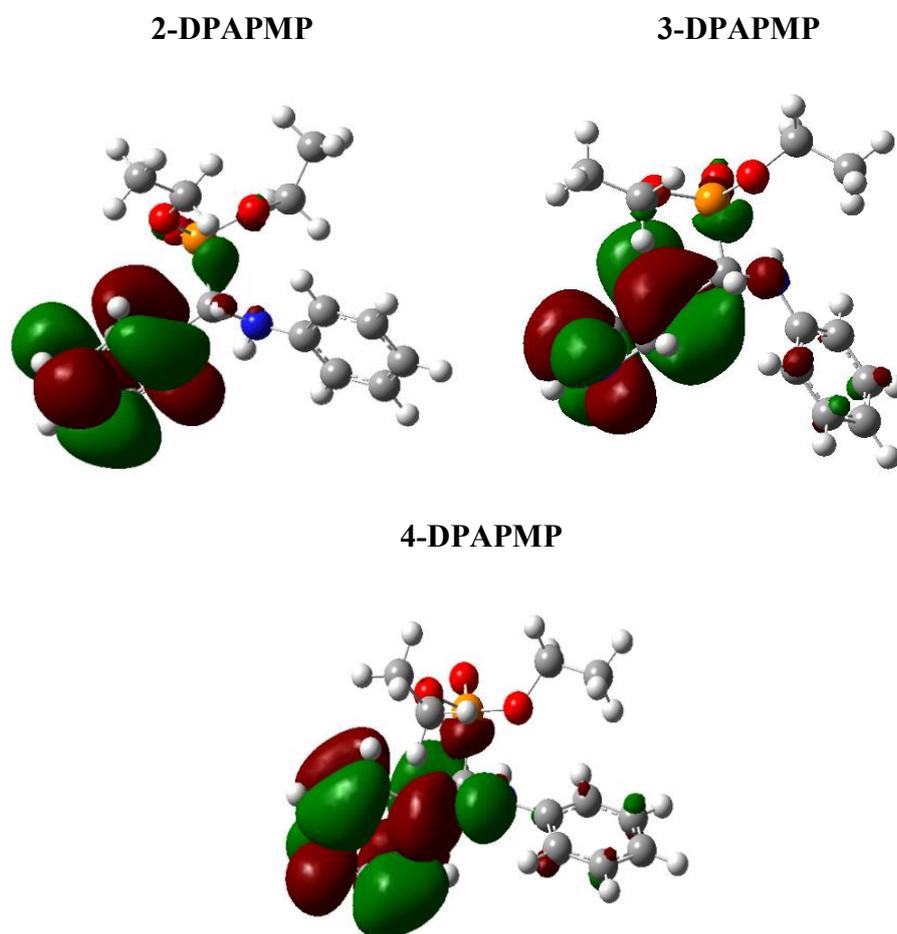


Figure IV.13. Répartition des orbitales moléculaires LUMO de 2-DPAPMP, 3-DPAPMP et 4-DPAPMP

D'après le **tableau IV.7**, on remarque que l' E_{LUMO} pour les inhibiteurs diminue dans l'ordre suivant: E_{LUMO} (4-DPAPMP) < E_{LUMO} (2-DPAPMP) < E_{LUMO} (3-PAPMP), d'une part et d'autre part l'inhibiteur 4-DPAPMP présente la valeur la plus faible de E_{LUMO} , ce qui

explique sa capacité à accepter des électrons et par conséquent son meilleur taux d'inhibition en le comparant avec les autres inhibiteurs étudiés, ceci peut être lié à la positions 4 qui est plus favorisées en raison de l'atome N qui peut donner facilement l'électron au système et améliore donc la stabilité du composé. Ainsi, lui procure une efficacité inhibitrice importante [6]. Ces résultats sont en bon accord avec ceux obtenus expérimentalement de l'efficacité d'inhibitrice en %.

Comme il est bien établi dans la littérature, un bon inhibiteur de la corrosion est souvent celui qui non seulement cède ses électrons, mais celui capable aussi d'accepter les électrons de la surface métallique ; et d'après les résultats obtenus concernant les orbitales moléculaires frontières (HOMO et LUMO) des inhibiteurs étudiés le 4-DPAPMP présente la valeur de E_{HOMO} la plus élevée et la valeur de E_{LUMO} la plus faible, ceci explique son efficacité élevée par rapport aux autres inhibiteurs.

IV.3.6. L'écart d'énergie

L'énergie ΔE_{gap} fournit une mesure de la stabilité et de la réactivité chimique d'une molécule vis-à-vis de la surface métallique, une plus grande stabilité a la plus faible valeur de ΔE_{gap} [34, 35], comme ΔE_{gap} décroît, cela implique que la polarisation et l'adsorption de la molécule sur la surface métallique sont très faciles, donc la réactivité de la molécule augmente, ce qui améliore son efficacité inhibitrice [36]. D'après la **figure IV.14** et le **tableau IV.7**, l'écart d'énergie ΔE_{gap} suit l'ordre: ΔE_{gap} (4-DPAPMP: 4.546 eV) < ΔE_{gap} (2-DPAPMP: 4.633 eV) < ΔE_{gap} (3-DPAPMP: 4.875 eV). La littérature révèle qu'une plus grande valeur de l'écart d'énergie indique une faible réactivité à une espèce chimique [37,38], en outre le 4-DPAPMP possède la basse valeur de l'écart énergétique ΔE_{gap} (4.546 eV) par rapport aux autres inhibiteurs, ce qui indique sa grande capacité à accepter les électrons de l'orbital d du fer donc, une stabilité élevée [39], ce qui facilite son adsorption à la surface du métal et par conséquent augmente son efficacité inhibitrice. Ce résultat est en accord avec les résultats expérimentaux.

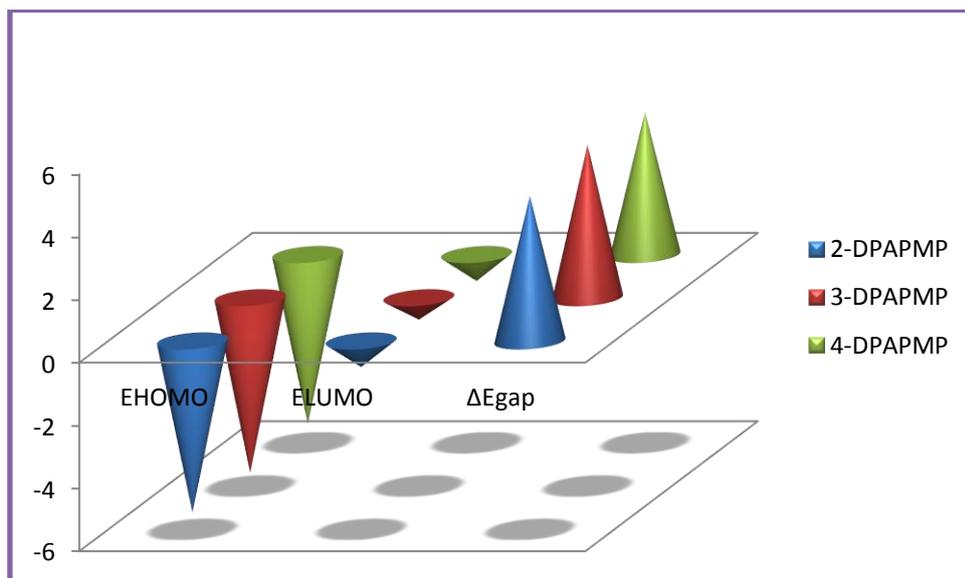


Figure IV.14. Corrélation entre E_{HOMO} , E_{LUMO} , ΔE_{gap} et l'efficacité inhibitrice des différents inhibiteurs

Tableau IV.7. Paramètres chimiques quantiques de 2-DPAPMP, 3-DPAPMP et 4-DPAPMP calculés par la méthode DFT au niveau B3LYP/6-31 + G (d,p)

Paramètres quantiques	2-DPAPMP	3-DPAPMP	4-DPAPMP
E_{HOMO} (eV)	-5.461	-5.572	-5.389
E_{LUMO} (eV)	-0.828	-0.697	-0.843
$\Delta E_{gap}(E_{LUMO}-E_{HOMO})$	4.633	4.875	4.546
E_{tot} (eV)	-35346.683	-35346.547	-35346.765
EI (%)	93.95	91.96	96.49

IV.3.7. Indices de réactivité

Les indices de réactivité globales des composés étudiés, à savoir, le moment dipolaire (μ), la dureté globale (η) et la mollesse (σ), l'indice d'électrophilie (ω), l'indice d'électronégativité absolue (χ), la fraction d'électrons transférés (ΔN), ont été évalués par la méthode DFT et sont regroupées dans le **tableau IV.8** et la **figure IV.15**.

Tableau IV.8. Indices chimiques quantiques de 2-DPAPMP, 3-DPAPMP et 4-DPAPMP calculés par la méthode DFT au niveau B3LYP/6-31 G (d,p)

Paramètres quantiques	2-DPAPMP	3-DPAPMP	4-DPAPMP
μ (debye)	3.348	2.122	5.102
η (eV)	2.316	2.437	2.273
(σ)	0.431	0.410	0.439
(χ)	3.144	3.134	3.160
(ω)	2.134	2.015	2.196
ΔN	0.744	0.727	0.844
EI (%)	95.54	91.96	96.49

IV.3.7.1. Le moment dipolaire (μ)

Le moment dipolaire est la mesure de la polarité dans une liaison, il est lié à la distribution des électrons dans une molécule [40, 41]. Généralement, il est admis que l'adsorption des composés polaires possédant des moments dipolaires élevés à la surface du métal devrait conduire à une meilleure efficacité d'inhibition [42]. La comparaison des résultats obtenus à partir des calculs de la chimie quantique avec les efficacités d'inhibition expérimentaux (**figure IV.15**), a indiqué que les valeurs du moment dipolaire obtenues pour les inhibiteurs étudiés suivent l'ordre: μ (4-DPAPMP) > μ (2-DPAPMP) > μ (3-DPAPMP), donc le 4-DPAPMP possède le moment dipolaire le plus élevé, cela implique une forte adsorption sur la surface de l'acier au carbone et par conséquent confirme sont taux d'efficacité élevé par rapport au autres inhibiteurs examinés.

IV.3.7. 2. La dureté absolue (η) et la mollesse (σ)

La dureté globale (η) et la mollesse (σ) sont deux propriétés importantes qui mesurent à la fois la stabilité et la réactivité d'une molécule [43-44]. Ces paramètres ont été calculés en utilisant les équations suivantes [45-46]. Les valeurs calculées de η et σ sont également présentées dans le **tableau IV.8**.

$$\eta = \frac{E_{\text{LUMO}} - E_{\text{HOMO}}}{2} \quad \text{IV. 1}$$

$$\sigma = \frac{1}{\eta} \quad \text{IV. 2}$$

La littérature révèle qu'une molécule molle présente un gap énergétique faible [47], d'une part et d'autre part l'efficacité inhibitrice de corrosion élevée d'une molécule est liée à une faible valeur de la dureté globale et une valeur élevée de la mollesse [48]. Selon les paramètres η et σ des inhibiteurs examinés (**Figure IV.15**), il est bien claire que l'inhibiteur

4-DPAPMP possède la valeur la plus faible de la dureté (2.273 eV) et la valeur la plus élevée de la mollesse (0.439 eV), ce résultat explique son efficacité élevée par rapport aux autres inhibiteurs étudiés. Ces observations sont cohérentes avec les résultats obtenus expérimentalement.

IV.3.7.3. Indice d'électrophilicité (ω)

L'indice d'électrophilicité global (ω) est un autre paramètre important, qui définit la capacité d'une molécule à accepter et/ou à donner des électrons, où une valeur élevée de (ω) indique un bon électrophile (accepteur), tandis qu'une petite valeur de (ω) suggère un bon nucléophile (donneur) [49]. Les valeurs calculées de l'indice d'électrophilie ω sont également présentées dans le **tableau IV.8**. D'après la **figure IV.15**, les valeurs de l'indice d'électrophilie obtenues pour les inhibiteurs étudiés suivent l'ordre: ω (4-DPAPMP: 2.196 eV) > ω (2-DPAPMP : 2.134 eV) > ω (3-DPAPMP : 2.015 eV). Ainsi, l'inhibiteur 4-DPAPMP présente la valeur la plus élevée, confirmant ainsi sa plus grande capacité à accepter des électrons parmi les inhibiteurs étudiés et par conséquent son efficacité plus élevée. Ce comportement est en corrélation avec les résultats obtenus ultérieurement [50] et ceux obtenus expérimentalement.

IV.3.7.4. L'électronégativité (χ)

Le paramètre d'électronégativité (χ), mesure la tendance d'un atome à attirer une paire d'électrons partagée. Les valeurs de l'électronégativité χ obtenues (**figure IV.15**), montrent l'ordre suivant: 4-DPAPMP > 2-DPAPMP > 3-DPAPMP, ce qui signifie que la molécule de 4-DPAPMP est facile à s'adsorber à la surface métallique et augmente son efficacité inhibitrice, ce qui est cohérent avec les résultats expérimentaux obtenus d'efficacité d'inhibition.

IV.3.7.5. La fraction d'électrons transférés (ΔN)

La fraction d'électrons transférés (ΔN), un autre paramètre important pour évaluer l'efficacité inhibitrice de la corrosion, elle indique la capacité de l'inhibiteur de donner des électrons. Selon l'étude de Lukovits [51], si la valeur de $\Delta N < 3,6$, l'efficacité inhibitrice est jugée bonne, cependant la capacité donneuse d'électrons à la surface du métal augmente. Pour calculer la fraction d'électrons transférés, on applique les valeurs théoriques de $\chi_{Fe} = 7,0$ eV et $\eta_{Fe} = 0$ [52]. Les résultats obtenus de ΔN sont regroupés dans le **tableau IV.8** et présentés sur la **figure IV.15**, nous pouvons constater que, les fractions des électrons transférés obtenus

pour les inhibiteurs étudiés suivent l'ordre: 4-DPAPMP > 2-DPAPMP > 3-DPAPMP, d'une part se qui signifie que l'inhibiteur 4-DPAPMP possède la valeur la plus élevée que celles des autres inhibiteurs et d'autre part ces valeurs sont inférieure à la valeur limite fixée par Lukovits [51], ce qui favorise la formation des liaisons de coordination en favorisant le transfert des électrons de la molécule inhibitrice vers le fer [53-54].

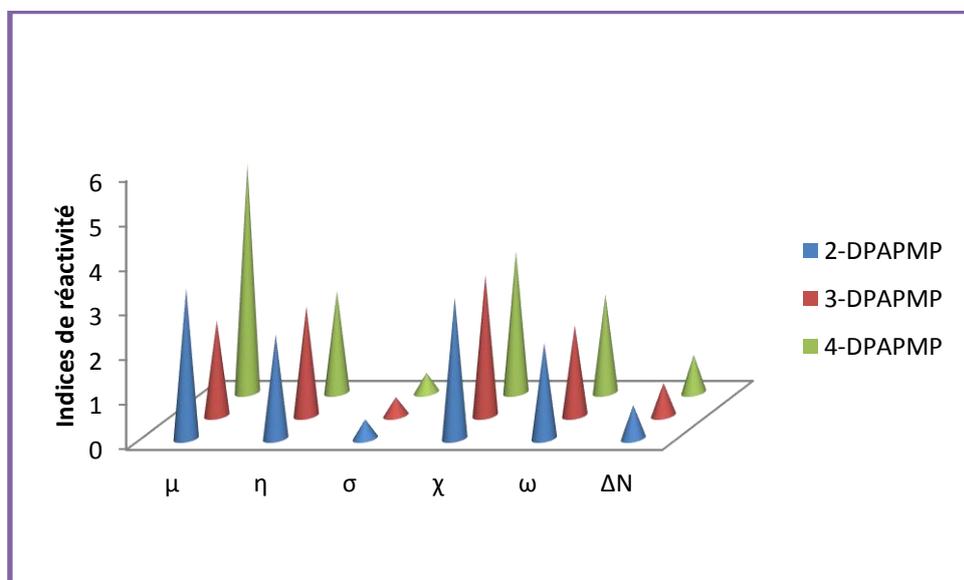


Figure IV.15. Corrélation entre les indices de réactivité et l'efficacité inhibitrice des différents inhibiteurs

IV.3.8.Indices de Sélectivité locale

La sélectivité locale d'un inhibiteur de corrosion est mieux analysée en utilisant la fonction de Fukui [55]. Dans cette étude, les charges brutes ont été calculées. Les sites actifs de la molécule sont ceux qui possèdent les plus grandes fonctions de Fukui condensées, favorisant ainsi la plus grande réactivité [56, 57]. Les attaques nucléophiles et électrophiles sont contrôlées par les valeurs maximales de f_k^+ et f_k^- et $\Delta f(r)$ [58- 59]. $\Delta f(r)$ est la différence entre la fonction Fukui nucléophile et électrophile, elle donné par l'équation, $\Delta f(r) = [f^+(r) - f^-(r)]$. Quand $\Delta f(r) > 0$, alors le site est favorisé pour une attaque nucléophile, alors que si $\Delta f(r) < 0$, alors le site peut être favorisé pour une attaque électrophile. Les valeurs calculées des fonctions de Fukui pour les molécules étudiées sont montrées sur les **figures IV. 16**.

Les valeurs calculées de $q(N+1)$, $q(N)$, $q(N-1)$, f_k^+ , f_k^- et $\Delta f(r)$ pour 2-DPAPMP, 3-DPAPMP et 4-DPAPMP sont présentées dans les **tableaux IV(9.10 et 11)**. On peut en déduire que les sites d'attaque nucléophile sont les atomes 1C, 2C, 3C 4C 5C 6C, 9P,

14C,15C,16C, 17C , 33C, 37C, 42C pour l'inhibiteur 2-DPAPMP, les atomes 1C, 2C, 3C 4C 5C, 6C, 9P, 15C, 18C, 37C, 42C pour l'inhibiteur 3-DPAPMP et les atomes 1C, 2C, 3C 4C 5C 6C, 9P, 14C, 16C, 18C, 37C, pour l'inhibiteur 4-DPAPMP. Cependant, les sites d'attaque électrophile sont les atomes 8C, 10O, 11O, 12O, 18C, 41N pour le 2-DPAPMP, les atomes 8C, 10O, 11O, 12O, 13C, 14C , 16C, 17C, 33C, 42C, pour le 3-DPAPMP et les atomes 8C, 10O, 11O, 12O, 13C, 15C, 17C, 33C, 41N pour l'inhibiteur 4-DPAPMP, ces résultats sont corrélés avec l'analyse des densités HOMO et LUMO discutées précédemment.

Tableau IV.9. Les fonctions condensées de Fukui de 2-DPAPMP calculé par la méthode DFT niveau B3LYP/6-31 G (d,p)

Atome	qk(N)	qk(N+1)	qk(N-1)	fk+	fk-	$\Delta f(r)$
1C	0,29701	0,34168	0,32478	0,04467	-0,02777	0,00845
2C	-0,1202	-0,05454	-0,12451	0,06567	0,0043	0,03498
3C	-0,1307	-0,08702	-0,13127	0,04368	5,73E-04	0,02213
4C	-0,0977	-0,09512	-0,09833	0,00257	6,37E-04	0,00161
5C	-0,09008	-0,08168	-0,09158	0,00839	0,00151	0,00495
6C	-0,09396	-0,04927	-0,10545	0,04469	0,01148	0,02809
7N	-0,60281	-0,51461	-0,59983	-0,08819	0,00298	-0,09118
8C	-0,17817	-0,18809	-0,18929	-0,00992	0,01111	-0,02103
9P	1,20271	1,17768	1,18521	0,02503	0,0175	0,07530
10O	-0,53746	-0,53025	-0,55852	-0,00722	0,02106	-0,02827
11O	-0,58697	-0,56144	-0,60423	-0,02553	0,01726	-0,0428
12O	-0,5552	-0,54492	-0,53941	-0,01028	0,0158	-0,02608
13C	0,28138	0,2795	0,21566	-0,00188	0,06572	0,03192
14C	-0,09122	-0,09027	-0,09262	9,53E-04	0,0014	0,00118
15C	-0,05735	-0,05122	-0,143	0,00613	0,08565	0,04589
16C	-0,10159	-0,0966	-0,12529	0,00499	0,0237	0,01435
17C	0,10721	0,11599	0,08487	0,00878	0,02234	0,01556
18C	0,05142	0,02667	0,06415	-0,02476	-0,01273	-0,01874
19H	-0,33332	-0,34096	-0,332	-0,00764	-0,00132	-0,00448
20H	0,04318	0,02325	0,06066	-0,01993	-0,01748	-0,0187
21H	-0,33199	-0,33577	-0,32598	-0,00378	-0,00601	-0,00489
22H	0,07982	0,14797	0,07724	0,06815	0,00258	0,03537
23H	0,07983	0,15071	0,07249	0,07088	0,00735	0,03911
24H	0,07857	0,15063	0,05081	0,07206	0,02776	0,04991
25H	0,08121	0,1531	0,05139	0,07189	0,02982	0,05085
26H	0,07537	0,15552	0,04085	0,08015	0,03452	0,05734
27H	0,2803	0,32815	0,27554	0,04784	0,00476	0,0263
28H	0,13511	0,18792	0,10539	0,05281	0,02972	0,04126
29H	0,10599	0,12824	0,00524	0,02225	0,10075	0,0615
30H	0,1042	0,13708	-0,00121	0,03288	0,10541	0,06914
31H	0,0981	0,13467	-0,0015	0,03657	0,0996	0,06808

32H	0,10431	0,13611	0,01182	0,0318	0,0925	0,06215
33C	0,09942	0,1337	0,09478	0,03429	0,00464	0,01946
34H	0,12785	0,15339	0,10235	0,02554	0,0255	0,02552
35H	0,10904	0,13956	0,08065	0,03052	0,02839	0,02946
36H	0,13244	0,12918	0,11091	-0,00326	0,02152	0,00913
37C	0,11757	0,13432	0,12938	0,01676	-0,01182	0,00247
38H	0,12926	0,12171	0,1101	-0,00756	0,01916	0,0058
39H	0,1391	0,15187	0,12501	0,01276	0,0141	0,01343
40H	0,12206	0,13276	0,10996	0,0107	0,0121	0,0114
41N	0,11669	0,1328	0,10166	-0,01611	0,01503	-0,03114
42C	0,111	0,13786	0,08447	0,02686	0,02653	0,02669
43H	-0,50143	-0,52779	-0,60382	-0,02637	0,1024	0,03802

Tableau IV.10. Les fonctions condensées de Fukui de 3-DPAPMP calculé par la méthode DFT au niveau B3LYP/6-31 G (d,p)

Atome	qk(N)	qk(N+1)	qk(N-1)	fk+	fk-	f Δ f(r)
1C	0,32951	0,35591	0,32153	0,0264	0,00798	0,01842
2C	-0,10929	-0,058	-0,12708	0,05129	0,01779	0,0335
3C	-0,13143	-0,08646	-0,13073	0,04497	-0,0007	0,04567
4C	-0,0958	-0,08514	-0,09997	0,01066	0,00417	0,00649
5C	-0,0893	-0,07876	-0,09297	0,01054	0,00367	0,00687
6C	-0,0928	-0,04676	-0,10605	0,04604	0,01325	0,03279
7N	-0,61134	-0,58386	-0,51098	0,02748	0,10036	-0,07288
8C	-0,22961	-0,27951	-0,22225	-0,0499	-0,00736	-0,04254
9P	1,2109500	1,2187420	1,1944046	0,007792	0,0165454	0,0121687
10O	-0,59494	-0,59656	-0,5951	-0,00162	0,00016	-0,00178
11O	-0,56822	-0,55152	-0,59057	0,0167	0,02235	-0,00565
12O	-0,52612	-0,54031	-0,53732	-0,01419	0,0112	-0,02539
13C	0,12688	0,10562	0,04801	-0,02126	0,07887	-0,10013
14C	-0,0732	-0,07268	-0,20501	0,00052	0,13181	-0,13129
15C	-0,10139	-0,1003	-0,08174	0,00109	-0,01965	0,02074
16C	0,09721	0,10671	0,02082	0,0095	0,07639	-0,06689
17C	0,03751	0,0133	0,04884	-0,02421	-0,01133	-0,01288
18C	0,0363	0,02328	0,06805	-0,01302	-0,03175	0,01873
19H	0,06984	0,1396	0,09136	0,06976	-0,02152	0,09128
20H	0,07649	0,15663	0,06051	0,08014	0,01598	0,06416
21H	0,08321	0,15651	0,05042	0,0733	0,03279	0,04051
22H	0,08276	0,15746	0,04975	0,0747	0,03301	0,04169
23H	0,07788	0,16065	0,03992	0,08277	0,03796	0,04481
24H	0,2724	0,33501	0,25631	0,06261	0,01609	0,04652
25H	0,13471	0,17395	0,11429	0,03924	0,02042	0,01882
26H	0,12232	0,13542	0,05623	0,0131	0,06609	-0,05299
27H	0,09833	0,13239	0,00977	0,03406	0,08856	-0,0545

28H	0,10175	0,13998	0,00736	0,03823	0,09439	-0,05616
29H	0,10897	0,13222	0,13074	0,02325	-0,02177	0,04502
30H	0,12604	0,13083	0,08701	0,00479	0,03903	-0,03424
31H	0,13962	0,15364	0,12662	0,01402	0,013	0,00102
32H	0,11351	0,13627	0,085	0,02276	0,02851	-0,00575
33N	-0,43509	-0,41188	-0,53757	0,02321	0,10248	-0,07927
34C	0,05201	0,05456	0,04827	0,00255	0,00374	-0,00119
35H	0,08909	0,11009	0,01479	0,021	0,0743	-0,0533
36C	-0,33323	-0,33424	-0,33051	-0,00101	-0,00272	0,00171
37H	0,11022	0,1352	0,08701	0,02498	0,02321	0,00177
38H	0,12858	0,13843	0,09977	0,00985	0,02881	-0,01896
39H	0,13228	0,14305	0,12782	0,01077	0,00446	0,00631
40C	-0,32998	-0,33714	-0,33429	-0,00716	0,00431	-0,01147
41H	0,13679	0,1308	0,13195	-0,00599	0,00484	-0,01083
42H	0,10843	0,14121	0,08305	0,03278	0,02538	0,0074
43H	0,11816	0,13451	0,10211	0,01635	0,01605	0,0003

Tableau IV.11. Les fonctions condensées de Fukui de 4-DPAPMP calculé par la méthode DFT au niveau B3LYP/6-31 G (d,p)

Atome	qk(N)	qk(N+1)	qk(N-1)	fk+	fk-	$\Delta f(r)$
1C	0,32693	0,35382	0,38412	0,02689	-0,05719	0,08408
2C	-0,11272	-0,05622	-0,12939	0,0565	0,01667	0,03983
3C	-0,13867	-0,08599	-0,12378	0,05268	-0,01489	0,06757
4C	-0,09593	-0,08617	-0,09682	0,00976	0,00089	0,00887
5C	-0,0911	-0,07875	-0,09721	0,01235	0,00611	0,00624
6C	-0,09383	-0,04526	-0,10854	0,04857	0,01471	0,03386
7N	-0,61064	-0,68046	-0,58931	-0,06982	-0,02133	-0,04849
8C	-0,1824	-0,25764	-0,24327	-0,07524	0,06087	-0,13611
9P	1.1857100	1.1934130	1.2107310	0,007703	0,025021	0,032724
10O	-0,55293	-0,5728	-0,59428	-0,01987	0,04135	-0,06122
11O	-0,57663	-0,58016	-0,58606	-0,00353	0,00943	-0,01296
12O	-0,54679	-0,58658	-0,53825	-0,03979	-0,00854	-0,03125
13C	0,1073	0,12361	0,04074	0,01631	0,06656	-0,05025
14C	-0,1398	-0,11352	-0,13922	0,02628	-0,00058	0,02686
15C	0,08464	0,09697	0,0626	0,01233	0,02204	-0,00971
16C	0,02964	0,01644	0,04917	-0,0132	-0,01953	0,00633
17C	0,0487	0,02301	0,06996	-0,02569	-0,02126	-0,00443
18H	0,07784	0,14335	0,08555	0,06551	-0,00771	0,07322
19H	0,0825	0,16001	0,05634	0,07751	0,02616	0,05135
20H	0,08406	0,15674	0,04508	0,07268	0,03898	0,0337
21H	0,086	0,15881	0,04568	0,07281	0,04032	0,03249
22H	0,08028	0,16189	0,03564	0,08161	0,04464	0,03697

23H	0,27105	0,34357	0,24446	0,07252	0,02659	0,04593
24H	0,15005	0,18362	0,1087	0,03357	0,04135	-0,00778
25H	0,1184	0,11572	0,0208	-0,00268	0,0976	-0,10028
26H	0,09954	0,13574	0,01755	0,0362	0,08199	-0,04579
27H	0,10833	0,13708	0,13324	0,02875	-0,02491	0,05366
28H	0,12601	0,12853	0,08803	0,00252	0,03798	-0,03546
29H	0,13663	0,15622	0,12722	0,01959	0,00941	0,01018
30H	0,11115	0,13555	0,08431	0,0244	0,02684	-0,00244
31C	-0,3312	-0,33343	-0,33118	-0,00223	-2E-05	-0,00221
32H	0,11193	0,13507	0,08654	0,02314	0,02539	-0,00225
33H	0,12896	0,13651	0,10126	0,00755	0,0277	-0,02015
34H	0,12882	0,14433	0,12749	0,01551	0,00133	0,01418
35C	-0,33903	-0,33753	-0,33447	0,0015	-0,00456	0,00606
36H	0,14183	0,13314	0,13466	-0,00869	0,00717	-0,01586
37H	0,10858	0,14196	0,08237	0,03338	0,02621	0,00717
38H	0,1165	0,1343	0,10192	0,0178	0,01458	0,00322
39C	0,08936	0,10144	0,04635	0,01208	0,04301	-0,03093
40H	0,09914	0,13428	0,02154	0,03514	0,0776	-0,04246
41N	-0,42915	-0,40365	-0,52955	0,0255	0,1004	-0,0749
42C	-0,10794	-0,14682	-0,14637	-0,03888	0,03843	-0,07731
43H	0,10888	0,11171	0,06679	0,00283	0,04209	-0,03926

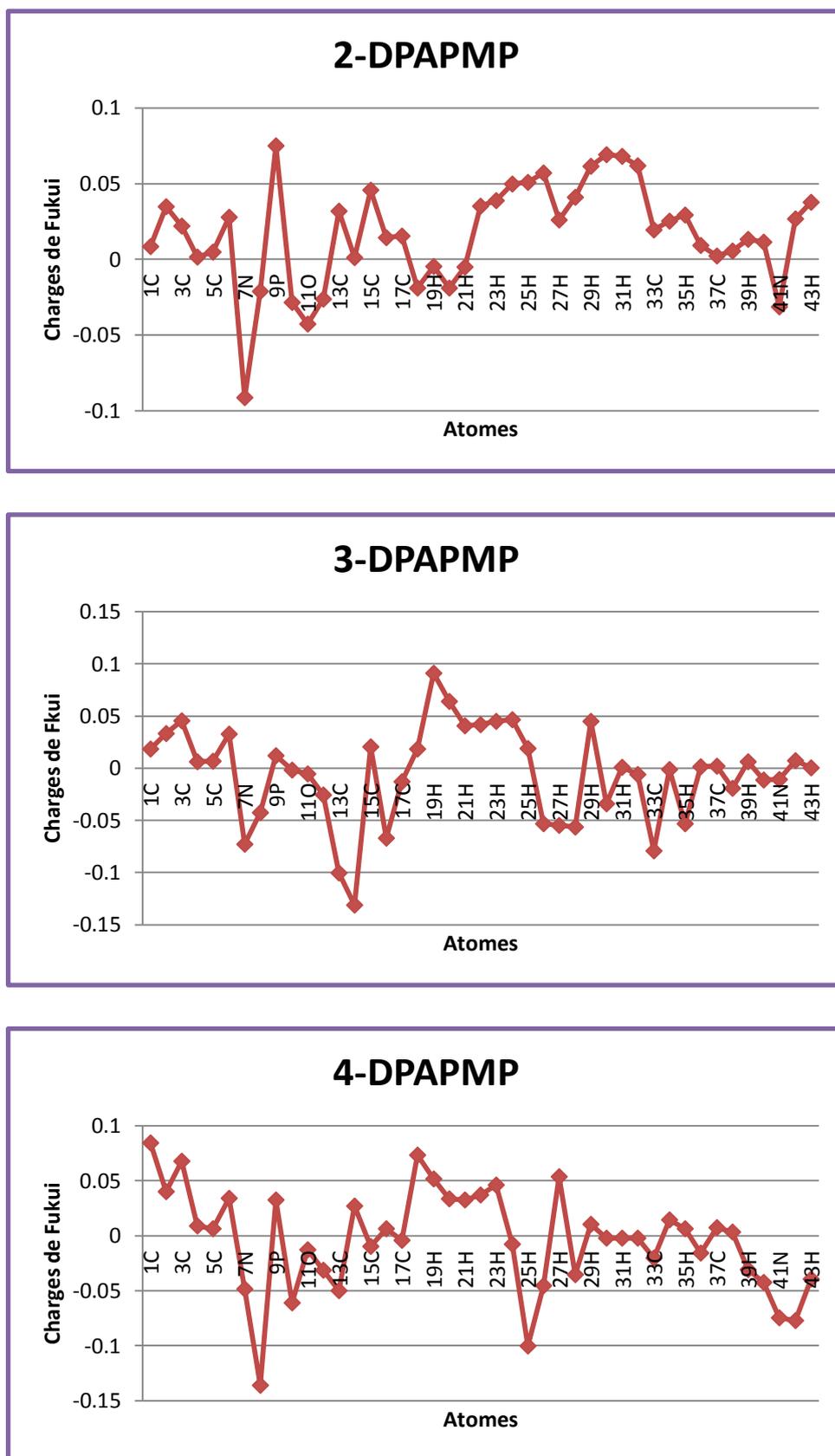


Figure IV.16. Distribution des charges atomiques de Fukui pour 2-DPAPMP, 3-DPAPMP et 4-DPAPMP

IV.4. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons étudié l'effet inhibiteur des α -aminophosphonates synthétisés, vis-à-vis de l'acier XC48 en milieu acide sulfurique 0.5mol.L^{-1} à température ambiante en utilisant les méthodes expérimental (gravimétrie, courbes de polarisation et spectroscopie d'impédance).

Les trois composés se sont avérés être des inhibiteurs efficaces et les efficacités d'inhibition calculées à partir de la perte de poids, des courbes de polarisation et des mesures d'impédance sont en bon accord. L'efficacité d'inhibition augmente avec l'augmentation de la concentration et suit l'ordre: $\text{EI \% (4-DPAPMP)} > \text{EI \% (2-DPAPMP)} > \text{EI \% (3-DPAPMP)}$.

Les observations de la surface métallique par la AFM permettent d'attribuer la protection de l'acier à la formation d'un dépôt adhérent qui limite la corrosion.

Les α -aminophosphonates agissent par adsorption à la surface de l'acier XC48 selon l'isotherme de Langmuir.

Les α -aminophosphonates en position 2, 3 et 4 pyridine sont d'excellents inhibiteurs pour l'acier XC48 en milieu acide H_2SO_4 à une concentration de 10^{-3}mol.L^{-1} .

Les études de la chimie quantique complètent l'ordre observé expérimentalement de l'efficacité d'inhibition.

Références

- [1] M. El Achouri, S. Kertit, H.Gouttaya, B. Nciri, Y. Bensouda, L. Perez, M. Infante, K. Elkacemi, *Prog. Org. Coat.* 43 (2001) 267–273.
- [2] M. Motamedi, A. Tehrani-Bagha, M. Mahdavian, *Corros. Sci.* 70 (2013) 46–54
- [3] N. K. M. Kamal, A. H. Fadzil, K. Kassim, S. H. Rashid, and M. S. Mastuli, "Synthesis, characterization and corrosion inhibition studies of o,m,p-decanoyl thiourea derivatives on mild steel in 0.1 M H_2SO_4 solutions," *Malaysian Journal of Analytical Sciences*, vol. 18, no. 1, pp. 21–27, 2014.
- [4] K. F. Khaled, "Electrochemical investigation and modeling of corrosion inhibition of aluminum in molar nitric acid using some sulphur-containing amines," *Corrosion Science*, vol. 52, no. 9, pp. 2905–2916, 2010.
- [5] M. Tourabi, K. Nohair, A. Nyassi, B. Hammouti, C. Jama, and F. Bentiss, Thermodynamic characterization of metal dissolution and inhibitor adsorption processes in mild steel/3,5-bis(3,4-dimethoxyphenyl)-4-amino-1,2,4-triazole/hydrochloric acid system," *Journal of Materials and Environmental Science*, vol. 5, no. 4, pp. 1133–1143, 2014.
- [6] J. E. Meany and B. J. Nist, "The Reversible Hydration of 2- and," vol. 7, no. 13, pp. 4509–4513, 1967.
- [7] A. Chetouani, Hammouti, K. Medjahed, and A. Mansri, "Impedance spectroscopic study of

- corrosion inhibition of pure iron by poly (4-vinylpyridine isopentyl bromide) in molar H₂SO₄,” *Der Pharma Chemica*, vol. 3, no. 6, pp. 307–316, 2011.
- [8] R. Laamari, J. Benzakour, F. Berrekhis, A. Abouelfida, A. Derja, and D. Villemin, “Corrosion inhibition of carbon steel in hydrochloric acid 0.5M by hexa methylene diamine tetramethylphosphonic acid,” *Arabian Journal of Chemistry*, vol. 4, no. 3, pp. 271–277, 2011.
- [9] W. J. Lorenz and F. Mansfeld, “Interface and interphase corrosion inhibition,” *Electrochimica Acta*, vol. 31, no. 4, pp. 467–476, 1986.
- [10] F. Mansfeld, “Recording and Analysis of AC Impedance Data for Corrosion Studies,” *Corrosion*, vol. 37, no. 5, pp. 301–307, 1981.
- [11] K. Benbouguerra, S. Chafaa, N. Chafai, M. Mehri, O. Moumeni, and 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,” *Journal of Molecular Structure*, vol. 1157, no. 2018, pp. 165–176, 2018.
- [12] N. Chafai, S. Chafaa, K. Benbouguerra, D. Daoud, A. Hellal, and 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,” *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, vol. 70, pp. 331–344, 2017.
- [13] Bouklah, O. Krim, M. Messali, B. Hammouti, A. Elidrissi, and I. Warad, “A pyrrolidine phosphonate derivative as corrosion inhibitor for steel in H₂SO₄ solution,” *Der Pharma Chemica*, vol. 3, no. 5, pp. 283–293, 2011.
- [14] B. V. Savithri and S. M. Mayanna, “Tetrabutyl ammonium iodide, cetyl pyridinium bromide and cetyl trimethyl ammonium bromide as corrosion inhibitors for mild steel in sulphuric acid,” *Indian Journal of Chemical Technology*, vol. 3, no. 5, pp. 256–258, 1996.
- [15] F. Bentiss, M. Lebrini, and M. Lagrenée, “Thermodynamic characterization of metal dissolution and inhibitor adsorption processes in mild steel/2,5-bis(n-thienyl)-1,3,4-thiadiazoles/ hydrochloric acid system,” *Corrosion Science*, vol. 47, no. 12, pp. 2915–2931, 2005.
- [16] R. Fuchs-Godec and V. Doleček, “A effect of sodium dodecylsulfate on the corrosion of copper in sulphuric acid media,” *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, vol. 244, no. 1–3, pp. 73–76, 2004.
- [17] P. P. Kumari, S. A. Rao, and P. Shetty, “Corrosion Inhibition of Mild Steel in 2M HCl by a Schiff Base Derivative,” *Procedia Materials Science*, vol. 5, pp. 499–507, 2014.
- [18] M. A. Chidiebere, E. E. Oguzie, L. Liu, Y. Li, and F. Wang, “Ascorbic acid as corrosion inhibitor for Q235 mild steel in acidic environments,” *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, vol. 26, pp. 182–192, 2015.
- [19] C. B. Verma *et al.*, “Aryl sulfonamidomethylphosphonates as new class of green corrosion inhibitors for mild steel in 1 M HCl: Electrochemical, surface and quantum chemical

- investigation,” *Journal of Molecular Liquids*, vol. 209, pp. 306–319, 2015.
- [20] J. R. Cheeseman *et al.*, “A comparison of models for calculating nuclear magnetic resonance shielding tensors A comparison of models for calculating nuclear magnetic resonance shielding tensors,” vol. 5497, 1996.
- [21] M. Calvh, A. D. Pino, and J. D. Joannopoulos, “Theory of adsorption of atoms and molecules on,” vol. 314, pp. 57–70, 1994.
- [22] Tao, Z.; Zhang, S.; Li, W.; Hou, B. Adsorption and Corrosion inhibition behaviour of mild steel by one derivative of benzoic–triazole in acidic solution. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2010**, *49*, 2593-2599.
- [23] Emregul, K.C.; Hayvali, M. Studies on the effect of a newly synthesized Schiff base compound from phenazone and vanillin on the corrosion of steel in 2 M HCl. *Corros. Sci.* **2006**, *48*, 797-812.
- [24] Rodriguez-Valdez, L.M.; Villamisar, W.; Casales, M.; Gonzalez-Rodriguez, J.G.; Martinez-Villafane, A.; Martinez, L.; Glossman-Mitnik, D. Computational simulations of the molecular structure and corrosion properties of amidoethyl, aminoethyl and hydroxyethyl imidazolines. *Corros. Sci.* **2006**, *48*, 4053-4064.
- [25] Khaled, K.F.; Babić-Samardžija K.; Hackerman, N. Theoretical study of the structural effects of polymethylene amines on corrosion inhibition of iron in acid solutions. *Electrochim. Acta* **2005**, *50*, 2515-2520.
- [26] R. S. Mulliken, “Electronic Population Analysis on LCAOMO Molecular Wave Functions. II. Overlap Populations, Bond Orders, and Covalent Bond Energies,” vol. 1841, 1955.
- [27] R. S. Mulliken, “Electronic Population Analysis on LCAOMO Molecular Wave Functions. I,” vol. 1833, 1955.
- [28] L. M. Rodríguez-valdez, A. Martínez-villafane, D. Glossman-mitnik, D. Glossman-mitnik, and L. Mari, “Computational Simulation of the Molecular Structure and Properties of Heterocyclic Organic Compounds with Possible ... and properties of heterocyclic organic compounds,” no. January, pp. 64–70, 2005.
- [29] O. Kikuchi, “Systematic QSAR Procedures with Quantum Chemical Descriptors,” *Quant. Struct.-Act. Relat.* **6**(1987)179- 184.
- [30] K. Benhamed, L. Boukli-hacene, and Y. Harek, “Crystal Structure and DFT Calculation Studies of Ni (II) Cinnamaldehyde Thiosemicarbazone Complex,” vol. 4, no. 5, pp. 209–218, 2015.
- [31] N. Eddy, O. Ebenso, E. E. Quantum chemical studies on the inhibition potentials of some penicillin compounds for the corrosion of mild steel in 0.1 M HCl. *J. Mol. Model.* **2010**, doi:10.1007/S00894-0090635-6.
- [32] 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)

80e87

- [33] 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.
- [34] D. Zhang, L. Gao, and G. Zhou, “Inhibition of copper corrosion in aerated hydrochloric acid solution by heterocyclic compounds containing a mercapto group,” vol. 46, pp. 3031–3040, 2004.
- [35] Y. Feng and S. Chen, “adlayers in 0 . 5 M H 2 SO 4 solutions,” vol. 602, pp. 115–122, 2007.
- [36] R. M. Issa, M. K. Awad, and F. M. Atlam, “Applied Surface Science Quantum chemical studies on the inhibition of corrosion of copper surface by substituted uracils,” vol. 255, pp. 2433–2441, 2008.
- [37] Ebenso, E.E.; Arslan, T.; Kandemirli, F.; Caner, N.; Love, I. Quantum chemical studies of some rhodanine azosulpha drugs as corrosion inhibitors for mild steel in acidic medium. *Int. J. Quantum Chem.* **2010**, *110*, 1003-1018.
- [38] Arslan, T.; Kandemirli, F.; Ebenso, E.E.; Love, I.; Alemu, H. Quantum chemical studies on the corrosion inhibition of some sulphonamides on mild steel in acidic medium. *Corros. Sci.* **2009**, *51*, 35-47.
- [39] O. Senhaji, R. Taouil, M. K. Skalli, M. Bouachrine, B. Hammouti, and M. Hamidi, “Experimental and Theoretical Study for Corrosion Inhibition in Normal Hydrochloric Acid Solution by Some New Phophonated Compounds,” vol. 6, pp. 6290–6299, 2011.
- [40] K. Ramya, K. K. Anupama, K. M. Shainy, and A. Joseph, “Corrosion protection of mild steel in hydrochloric acid solution through the synergistic of alkylbenzimidazoles and semicarbazide pair – Electroanalytical and computational studies,” *Egyptian Journal of Petroleum*, 2016.
- [41] R. Mathammal, N. R. Monisha, S. Yaraswini, and V. Krishnakumar, “Spectrochimica Acta Part A : Molecular and Biomolecular Spectroscopy Molecular structure , vibrational analysis (FT-IR , FT-Raman), NMR , UV , NBO and HOMO – LUMO analysis of N , N-Diphenyl Formamide based on DFT calculations,” *SPECTROCHIMICA ACTA PART A: MOLECULAR AND BIOMOLECULAR SPECTROSCOPY*, vol. 139, pp. 521–532, 2015.
- [42] G. Gece, The use of quantum chemical methods in corrosion inhibitor studies. *Corros. Sci.* 2008, *50*, 2981-2992.
- [43] U. S. Patent and R. G. Pearson, “O f t h e american chemical society,” vol. 265, no. 3, 1963.
- [44] J. Li, X. Tao, and Z. Zhang, “Phosphorus , Sulfur , and Silicon and the Related Elements An Effective Bismuth Synthesis of 1 , 8-Dioxo- Octahydroxanthenes,” no. September 2014, pp. 37–41.
- [45] A. Zarrouk *et al.*, “Theoretical approach to the corrosion inhibition efficiency of some quinoxaline derivatives of steel in acid media using the DFT method,” 2012.
- [46] M. Arivazhagan and V. P. Subhasini, “Spectrochimica Acta Part A: Molecular and

- Biomolecular Spectroscopy Quantum chemical studies on structure of 2-amino-5-nitropyrimidine,” *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, vol. 91, pp. 402–410, 2012.
- [47] 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.
- [48] 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.
- [49] R. G. Parr, C. Hill, and N. Carolina, “Electrophilicity Index,” no. 10, pp. 1922–1924, 1999.
- [50] S.K. Saha, P. Ghosh, A. Hens, N.C. Murmu, P. Banerjee, Density functional theory and molecular dynamics simulation study on corrosion inhibition performance of mild steel by mercapto-quinoline Schiff base corrosion inhibitor, *Phys. E: Low Dimens. Syst. Nanostruct.* 66 (2015) 332–341.
- [51] Lukovits I, Kálmán E, Zucchi F. Corrosion Inhibitors—Correlation between Electronic Structure and Efficiency. *Corrosion*. 2001;57:3–8.
- [52] V. Kavitha and N. Gunavathy, “Asian Journal of Multidisciplinary Studies,” vol. 2, no. 8, pp. 125–131, 2014.
- [53] V. S. Sastri and J. R. Perumareddi, “Molecular Orbital Theoretical Studies of Some Organic Corrosion Inhibitors,” vol. 53, no. 8, pp. 617–622, 1997.
- [54] A. K. Satpati and A. V. R. Reddy, “Electrochemical Study on Corrosion Inhibition of Copper in Hydrochloric Acid Medium and the Rotating Ring-Disc Voltammetry for Studying the Dissolution,” vol. 2011, 2011.
- [55] Fuentealba, P.; Perez, P.; Contreras, R. On the condensed Fukui functions. *J. Chem. Phys.* 2000, 113, 2544-2551
- [56] A. Liu *et al.*, “RSC Advances Theoretical and experimental studies of the corrosion inhibition effect of nitrotetrazolium blue,” *RSC Advances*, vol. 4, pp. 40606–40616, 2014.
- [57] H. Jafari, I. Danaee, H. Eskandari, and M. Rashvandavei, “Combined Computational and Experimental Study on the Adsorption and Inhibition Effects of N 2 O 2 Schiff Base on the Corrosion of API 5L Grade B Steel in 1 mol / L HCl,” *Journal of Materials Science & Technology*, vol. 30, no. 3, pp. 239–252, 2014.
- [58] A. Ghames, T. Douadi, S. Issaadi, L. Sibous, and K. I. Alaoui, “Theoretical and Experimental Studies of Adsorption Characteristics of Newly Synthesized Schiff Bases and their Evaluation as Corrosion Inhibitors for Mild Steel in 1 M HCl,” vol. 12, pp. 4867–4897, 2017.
- [59] Errol G. Lewars Computational Chemistry, Introduction to the Theory and Applications of Molecular and Quantum Mechanics, Third Edition 2016, DOI 10.1007/978-3-319-30916-3.

***CONCLUSION
GÉNÉRALE ET
PERSPECTIVES***

L'ensemble des travaux présentés dans cette thèse s'articule autour de deux étapes consécutives:

La première étape décrit l'étude de l'efficacité inhibitrice d'une molécule synthétisée par Vogt, à savoir l'acide hydroxyphenyl phosphonique (**DPA**) vis-à-vis de deux aciers l'acier inoxydable (N304) et l'acier au carbone (XC48) dans le milieu corrosif d'acide sulfurique 0.5 mol.L⁻¹ en utilisant les courbes de polarisation, la spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) et la microscopie électronique à balayage (MEB). L'influence de la concentration et du temps d'immersion ont été examinés ainsi que le mode d'adsorption de cet inhibiteur. La géométrie de cet inhibiteur a été entièrement optimisée en utilisant la méthode DFT (Density Functional Theory) et quelques indices chimiques quantiques ont été calculés.

La deuxième étape consiste en la préparation et la caractérisation de trois composés α -aminophosphonates pyridine à savoir le Diethyl [(phenylamino) (pyridin-2-yl) methyl] phosphonate (**2-DPAPMP**), Diethyl [(phenylamino) (pyridin-3-yl) methyl] phosphonate (**3-DPAPMP**) et le Diethyl [(phenylamino)(pyridin-4-yl) methyl] phosphonate (**4-DPAPMP**). L'étude de l'inhibition de la corrosion de l'acier XC48 par ces composés synthétisés a été évaluée en milieux agressifs d'acide sulfurique 0.5 mol.L⁻¹ en utilisant différentes techniques : la gravimétrie, les courbes de polarisation, la spectroscopie d'impédance électrochimique et le traitement de la surface par microscopie à force atomique. La géométrie des inhibiteurs a été optimisée en utilisant la méthode DFT et quelques indices chimiques quantiques ont été calculés afin de déterminer la relation entre la structure moléculaire de ces composés et leurs efficacités inhibitrices EI (%).

1. Résumé des Résultats

Partie I

L'étude du pouvoir inhibiteur de l'acide hydroxyphenyl phosphonique (**DPA**) vis-à-vis de l'acier N304 et de l'acier XC48 en milieu corrosif d'acide sulfurique 0.5 mol.L⁻¹ a été très satisfaisante et le DPA s'est avéré être un inhibiteur efficace pour la corrosion des deux aciers le N304 et le XC48.

La détermination de l'efficacité inhibitrice pour les deux aciers N304 et XC48, par les courbes de polarisation et par la spectroscopie d'impédance électrochimique, a permis de montrer que l'inhibiteur de la corrosion le plus efficace est l'acier N304, pour une concentration de 10⁻³ mol.L⁻¹ elle atteint 90.79 % et 73.74% N304 et XC48, respectivement.

L'étude par polarisation a révélé que le composé étudié agit comme un inhibiteur de type mixte. L'adsorption de DAP sur la surface de N304 et XC48 obéit à l'isotherme de Langmuir.

L'énergie libre $\Delta G^{\circ}_{\text{ads}}$ est autour de -39 et -34 kJ/mol pour l'acier N304 et l'acier XC48, respectivement. En plus, les valeurs négatives de $\Delta G^{\circ}_{\text{ads}}$ indique que l'inhibiteur est fortement adsorbé sur la surface des deux aciers est favorablement disposé vers un mécanisme de chemisorption.

Les résultats obtenus des calculs théoriques par la méthode DFT, ont montrés que l'efficacité inhibitrice de corrosion des aciers N304 et XC48 augmente avec des faibles valeurs de E_{LUMO} , ΔE_{gap} , ω , des grandes valeurs de E_{HOMO} , μ , χ , ΔN .

Les résultats de la fonction de Fukui indiquent que les sites préférés pour les attaques nucléophiles et électrophiles sont: l'azote, le phosphore et certains atomes de carbone.

Partie II

La deuxième partie a été consacré à la synthèse de trois composés organophosphorés d' α -aminophosphonates du type diéthyle phenylamino pyridine, le (2-DPAPMP), le (3-DPAPMP) et le (4-DPAPMP), par une réaction à trois composants avec des rendements de synthèse satisfaisant.

Les structures des composés synthétisés ont été prouvées en utilisant la spectroscopie IR, UV-Vis, RMN ^1H , RMN ^{13}C et RMN ^{31}P .

L'étude de l'efficacité inhibitrice de la corrosion de l'acier au carbone XC48 en milieu H_2SO_4 0.5M en présence des composés synthétisés a montré que ces composés sont d'excellents inhibiteurs pour l'acier XC48 en milieu H_2SO_4 .

Les résultats obtenus a partir de l'étude gravimétrique ont révélés un taux d'inhibition assez important pour les trois α -aminophosphonates testés avec l'ordre de décroissant suivant: 4-DPAPMP > 2-DPAPMP > 3-DPAPMP avec les pourcentages 97.75%, 94.56% et 93.66%, respectivement pour une concentration optimale de 10^{-3} mol.L $^{-1}$

L'efficacité inhibitrice des inhibiteurs augmente avec la concentration des inhibiteurs et les résultats obtenus à partir des courbes de polarisation et les diagrammes de Nyquist confirment ceux obtenus par l'étude gravimétrique.

Les valeurs de $\Delta G^{\circ}_{\text{ads}}$ obtenues pour les α -aminophosphonates synthétisés suivent l'ordre: $\Delta G^{\circ}_{\text{ads}}$ (3-DPAPMP) < $\Delta G^{\circ}_{\text{ads}}$ (2-DPAPMP) < $\Delta G^{\circ}_{\text{ads}}$ (4-DPAPMP). En plus, les valeurs négatives de $\Delta G^{\circ}_{\text{ads}}$ révèlent que les inhibiteurs étudiés sont fortement adsorbés sur la surface de l'acier.

L'observation de la surface de l'acier a montré que l'inhibition est due à la formation d'un dépôt adhérent et stable qui limite la corrosion. L'adsorption de ces inhibiteurs sur la surface de l'acier en milieu acide suit l'isotherme de Langmuir.

Les résultats obtenus des calculs théoriques par la méthode DFT ont montré clairement qu'au cours de cette étude les résultats suivants peuvent être déduits:

Les énergies E_{HOMO} obtenus dans cette étude sont -5.461 eV, -5.572 eV et -5.389 eV pour le 2-DPAPMP, le 3-DPAPMP et le 4-DPAPMP, respectivement et les énergies E_{LUMO} obtenus sont -0.828 eV, -0.697 eV et -0.843 eV pour le 2-DPAPMP, le 3-DPAPMP et le 4-DPAPMP, respectivement. Un bon inhibiteur de la corrosion est souvent celui qui non seulement cède ses électrons, mais celui capable aussi d'accepter les électrons de la surface métallique ; et d'après les résultats obtenus, on constate que le 4-DPAPMP présente la valeur de E_{HOMO} la plus élevée et la valeur de E_{LUMO} la plus faible, ceci explique son efficacité élevée par rapport aux autres inhibiteurs.

L'écart d'énergie ΔE_{gap} suit l'ordre: ΔE_{gap} (4-DPAPMP) < ΔE_{gap} (2-DPAPMP) < ΔE_{gap} (3-DPAPMP), avec 4.546, 4.633, 4.875 eV, respectivement indiquant ainsi que le 4-DPAPMP possède la valeur la plus faible de ΔE_{gap} , ce qui facilite son adsorption à la surface du métal et par conséquent augmente son efficacité inhibitrice.

Les valeurs du moment dipolaire obtenues pour les inhibiteurs étudiés suivent l'ordre: $\mu_{(4\text{-DPAPMP})}$ (5.102) > $\mu_{(2\text{-DPAPMP})}$ (3.348) > $\mu_{(3\text{-DPAPMP})}$ (2.122), indiquant que l'inhibiteur avec la valeur du moment dipolaire plus élevé a la capacité de former de fortes interactions dipôle-dipôle avec la surface du métal, donc le (4-DPAPMP), et le (2-DPAPMP) ont les plus fortes interactions et donc leurs efficacité d'inhibition est plus importante que le (3-DPAPMP).

Les paramètres σ , χ , ω , η et ΔN obtenus pour les des α -aminophosphonates sont en très bon accord et confirment les résultats expérimentaux de l'étude du pouvoir inhibiteur de corrosion.

Les résultats de la fonction de Fukui indiquent que les sites préférés pour les attaques nucléophiles et électrophiles sont: l'azote, le phosphore et certains atomes de carbone pour les trois α -aminophosphonates synthétisés.

2. Recommandations pour des recherches futures

A partir des résultats obtenus un certain nombre de perspectives et de recommandations peuvent être envisagées:

Pour mieux mètre en valeurs les composés d'hydroxyphosphonates il faudrait faire la synthèse d'autres nouveaux dérivés et poursuivre leurs applications vis-à-vis de la corrosion d'autres métaux et dans d'autres milieux corrosifs.

Concernant les composés α -aminophosphonates synthétisés il est également intéressant de tester leurs activités biologiques, antioxydantes et antibactériennes.

Par ailleurs, l'utilisation d'autres moyens de calcul plus importants pour étudier d'une manière plus exhaustive ce type de molécules.

Corrosion inhibition of stainless steel N304 by dihydroxy benzyl phosphonic acid in 0.5 M H₂SO₄: Experimental and theoretical studies

R Kerkour*¹, S Chafaa¹, N Maouche², O Moumeni¹ & N Chafai¹

¹Laboratory of Electrochemistry of Molecular Materials and Complexes (LEMMC), University of Setif-1, DZ 190 00 Setif, Algeria

²Laboratoire d'Electrochimie et Matériaux (LEM), University of Setif-1, DZ-19000 Setif, Algeria
E-mail: labiba@univ-sétif.dz

Received 23 March 2016, accepted 10 October 2018

Dihydroxy benzyl phosphonic acid (DPA) has been studied as inhibitor against stainless steel N304 in 0.5 M sulfuric acid solution using the potentiodynamic polarization and electrochemical impedance spectroscopy (EIS) techniques. The inhibition efficiency was found to vary with the concentration of the inhibitor and elongating the immersion time. Electrochemical impedance spectroscopy (EIS) measurements confirmed the polarization data. The adsorption of (DPA) on the stainless steel N304 surface follow Langmuir adsorption isotherm. The results of quantum chemical calculations and experimental efficiencies of inhibitor were subjected to correlation analysis.

Keywords: Corrosion inhibition, Phosphonic acid, Electrochemical studies, Density functional theory, N304

The corrosion control by inhibitors is one of the most common, effective and economic methods to protect metals in acid media¹ most of well known acid corrosion inhibitors are organic compounds containing nitrogen, sulfur or oxygen atoms^{2,3}, that can be adsorbed on the metal surface. A large number of these compounds are toxic in nature this has led to development of non toxic or relatively less toxic. Among these compounds, Organophosphorus compounds attracted a lot of attention. These compounds represent a very important class of compounds having a great activity in several fields such as agriculture, medicine and chemical⁴. Among these, phosphonic acids attracted a lot of attention.

Phosphonic acids, which are originally introduced as scale inhibitors, in water treatment, were later proved to be good corrosion inhibitors also. Their impact on the environment was reported to be negligible at the concentration levels used for corrosion inhibition^{5,6}.

The objective of the present work is to investigate the inhibition effects of the (4-Dihydroxy Benzyl) Phosphonic Acid (DPA) on stainless steel N304 in 0.5 M sulfuric acid solution, using potentiodynamic polarization curves, electrochemical impedance spectroscopy (EIS) methods. Also, this study aims to use the Density Functional Theory method (DFT) to calculate the quantum chemical parameters in order to

interpretate and predicate of experimental and theoretical reactivity of the studied inhibitor.

Experimental Section

Specimen and solution preparation

As discussed above, the material used for corrosion testing was N304 austenitic stainless steel. It was applied as a disk with an exposed surface area of 0.2 cm², the chemical composition of the steel is given in Table 1. The specimen was polished in first with a series of emery papers from 400, 600, 1000 and finally 4000 grade and then degreased with methanol and finally washed thoroughly with distilled water.

All measurements were carried out in 0.5 M H₂SO₄ (98% H₂SO₄ Sigma-Aldrich) solution in the absence and presence of various concentrations of inhibitor for all studies at room temperature. The inhibitor concentration range was from 1.10⁻⁶ to 1.10⁻³ M in H₂SO₄ solution, at 25°C. The molecular structure of dihydroxy benzyl phosphonic acid is given in Fig. 1.

Electrochemical measurement

The Electrochemical Measurement techniques, namely DC-Tafel slope and AC-Electrochemical impedance Spectroscopy (EIS), were used to study the corrosion behavior. All experiments were performed using a PGZ 301 Volta lab 40 system. The working electrode was first immersed into the test

solution for 30 min to establish a steady state open circuit potential. Polarization curves were obtained by changing the electrode potential automatically from -800 to -200 mV with a scan rate of 0.5mV/s. The electrochemical impedance spectroscopy (EIS) measurements are carried at open circuit potential in a frequency range from 100 KHz to 10 MHz with amplitude of 10mV. Experiments are repeated three times to ensure the reproducibility. Cyclic voltammetry was carried out for metal electrode and inhibitor covered electrode in the test solution. The working electrode was scanned from negative to positive values in the potential range of 0.85 V/SCE to 1.6 V/SCE at a scan rate of 25 mV/ s.

Theoretical studies

Quantum chemical calculation were performed with total geometry optimizations applying Gaussian 09 program parcel the results were visualized by means of Gauss View 5.0.8 computer software with the RB3LYP /6-31G (d,p) by DFT method¹⁵. Theoretical parameters such, the energies of the highest occupied and lowest unoccupied molecular orbital (E_{HOMO} and E_{LUMO}), energy gap ΔE_{gap} ($E_{LUMO} - E_{HOMO}$) and the dipole moment (μ) were determined.

Results and Discussion

Cyclic voltammetric study

Figure 2 shows the cyclic voltammogram of stainless steel in H_2SO_4 0.5M with 1×10^{-3} M of DPA solution, at 25°C. The cyclic voltammograms shows an anodic peak at 0.01V attributed to oxidation of the metal⁷. The cyclic voltammograms of stainless steel in H_2SO_4 0.5M with 1×10^{-3} M of DPA do not show any oxidation or reduction, this suggests that DPA contributes to the protection of the metal corrosion.

Table1 — Chemical composition of stainless steel N304.

Element	C	Mn	Si	Ni	P	S
Wt(%)	0.08	2.00	0.75	18.00	0.045	0.30

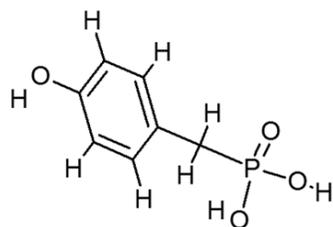


Fig. 1 — Molecular structure of dihydroxy benzyl phosphonic acid (DPA)

Potendynamic polarization curves

Influence of the inhibitor concentration

Figure 3 shows the influence of DPA concentration on the anodic and cathodic potentiodynamic curves of stainless steel electrode in 0.5M H_2SO_4 solution containing different concentrations of DPA at 25°C.

Electrochemical parameters such corrosion densities (i_{corr}), corrosion potential (E_{corr}), the cathodic Tafel slope (β_c), the anodic Tafel slope (β_a) and the corrosion rate (τ) are collected in Table 2. The inhibition efficiency was evaluated from the measured i_{corr} values using the relationship⁸.

$$E(\%) = \frac{(i_{corr}^0 - i_{corr})}{i_{corr}} \times 100 \quad \dots (1)$$

where i_{corr}^0 and i_{corr} are the corrosion current densities values without and with inhibitor, respectively.

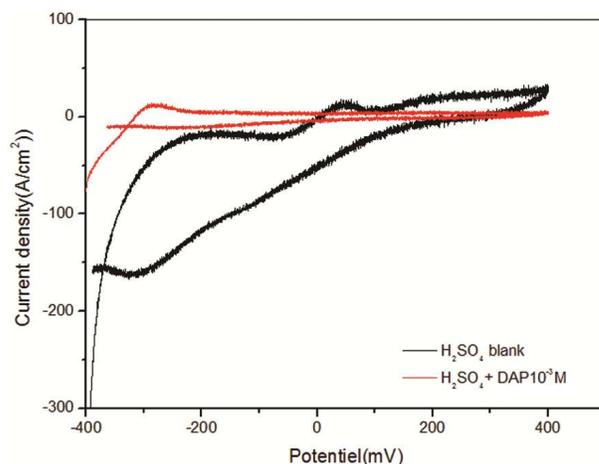


Fig. 2 — Cyclic voltammogram for stainless steel in H_2SO_4 0.5 M with 1.10^{-3} M of DPA.

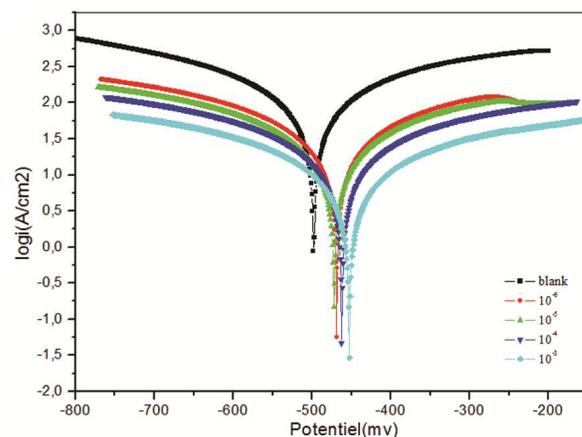


Fig. 3 — Tafel polarization curves for stainless steel in 0.5 M H_2SO_4 at various concentrations of DPA.

Table 2 — Polarization parameters and corresponding efficiency for the stainless steel in 0.5 M H₂SO₄ at various concentrations of DPA

Concentration (M)	E _{corr} (mv)	I _{corr} (μA/cm ²)	β _a (mv)	- β _c (mv)	R _p (Ω.cm ²)	τ (μm/Y)	IE%(I _{corr})
Blank	-497.6	33.175	94.1	92.7	0.44	388.0	-
10 ⁻⁶	-468.3	10.288	96.6	100.9	1.53	120.3	68.98
10 ⁻⁵	-471.6	7.725	89.8	94.0	1.92	90.35	76.71
10 ⁻⁴	-462.1	4.200	68.6	72.0	2.72	49.12	87.33
10 ⁻³	-452.7	3.055	62.4	69.1	4.93	35.73	90.79

Inspection of polarization curves and electrochemical parameters reveals that the corrosion rate decrease in the presence of DPA in acidic media. On the other hand, a compound is usually classified as an anodic or a cathodic type when the change in E_{corr} value is < 85 mV⁹, after the addition of DPA, suggesting that the inhibitor acted as mixed type inhibitor. The corrosion rate of stainless steel reduced in the maximum value is obtained for 1×10⁻³ DPA is 90.97% at 25°C.

Figure 4 show the corrosion current density (I_{corr}) values of steel with different concentrations of the investigated inhibitor in 0.5 M H₂SO₄ solution.

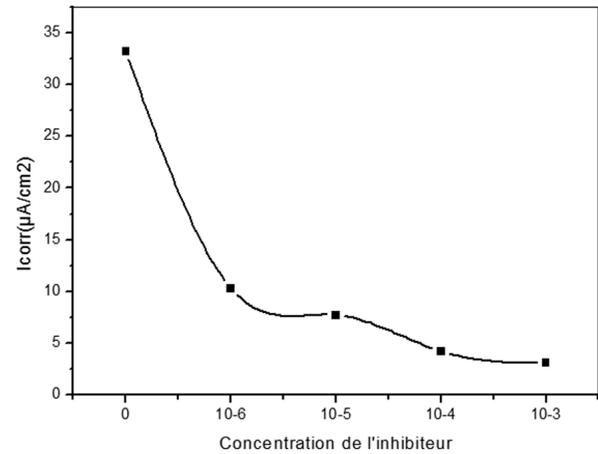
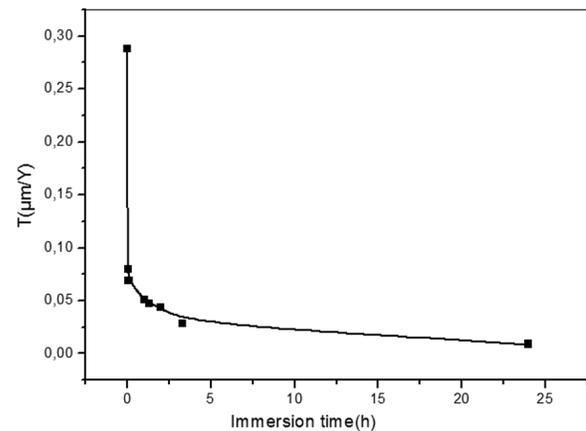
In acidic media, corrosion current density (I_{corr}) decreases noticeably with an increase in inhibitor concentration. It is clear that, the corrosion inhibition enhances with increasing the inhibitor concentration. This behavior is due to the fact that, the adsorption amount and coverage of inhibitor on steel surface increases with the inhibitor concentrations¹⁰.

Effect of immersion period

To study the influence of immersion period of stainless steel in 0.5 M H₂SO₄ solution, the same technique (Potendynamic Polarization) was used the curves is shown in Fig. 5. By the addition of 1×10⁻³ M of DPA in 0.5M H₂SO₄ solution, it was found that corrosion rate decrease noticeably and the inhibition efficiency increases with immersion period. Variation of IE % versus immersion of stainless steel 0.5 M H₂SO₄ is given in Fig. 6. It is noteworthy that the inhibition efficiency attains 92.45% since 24 h at 25°C, the increase of IE% with immersion time as shown in Table 3 promises also the use of even during a long period.

Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS)

Figure 7 show Nyquist plots for stainless steel in 0.5 M H₂SO₄ solution with and without addition of various concentrations of DPA at 25°C. The inhibition efficiency obtained from the charge transfer resistance is calculated by:


 Fig. 4 — Corrosion current density (I_{corr}) values for stainless steel in 0.5 M H₂SO₄ at various concentrations of DPA

 Fig. 5 — Variation of corrosion rate versus immersion time for stainless steel in 0.5 M H₂SO₄ at various concentrations of DPA

$$E(\%) = \frac{(R_{inh} - R_t)}{R_{inh}} \times 100 \quad \dots (2)$$

R_t and R_{inh} are the charge transfer-resistance values with and without inhibitor, respectively. Table 4 summaries the impedance parameters from these studies, namely, charge transfer resistance (R_t) and double layer capacitance (C_{dl}).

It is apparent from these plots that the impedance in all cases corresponds to a capacitive loop. The semicircle diameters depend on the DPA concentration and it increase with increasing of the latter. This indicates that the impedance of inhibited substrate increases with increasing inhibitor concentrations and consequently the inhibition efficiency increases.

However, the addition of inhibitor improves R_t values and brings down C_{dl} values. These observations clearly bring out the fact that the corrosion of stainless

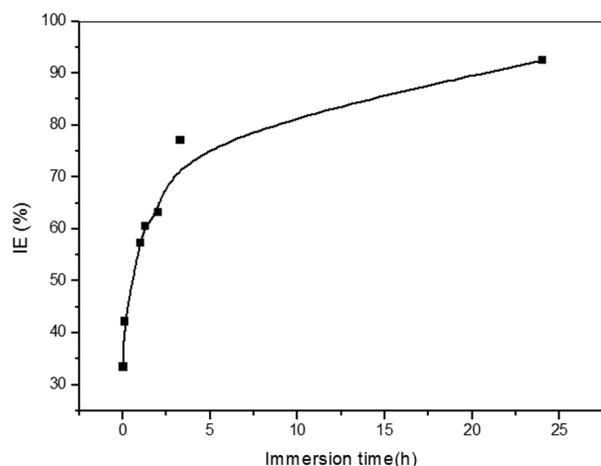


Fig. 6 — Variation of IE% versus immersion time for stainless steel in 0.5 M H₂SO₄ at various concentrations of DPA

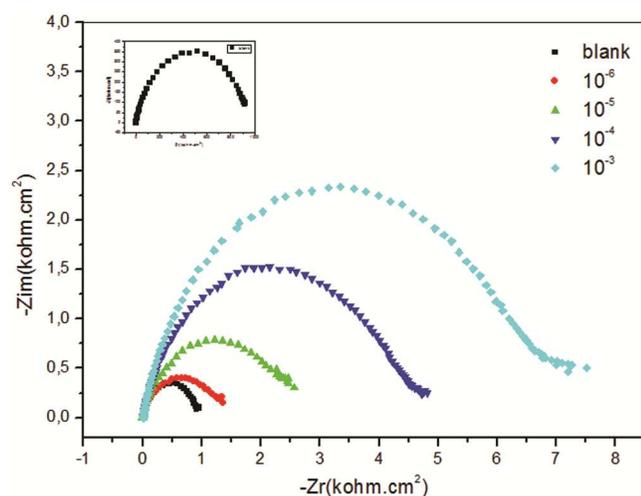


Fig. 7 — Nyquist impedance diagrams for stainless steel in 0.5 M H₂SO₄ at various concentrations of DPA

steel in 0.5 M H₂SO₄ is controlled by a charge transfer process and the corrosion inhibition occurs through the adsorption of DPA on stainless steel surface. Decrease in the C_{dl} values, with can result from a decrease in local dielectric constant and/or an increase in courant density, the thickness of the electrical double layer, suggested that the DPA molecules function by adsorption at the metal-solution interface¹¹.

The equivalent circuit used to fit the EIS data of stainless steel in 0.5 M H₂SO₄ at various concentrations of DPA is shown in Figure 8.

Figure 9 Show the evolution of inhibition efficiency IE% as a function of the inhibitor concentration (acid) obtained from both electrochemical impedance measurements (EIS) and Tafel data. The impedance data confirm the inhibition behavior of the inhibitor with that obtained from tafel technique. it can be concluded that the inhibition efficiency found from polarisation curves and electrochemical impedance spectroscopy measurements are in good agreement.

Adsorption isotherm

Adsorption isotherms are very important in determining the mechanism of organo electrochemical reaction¹². To study the interaction between inhibitor and the electrode surface we used isotherm of Langmuir.

The plots of C_{inh}/θ against C_{inh} for the inhibitor at 25°C were straight lines as given in Figure 10. The correlation between θ and inhibitor concentration in the corrosive medium is given by the equation¹⁰.

$$\frac{C_{inh}}{\theta} = \frac{1}{K_{ads}} + C_{inh} \quad \dots (3)$$

where, θ is the degree of coverage for different concentration of inhibitor molecules in 0.5 M H₂SO₄ solution using the the equation¹⁰.

$$\theta = \frac{IE(\%)}{100} \quad \dots (4)$$

C is the molar concentration of inhibitor, K_{ads} is the related to the standard Gibbs free energy of adsorption. The values of the standard Gibbs free

Table 3 — Inhibition efficiencies of stainless steel obtained in 0.5 M H₂SO₄ at various concentrations of DPA with immersion time.

Immersion time (h)	0	0.027	0.083	1	1.30	2	3	24
τ ($\mu\text{m}/\text{Y}$)	388.0	80.08	69.53	51.34	47.40	44.33	28.47	9.075
IE%	-	33.43	42.20	57.32	60.59	63.15	77.16	92.45

Table 4 — Electrochemical impedance parameters for stainless steel in 0.5 M H₂SO₄ at various concentrations of DPA

Concentration (M)	R _s (Ω. cm ²)	R _i (Ω. cm ²)	C _{dl} (μF. cm ²)	θ	IE(%)
Blank	1.719	0.952	33.42	-	-
10 ⁻⁶	4.81	1.371	46.40	0.30	30.56
10 ⁻⁵	9.77	2.666	39.67	0.64	64.29
10 ⁻⁴	5.95	4.629	8.594	0.79	79.43
10 ⁻³	23.5	7.151	7.922	0.86	86.68

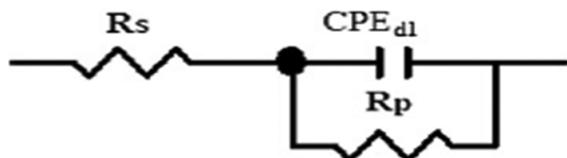
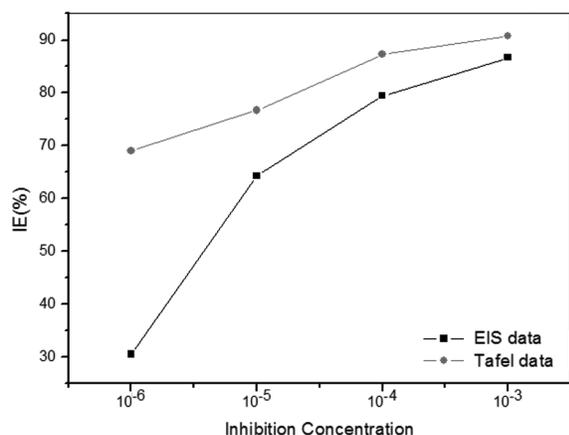


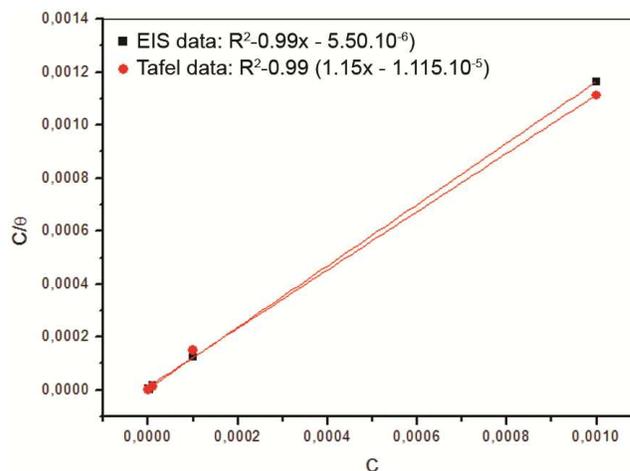
Fig. 8 — Equivalent circuit used for modeling metal/solution interface in the absence and presence of DPA


 Fig. 9 — Variation of inhibition efficiency of stainless steel obtained by Tafel data and EIS in 0.5 M H₂SO₄ of DPA.

energy (ΔG_{ads}^0) are calculated using the following equation¹⁰, where 55.5 is the molar concentration of water in the solution, R is the gas constant (8.314 K⁻¹.mol⁻¹) and T is the absolute temperature (K).

$$K_{ads} = \frac{1}{5.55} \cdot e^{\left(\frac{\Delta G_{ads}^0}{RT}\right)} \quad \dots(5)$$

In literature, the standard free energy values around -20 kJ mol⁻¹ or lower are associated with an electrostatic interaction between the charged molecules and charged metal (physisorption), whereas those more negative than -40 kJ mol⁻¹ involve charge sharing or transfer from inhibitor molecules to metal surface to form a coordinate covalent bond (chemisorption)^{13,14}. Commonly, high values of K_{ads}


 Fig. 10 — Langmuir adsorption isotherm model for the stainless steel in 0.5 M H₂SO₄ obtained by Tafel and EIS data

indicate that, the inhibitor is simply and strongly adsorbed on the metal surface, leading to a better inhibition performance¹⁴. From Table 5, the obtained value of ΔG_{ads}^0 by the two methods were -39.93 KJ/mol ($K = 1.816 \cdot 10^5$) by the use of Tafel slopes and -37.781KJ/mol ($K = 7.614 \cdot 10^4$) according to the EIS measurement, revealing that both physical adsorption and chemical adsorption^{13,14}.

In order to demonstrate the high inhibition rate of the studied inhibitors, we made comparisons between our results and the results reported in previous studies for same types of compounds^{11, 15, 16} (Table 6).

Theoretical studies

Quantum chemical calculations were performed to explain the relationship between the molecular structure and the inhibitive action of the inhibitors under study¹⁷. Geometry optimizations and quantum chemical calculations were carried out on the studied DAP using the RB3LYP /6-31G (d,p) model. The optimized structure, E_{HOMO} and E_{LUMO} of the inhibitors are shown in Figure 11. Quantum chemical parameters including the energy gap (ΔE) between HOMO and LUMO, and the molecular dipole (μ) were determined and summarized in Table 5.

Table 5 — Quantum chemical parameter of DPA

Quantum parameters	E_{tot} (eV)	E_{HOMO} (eV)	E_{LUMO} (eV)	ΔE_{gap} (eV)	μ (debye)
DPA	-24884.8617	-5.9231	-0.1153	5.8105	2.0445

Table 6 — Comparison of results obtained in this study by previous works of similar type of compounds.

Structure	Present inhibitor	Laamari et al. ^[11]	Inhibition Efficiency Labjar et al. ^[15]	Prabakaran et al. ^[16]
Structure				
IE %	90.79	73.24	69.22	69.00

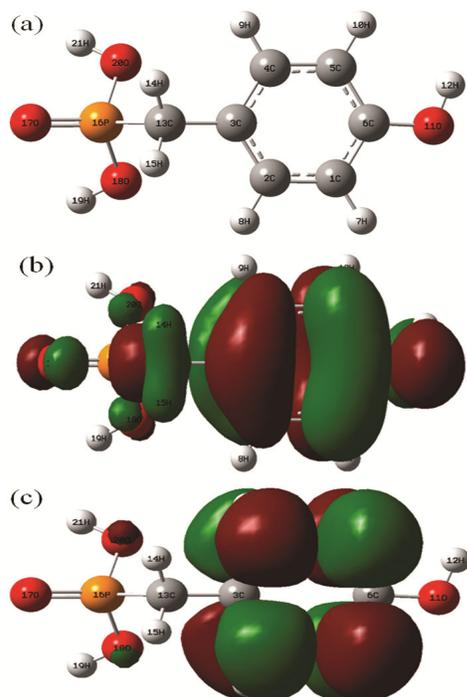


Fig. 11 — The optimized structure (left) and HOMO (center) and LUMO (right) distribution for molecules DPA. [Atom legend: white = H; grey = C; red = O; Orange = P].

HOMO and LUMO are very important for describing the chemical reactivity, where HOMO represents the ability to donate an electron, whereas (although) LUMO have no electrons represent the ability to obtain an electron. HOMO and LUMO are very important for describing the chemical reactivity, where HOMO represents the ability to donate an electron, whereas LUMO represents the ability to

obtain an electron. Higher values of E_{HOMO} indicate better inhibitory activity with increased adsorption of the inhibitor on the metal surface, whereas the low value of E_{LUMO} indicates the ability to accept the electron of the molecule¹⁸, therefore, the increase of E_{HOMO} and a decrease of E_{LUMO} increases the adsorption capacity of the inhibitor.

The energy gap ΔE_{gap} ($E_{LUMO} - E_{HOMO}$) is the energy between the frontiers orbital; it is an important parameter to describe the reactivity of the inhibitor molecule towards the metal surface. As ΔE_{gap} decreases this imply that the polarization and the adsorption of the molecule on the metal surface is much easy, however the reactivity of the molecule increases leading to better inhibition efficiency^{19,20}.

The dipole moment (μ) is the electronic parameter that reflects the polarity of the molecule; it is the result from the distribution non-uniform of charges of various atoms in the molecule. The inhibitor with a high dipole moment has the ability to form strong dipole-dipole interactions with the metal surface, which results in high surface adsorption and thus greater inhibition efficiency²¹. In the present study, the dipole moment of DPA is 2.0445 Debye, this results indicates the strong adsorption of the molecule at the stainless steel surface.

Conclusion

The corrosion inhibition of stainless steel in 0.5 M H_2SO_4 solution by Dihydroxy benzyl phosphonic acid has been studied by potentiodynamic polarization curves and electrochemical impedance spectroscopy.

The DPA emerge as very good inhibitors against stainless steel in 0.5M H₂SO₄ medium and inhibition efficiency follows the order 90.97% to 1×10⁻³M and the corrosion rate decreases with increase in concentration of the inhibitor.

Potentiodynamic polarization measurements showed that the DPA acts as mixed-type inhibitor. EIS measurements also indicate that the inhibitor increases the charge transfer resistance and show that the inhibitive performance depends on adsorption of the molecules on the metal surface.

The inhibition efficiencies determined by impedance spectroscopy measurements (EIS) techniques increases with DPA concentration and its highest value (86.68%) at 1×10⁻³M concentration.

The adsorption of DPA mechanism obeys the Langmuir isotherm at 25°C and the negative values of ΔG°_{ads} indicate spontaneous adsorption of the inhibitor on the surface of stainless steel.

Quantum chemical results of DPA showed higher value of E_{HOMO}, lower value of E_{LUMO}, and smaller value of ΔE in the same time the inhibition efficiency increases indicating that the DPA is a good corrosion inhibitor for stainless steel N304 in sulfuric acid.

Acknowledgement

This research was financially supported by University of Setif-1-Algeria.

References

- 1 Trabanelli G, *Corrosion*, 47 (1991) 410.
- 2 Kertit S, Aride J, Ben-Bachir A, Sghiri A, Elkoly A & Etman M, *J Appl Electrochem*, 19 (1989) 83.
- 3 Hegazy M A , Abdallah M & Ahmed H, *Corros Sci*, 52 (2010) 2897.
- 4 Keglevich G, *Organophos Chem*, 44 (2015).
- 5 Awad H S, *Anti- Corros Methods Mater*, 52 (2005) 22.
- 6 Jaworska J, Genderen-Takken H V, Hanstveit A, Plassche E & Feijtel T, *Chemosphere*, 47(2002) 655.
- 7 Maouche N & Nessark B, *Corros Sci*, 64 (2008) 315.
- 8 Amin M A, *Corros Sci*, 52 (2010) 3243.
- 9 Al-Sabagh A M, Nasser N M, Farag A A, Migahed M A, Eissa A M F& Mahmoud T, *Egypt J Petrol*, 22 (2013) 101.
- 10 Amin M A, Abd EI-Rehim S S, El-Sherbini E E F, Hazzazi O A & Abbas M N , *Corros Sci*, 51 (2009) 658.
- 11 Laamaria M R, Benzakoura J , Berrekhisb F, Bakassec M & Villemind D, *Arab J Chem*, (2012).
- 12 Ebenso E E, *Mater Chem.Phys.* 79 (2003) 58.
- 13 Oguzie, E E, *Corros Sci*, 49 (2007) 1527.
- 14 Zhang S T , Pei C L & Hou B R , *J Appl Electrochem*, 38 (2008) 289.
- 15 Labjar N, Lebrini M , Bentiss F, Chihib N E, El Hajjaji S & Jama C, *Mater Chem Phys*, 119 (2010) 330.
- 16 Prabakaran M, Vadivu K, Ramesh S & Periasamy V, *Egyptian J Petroleum*, (2014)
- 17 Cano E, Polo J L , Iglesia A L & Bastidas J M, *Adsorption*, 10 (2004) 219.
- 18 Sastri V S, Perumareddi J R , *Corrosion*, 53 (1997) 617.
- 19 Issa R M, Awad M K & Atlam F M, *Appl Surf Sci*, 255 (2008) 2433.
- 20 Senhaji O, Taouil R, Skalli M K, Bouachrine M, Hammouti B, Hamidi M &. Al-Deyab S S, *Int J Electrochem Sci*, 6 (2011) 6290.
- 21 Ramya K, Anupama K K, Shainy K M & Joseph A, *Egyptian J Petroleum*, 26- 2(2017) 421.
- 22 Mahendra Y, Sushil K., Indra B & Deresh R, *Int J Electrochem Sci*, 9 (2014) 6529.
- 23 Brickner K G, *Am Soc Metals, Metals Park*, (1976) 25.
- 24 Ford F P & Andresen P L, *Corros Technol*, (2002) 17.
- 25 Du T, Chen J & Cao D, *J Mater Sci*, 36 (2001) 3903.
- 26 Frang J L, *Defence Industry Press*, (1983) 273.
- 27 Gunasekaran, G, Natarajan, R, Muralidharan, V S & Rao, B V A, *Anti-Corros. Methods Mater*, (1997) 44.
- 28 Arockia J, Rajendran S & Pushpalini T, *Ind J Appl Res*, 7 (2014) 55.

ملخص :

خصص الجزء الأول من هذا العمل لدراسة الفعالية المثبطة لمركب **DAP** اتجاه الحديد N304 و XC48 في وسط حمضي تركيزه 0.5 مول/ل و ذلك باستعمال طريقة منحنيات الاستقطاب و الممانعة الكهروكيميائية وأثبتت الدراسة أن كفاءته تزداد مع زيادة التركيز أما الجزء الثاني فخصص لتحضير ثلاثة مركبات من نوع α -امينوفوسفونية وقد تم تأكيدها باستعمال الطرق المطيافية ^{31}P NMR, ^{13}C NMR, ^1H NMR, IR, UV-Vis, ومن ناحية أخرى تمت دراسة الفعالية المثبطة لهاته المركبات (**2-DPAPMP**), (**3-DPAPMP**) و (**4-DPAPMP**) اتجاه الحديد الصلب XC48 في وسط حمضي تركيزه 0.5 مول/ل و ذلك باستعمال طريقة فقدان الكتلة - منحنيات الاستقطاب و الممانعة الكهروكيميائية. النتائج المتحصل عليها كانت جد مشجعة و تم تأكيدها بواسطة نظرية الكثافة الوظيفية DFT

الكلمات المفتاحية:

هيدروكسي الفوسفونات- α -امينوفوسفونات - اصطناع - مثبت التآكل - DFT

Résumé :

La première partie de cette étude a été consacré à l'étude de l'efficacité inhibitrice d'une molécule synthétisée par Vogt à savoir l'acide hydroxyphenyl phosphonique (**DPA**) vis-à-vis de deux aciers le N304 et le XC48 dans le milieu corrosif d'acide sulfurique 0.5 mol.L^{-1} à l'aide des méthodes électrochimiques stationnaires (courbes de polarisation et spectroscopie d'impédance). La deuxième partie a été consacré à la préparation de trois composés α -aminophosphonates à savoir le Diethyl [(phenylamino) (pyridin-2-yl) methyl] phosphonate (**2-DPAPMP**), Diethyl [(phenylamino) (pyridin-3-yl) methyl] phosphonate (**3-DPAPMP**) et le Diethyl [(phenylamino)(pyridin-4-yl) methyl] phosphonate (**4-DPAPMP**), leurs structures sont confirmées par les méthodes spectroscopiques IR, UV-Vis, RMN ^1H , RMN ^{13}C et NMR ^{31}P . D'autre part, l'efficacité inhibitrice de ces composés vis-à-vis de l'acier au carbone XC48 en milieu acide de $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ a été étudiée en utilisant la gravimétrie les tracés des courbes de polarisation Tafel et les mesures d'impédances spectroscopiques. Les résultats obtenus expérimentalement ont été très satisfaisantes et ont été confirmé par les résultats théoriques DFT.

Mots clés : Hydroxyphosphonates, α -aminophosphonates, Synthèse, Inhibiteurs de corrosion, DFT.

Abstract:

In the first part of this work we study the anticorrosion effects of hydroxybenzyl phosphonic acid (**DAP**) on N304 stainless steel and XC48 carbon steel in 0.5 mol.L^{-1} Sulfuric acid medium using electrochemical methods (polarization curves Tafel and impedance spectroscopy). In the second part, three α -aminophosphonates compounds have been synthesized and their structures were confirmed by spectroscopic methods IR, UV-Vis, ^{31}P NMR, ^{13}C NMR, ^1H NMR. Then, the anticorrosion effects on XC48 carbon steel, in Sulfuric acid medium of these α -aminophosphonates derivatives (**2-DPAPMP**), (**3-DPAPMP**) and (**4-DPAPMP**), have been studied using weight loss measurements, Tafel polarization and electrochemical impedance spectroscop. The obtained results were confirmed by the DFT.

Keywords: Hydroxyphosphonates, α -aminophosphonates, Synthesis, Corrosion inhibitors, DFT.