



Université Mohamed Khider de Biskra
Faculté des Sciences Exactes et des Sciences de la Nature et de la vie
Département des Sciences de la Matière

MÉMOIRE DE MASTER

Domaine des Sciences de la Matière
Filière de Chimie
Spécialité Chimie pharmaceutique
Réf. : Entrez la référence du document

Présenté et soutenu par :
Benkherara Houssam Eddine
Le : 26-06-2022

CORRELATION ENTRE L'ACTIVITE INHIBITRICE DE CORROSION DE COMPOSES ORGANIQUES ET LEURS DESCRIPTEURS DE REACTIVITES GLOBALAUX ET LOCAUX PAR LA METHODE DFT

Jury :

KHAMOULI SAIDA	MCA	Université De Biskra	Président
AGGOUNE SIHEM	MAA	Université De Biskra	Examineur
SELLAMI MOHAMED	MCB	Université De Biskra	Rapporteur

Année universitaire : 2021/2022

Remerciements

En tout premier lieu, je remercie le bon Dieu, tout puissant, de m'avoir donné la force pour survivre, ainsi que l'audace pour dépasser toutes les difficultés.

Mes remerciements à mon encadreur **M. SELLAMI MOHAMED** qui s'est montré plus comme un grand frère aidant qu'un encadreur. Je le remercie surtout pour sa disponibilité, son attention. Et Pour avoir dirigé ce travail, pour j'avoir fait confiance, m'avoir encouragé et conseillé tout en je laissant une grande liberté. Qu'elle soit assurée de notre profonde gratitude

Nos remerciements vont également à **Mme KHAMOULI SAIDA**, maître de conférences à l'université de Biskra, pour l'honneur qu'elle nous fait en acceptant de présider le jury de ce mémoire de fin d'études.

Nous vifs remerciements vont également à **Mme AGGOUNE SIHEM** maître de assistance à l'université de Biskra pour avoir bien accepter d'examiner mon travail.

Un grand merci à **M. SALAH HACHANI** maître de conférences à l'université d'oued souf pour son aide et sa disponibilité et pour ses conseils et encouragements.

Nos profonds remerciements vont également à toutes les personnes qui nous ont aidés et soutenu de près ou de loin.

Dédicace

*Grâce à mon Dieu « Le tout puissant »
Je dédie ce travail à :*

A mon père et ma mère qui m'ont toujours encouragé

A mes frères et ma sœur

A tous mes collègues et mes amis.

Liste des figures :

Figure I.1 : Prix Nobel de Chimie attribué à Walter Kohn en1998.....	16
Figure II.1: Corrosion générale (rouille) d'une pièce en acier.....	24
Figure II.2 : Les différentes formes de la corrosion localisée.....	25
Figure II.3 : Diagramme E- pH du fer dans l'eau pure à 25°C.....	28
Figure II.4: Métal au contact d'un milieu agressif.....	29
Figure II.5 : Classement des inhibiteurs de corrosion.....	31
Figure II.6 : Différentes classes des inhibiteurs verts de corrosion.....	34
Figure II.7: Formule générale des acides aminés.....	36
Figure II.8 : les acides aminés aliphatique hydroxylés et soufrés.....	39
Figure II.9: Caractère amorphe des acides aminés.....	40
Figure III.1 : Les structures moléculaires optimisées des inhibiteurs étudiés au niveau de calcul B3LYP/6-31G sont présentées.....	51
Figure III.2 : Les distributions électroniques des orbitales frontières HOMO et LUMO des inhibiteurs étudiés, calculées au niveau théorique DFT/B3LYP /6-31G en phase aqueuse.....	58

Liste des tableaux :

Tableau I.1: Quelques logiciels de chimie quantique	18
Tableau II.1: Différents types de corrosion localisée.....	25
Tableau II.2: Principaux facteurs de corrosion.....	26
Tableau II.3: Codage des acides aminés naturels.....	36
Tableau II.4: Acides aminés essentiels et non essentiels.....	37
Tableau II.5: Propriétés des acides aminés naturels, liés aux propriétés de la chaîne latérale.	42
Tableau II.6: Rôle biologique des acides aminés.....	43
Tableau II.7: Constantes caractéristiques des différents acides.....	44
Tableau III.1, III.2 : Les indices de réactivité globale de serine, calculés en phase gazeuse.....	52
Tableau III.3, III.4 : Les indices de réactivité globale de tryptophane, calculés en phase gazeuse.....	52
Tableau III.5, III.6 : Les indices de réactivité globale de tyrosine, calculés en phase gazeuse.....	53
Tableau III.7, III.8 : Les indices de réactivité globale de serine, calculés en phase liquide.....	54
Tableau III.9, III.10 : Les indices de réactivité globale de tryptophane, calculés en phase liquide.....	54
Tableau III.11, III.12: Les indices de réactivité globale de tyrosine, calculés en phase liquide.....	55
Tableau III.13: Les charges Mulliken des atomes de serine, calculées en phase gazeuse.....	60
Tableau III.14: Les charges Mulliken des atomes de serine, calculées en phase liquide... 60	60
Tableau III.15: Les charges Mulliken des atomes de tryptophane, calculées en phase gazeuse.....	60

Tableau III.16: Les charges Mulliken des atomes de tryptophane, calculées en phase liquide.....	61
Tableau III.17: Les charges Mulliken des atomes de tyrosine, calculées en phase gazeuse.....	62
Tableau III.18: Les charges Mulliken des atomes de tyrosine, calculées en phase liquide.....	62
Tableau III.19 : Les paramètres QSAR des inhibiteurs étudiés.....	64

Liste des abréviations

MM : mécanique moléculaire.

MD : dynamique moléculaire.

QM : méthodes quantiques.

DFT: Density Functional Theory.

HF: Hartee Fock.

S : mollesse.

ΔE : Energie gap.

ΔN : Fraction d'électrons transférés.

I : Potentiel ionisation.

A : affinité électronique

HSAB: Hard and Soft Acids and Bases.

LDA : Local Density Approximation.

GGA : Approximation du Gradient Généralisé.

Ph : Potentiel hydrogène.

Phi : point isoélectrique.

Ser: Serine.

Trp: Tryptophane.

Tyr: Tyrosine.

UV: ultra-violet.

HOMO: Highest Occupied Molecular Orbital.

LUMO: lowest unoccupied molecular orbital.

U0 : Vitesse de la corrosion en absence de l'inhibiteur.

U : Vitesse de la corrosion en présence de l'inhibiteur.

B3LYP: B ecke 3-paramètres Lee-Yang-Parr.

Ie (%) : efficacité inhibitrice en pourcentage.

Å : Angstrom (=10⁻¹⁰m).

Sommaire :

Remerciements	
Liste des figures	
Liste des tableaux	
Liste des abréviations	
Sommaire	
Introduction générale.....	01
Références	03
Chapitre I : Rappel sur les méthodes de calcul, DFT et logiciels utilisés	
I.1.Introduction.....	4
I.2. Les méthodes de modélisation moléculaire.....	4
I.2.1. Mécanique moléculaire.....	4
I.2.2. Dynamique moléculaire.....	5
I.2.3. Mécanique quantique.....	6
I.3. Théorie de la densité fonctionnelle (DFT).....	6
I.3.1. Principe	7
I.3.2. Concepts et indices globaux de réactivité.....	7
I.3.2.1. Descripteurs de réactivité globale.....	8
I.3.3. Indices locaux de réactivité.....	9
I.3.4. Avantages de la DFT.....	9
I.3.5. Applications de la DFT.....	10
I.4. La Densité Electronique	11
I.4.1 Les théorèmes de Hohenberg et Kohn.....	12
I.4.2 Les équations de Khon et Sham	14
I.4.3 Différents types de fonctionnelles.....	15
I.4.4. Approximation de la densité locale LDA.....	16
I.4.5. Approximation du Gradient Généralisé (GGA).....	16
I.5. Logiciels utilisés	17
I.5.1. Logiciel de calcul : GAUSSIAN-09W Révision-D.01-SMP.....	17
I.5.2 Chem-Draw Professionnel.....	19
Références	20

Chapitre II : Corrosion, inhibiteurs de corrosion et les acides aminés

II.1. Introduction.....	22
II.2. Corrosion.....	22
II.2.1. Définitions.....	22
II.2.2. Types de corrosion.....	22
II.2.3. Formes de corrosion.....	23
II.2.3.1. La corrosion uniforme.....	23
II.2.3.2. Corrosion localisée.....	24
II.2.4. Les facteurs influençant la corrosion.....	26
II.2.5. Mécanismes de corrosion.....	27
II.3. Les inhibiteurs de corrosion.....	28
II.3.1. Introduction.....	28
II.3.2. Définition.....	29
II.3.3. Fonction essentielle.....	29
II.3.4. Fonctions essentielles.....	30
II.3.5. Les classes d'inhibiteurs.....	30
II.3.6. Inhibiteurs amis de l'environnement.....	34
II.4. Les acides aminés.....	35
II.4.1. Introduction.....	35
II.4.2. Codage des acides aminés.....	36
II.4.3. Les acides aminés essentiels et non essentiels.....	37
II.4.4. Classification des acides aminés.....	37
II.4.5. Les propriétés physicochimiques générales des acides aminés.....	39
II.4.5.1. Propriétés ioniques.....	39
II.4.6. Fonction biologique.....	43
II.4.7. Constantes caractéristiques des différents acides aminés	44
II.4.8. Domaines d'utilisation des acides aminés.....	45
Conclusion.....	46
Références.....	47

Chapitre III : Etude du pouvoir inhibiteur des composés organiques par la méthode DFT (résultat et discussion)

III.1 Introduction.....	50
III.2 Procédure de calcul théorique	50
III.3 Etude de réactivité globale des inhibiteurs étudiés	51
III.4 Analyses des orbitales frontières des inhibiteurs étudiés.....	57
III.5 Analyses des populations Mulliken des inhibiteurs étudiés.....	59
III.6 Analyses QSAR des inhibiteurs étudiés	63
Références.....	65
Conclusion générale	67

Introduction
Générale

Introduction générale

La corrosion est le principal processus destructeur affectant les performances du produit. Ce défi majeur cause des dommages économiques considérable, probablement proche de 2,5 billions de dollars dans le monde [1].

Elle résulte d'une action chimique ou électrochimique d'un environnement sur les métaux et les alliages. Les conséquences sont importantes dans divers domaines et en particulier dans l'industrie : arrêt de production, remplacement des pièces corrodées, accidents et risques de pollutions sont des événements fréquents avec parfois de lourdes incidences économiques.

Aujourd'hui, la protection contre la corrosion est un enjeu important. Les matériaux métalliques sont utilisés à l'échelle industrielle. Il y a beaucoup de précautions concurrentes qui sont parfois prises pour assurer leur protection, telles que : Revêtements, protection électrochimique (cathode ou anode) et/ou inhibiteurs corrosion [2].

L'inhibition de la corrosion est une alternative très appréciée pour lutter malgré les attaques corrosives. La majorité des inhibiteurs de corrosion efficaces en milieux acides sont des composés organiques ; ils agissent par adsorption sur le repaire métallique conduisant à un coupage des sites actifs de corrosion [3]. Une grande quantité de composés organiques ont été étudiés et utilisés en comme inhibiteur de corrosion, révélant qu'approximativement toutes les molécules organiques contenant des liaisons multiples, des cycles aromatiques et/ou des hétéroatomes tels que l'azote, le soufre, le phosphore et l'oxygène présentent des efficacités inhibitrices significatives [4]. En réformé de l'efficacité avérée et obtenue de ces inhibiteurs organiques, ils présentent seulement des activités nuisibles à l'opposé de la santé publique et de l'environnement. Récemment, l'utilisation de ces inhibiteurs nocifs à l'écosystème a été fermement dénoncée et proscrite par diverses règlementations internationales [5]. Par conséquent, ces derniers temps, l'attention des chercheurs s'est portée sur l'utilisation d'inhibiteurs verts de corrosion qui sont dits : amis de l'environnement.

Le travail présenté dans ce mémoire porte sur l'étude du pouvoir inhibiteur des acides aminés contre la corrosion.

Le présent manuscrit s'articule autour de trois chapitres dont le premier constitue une rappel théorique aux méthodes de calculs quantiques en particulier la théorie de la fonctionnelle de la densité DFT.

Introduction générale

Le second chapitre a trait au phénomène de corrosion présentant les différents types et les multiples réactions qui les accompagnent ainsi que les variétés d'inhibiteurs connus, et les acides aminés.

Enfin la description quantique de la série d'inhibiteurs choisis à l'aide de différentes méthodes de calcul en particulier la DFT. Le logiciel GAUSSIEN a été utilisé comme outil de calcul avec les molécules choisis dans le troisième chapitre.

Références:

- [1] Shrestha, P.R., et al., Bark extract of *Lantana camara* in 1M HCl as green corrosion inhibitor for mild steel. *Engineering Journal*, 2019. **23**(4): p. 205-211.
- [2] F. Kaoudji, H. Zioui Propriétés inhibitrices de l'extrait de la plante d'ortie vis-à-vis de la corrosion de l'acier XC38 en milieu H₂SO₄, Mémoire de Master, Université de A.M. Oul-hadjBouira, 2019.
- [3] El-Etre, A. and A. Ali, A novel green inhibitor for C-steel corrosion in 2.0 mol· L⁻¹ hydrochloric acid solution. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 2017. (3): p. 373-380.
- [4] Dehghani, A., G. Bahlakeh, and B. Ramezanzadeh, A detailed electrochemical/theoretical exploration of the aqueous Chinese gooseberry fruit shell extract as a green and cheap corrosion inhibitor for mild steel in acidic solution. *Journal of Molecular Liquids*, 2019. **282**: p. 366-384.
- [5] Mobin, M. and M. Rizvi, Polysaccharide from *Plantago* as a green corrosion inhibitor for carbon steel in 1 M HCl solution. *Carbohydrate polymers*, 2017. **160** : p. 172-183.

Chapitre I
Rappel sur les méthodes de calcul,
DFT et logiciels utilisés

I.1.Introduction

La modélisation moléculaire a pour but de prédire la structure et certaines propriétés chimiques de molécules ou de systèmes de molécules. Cependant, la nature même de ces systèmes moléculaires pose un certain nombre de problèmes : de par leur taille qui peut atteindre plusieurs milliers ou millions d'atomes, mais aussi à cause de la complexité des mécanismes et processus chimiques se déroulant en leur sein. La contrainte de taille de ces édifices peut être atténuée en utilisant des méthodes peu coûteuses en mémoire et en temps de calcul comme les méthodes de mécanique moléculaire (MM). Cette classe de méthodes à l'énorme avantage de permettre d'atteindre les phénomènes dynamiques à l'aide de la méthode de dynamique moléculaire (MD). Néanmoins, les nombreux processus et réactions chimiques intervenant dans ce genre de systèmes requièrent souvent la rigueur et la précision des méthodes quantiques (QM), le coût et le temps de ces calculs par rapport aux nombres d'atomes des systèmes étudiés étant très élevés. Ainsi les trois méthodes citées dans ce paragraphe sont ceux utilisées dans la modélisation moléculaire. Grâce à ces approches, on est amené à avoir des informations à différentes échelles de complexité, accessibles ou non par voies expérimentales, allant du calcul de l'énergie, voire la détermination de la géométrie d'une molécule ou d'un solide [1].

Dans ce qui suit, nous allons détailler les différents types de méthodes de modélisation moléculaire notamment [1].

- La mécanique moléculaire (en employant le champ de force EMO).
- La mécanique quantique (étude de la DFT).
- La dynamique molecular.

I.2. Les méthodes de modélisation moléculaire :

I.2.1. Mécanique moléculaire :

La mécanique moléculaire décrit les interactions interatomiques, intermoléculaires et intramoléculaires. Ces interactions sont modélisées empiriquement à l'aide d'un potentiel d'interaction reproduisant au mieux des données expérimentales disponibles, telles que des spectres vibrationnels, ou encore des grandeurs calculées théoriquement par mécanique quantique (*ab initio*). L'énergie potentielle de la molécule (U_p) est une somme de termes dépendant de plusieurs paramètres, tels que les positions et les charges partielles atomiques. La forme analytique de l'énergie potentielle et le jeu de paramètres d'interactions interatomiques nécessaires à son

Calcul constitue le champ de force. Contrairement à la mécanique quantique, les électrons ne sont pas traités explicitement et les atomes sont représentés par des masses ponctuelles chargées. Typiquement, les modèles de MM consistent en des atomes sphériques reliés par des ressorts qui représentent les liaisons

La mécanique moléculaire ne permet pas l'étude de la formation ou de la rupture de liaisons covalentes entre les atomes, ni même d'obtenir des informations sur de transferts d'électrons entre des atomes ou des états électroniques excités des atomes [2].

I.2.2. Dynamique moléculaire

La dynamique moléculaire est la méthode la plus fréquemment utilisée pour la simulation de systèmes réels. Le principe de base de cette méthode est l'échantillonnage de l'espace conformationnelle du système étudié par l'intégration des équations du mouvement de Newton pour tous les atomes présents dans le système. Les simulations de DM consistent à calculer les positions et les vitesses d'un système d'atomes. Elles sont très importantes pour la recherche du comportement structural des biomolécules en fonction du temps. En utilisant la DM, on peut étudier la flexibilité ou la rigidité des biomolécules, mesurer les interactions intermoléculaires entre la protéine et les ligands ou d'autres biomolécules, calculer l'énergie libre ou bien étudier l'effet du solvant sur la structure des biomolécules. Ainsi, au contraire de la mécanique moléculaire, la dynamique moléculaire produit des conformations qui dépendent moins de la structure initiale. Les champs de forces utilisés sont les mêmes que ceux employés dans les méthodes de minimisation. La dynamique moléculaire introduit donc la dimension du temps dans l'étude des molécules. L'évolution temporelle ou trajectoire d'une molécule est décrite par la résolution des équations du mouvement de Newton [2,3].

$$\vec{F}^{\rightarrow i} = m_i \vec{a}^{\rightarrow i} \dots \dots \dots (I.1)$$

Où :

$\vec{F}^{\rightarrow i}$: Vecteur force agissante sur l'atome i.

m_i : Masse d'atome.

$\vec{a}^{\rightarrow i}$: Accélération de l'atome

I.2.3. Mécanique quantique

Les méthodes de modélisation moléculaire basées sur la mécanique quantique visent à décrire le système étudié par une fonction d'onde qui peut théoriquement être déterminée par la résolution de l'équation de Schrödinger non relativiste et indépendante du temps [1].

$$\mathbf{H}\Psi = \mathbf{E}\Psi \dots \dots \dots (I.2)$$

Avec :

H : Hamiltonien

Ψ: fonctions propres de H

E : valeurs propres de H

L'hamiltonien H total est défini par la somme de cinq termes (terme cinétique des électrons, terme cinétique des noyaux, terme de répulsions électrons-électrons, terme de répulsions noyaux et terme d'attractions électrons-noyaux).

$$\mathbf{H} = -\frac{\hbar^2}{2me} \sum_{i=1}^n \Delta_i - \frac{\hbar^2}{2Mk} \sum_{k=1}^N \Delta_k + \sum_{i>j}^n \frac{e^2}{r_{ij}} + \sum_{k>l}^N \frac{Z_k Z_l e^2}{r_{kl}} - \sum_{k=1}^N \sum_{i=1}^n \frac{Z_k e^2}{R_{ki}} \dots \dots \dots (I.3)$$

Born et Oppenheimer [1]. Ont proposé l'approximation des noyaux fixes qui consiste à séparer l'hamiltonien électronique de l'hamiltonien nucléaire. Dans le cadre de cette approximation l'hamiltonien H peut se réduire à la forme suivante :

$$\mathbf{H} = -\frac{\hbar^2}{2me} \sum_{i=1}^n \Delta_i - \sum_{k=1}^N \sum_{i=1}^n \frac{Z_k e^2}{R_{ki}} + \sum_{i>j}^n \frac{e^2}{r_{ij}} \dots \dots \dots (I.4)$$

La résolution exacte de l'équation (I.3) n'est possible que pour l'atome d'hydrogène et les systèmes hydrogénoïdes. Pour les systèmes poly-électroniques, il est nécessaire de faire appel aux méthodes d'approximation pour résoudre l'équation de Schrödinger d'une manière approchée.

I.3. Théorie de la densité fonctionnelle (DFT)

Le concept fondamental de la DFT est que l'énergie d'un système électronique peut être exprimée en fonction de sa densité. C'est en fait une idée ancienne datant principalement des travaux de Thomas [4].

L'utilisation de la densité électronique comme variable fondamentale pour décrire les propriétés du système a toujours existé depuis les premières approches de la structure

électronique de la matière mais n'a obtenu de preuve que par la démonstration des deux théorèmes de Kohn et Sham [5].

La théorie de la fonctionnelle de la densité électronique (DFT) a été développée en deux temps, en 1964 et en 1965, par Hohenberg, Kohn et Sham [5]. Elle consiste en la réduction du problème à plusieurs corps en un problème à un seul corps dans un champ effectif prenant en compte toutes les interactions. La DFT fournit une base théorique principale pour le calcul de structure de bandes d'énergie. [5,4].

I.3.1. Principe :

Alors que les méthodes HF conduisent à exprimer l'énergie du système comme une fonctionnelle de sa fonction d'onde Ψ , pour les méthodes DFT, l'énergie est une fonctionnelle de la densité électronique (ρ) du système. Un des attraits des méthodes DFT est de résoudre l'équation de Schrödinger en ne faisant intervenir que l'observable \mathbf{r} définie dans l'espace physique R^3 qui se substitue des lors à l'espace des configurations à $3N$ variables dans lequel est définie la fonction d'onde (HF). Le principal atout de la DFT est de remplacer la fonction d'onde Ψ par la densité électronique ρ comme grandeur de base pour la description du système. La densité électronique $\rho(\mathbf{r})$, pour un état électronique donnée d'un système à N électrons, est définie comme étant le nombre d'électrons par unité de volume au point de l'espace de coordonnées $\mathbf{r} = (x, y, z)$ [13]. Alors que la fonction d'onde de $3N$ variables, la densité électronique n'est fonction que de trois variables (les coordonnées x, y, z) ; elle est donc plus facile à appréhender conceptuellement jusqu'à environ 200 atomes et plusieurs milliers d'électrons de valence, étudiée de manière efficace par l'approche DFT, moyennant des processeurs relativement modestes. Les applications incluent la prévision de spectres infrarouge de composés, de paramètres géométriques et électriques de petites molécules des cristaux et l'estimation des variations d'énergie au cours d'une réaction chimique [6].

I.3.2. Concepts et indices globaux de réactivité :

La théorie DFT est une branche de mécanique quantique qui utilise la fonction de densité électronique, $\rho(\mathbf{r})$ (la densité est obtenue en intégrant le ψ^2 sur toutes les coordonnées de tous les électrons à l'exception d'une seule), à la place de la fonction d'onde usuelle, ψ , pour décrire un système chimique. Puisqu'un système est une collection quelconque d'électrons et de noyaux, il peut être un atome, une molécule, un ion, un radical ou plusieurs molécules dans un état d'interaction. [7].

Hohenberg et Kohn ont prouvé en 1969 que l'énergie de l'état fondamental d'un système chimique est une fonctionnelle uniquement de la densité électronique ceci dans un premier théorème en suite ils ont généralisé le principe variationnel a la fonctionnelle d'énergie de la densité Électronique. Donc à l'aide de ces deux théorèmes on a pu élaborer une théorie dans laquelle la variable de base est la densité électronique $\rho(r)$.

Enfin l'introduction des orbitales par Kohn et Sham a permis de trouver un moyen pour calculer approximativement les propriétés de tout système électronique. La DFT qui est utilisée pour la détermination des propriétés électroniques d'un système est appelée DFT fondamentale ou computationnelle, c'est une méthode de calcul qui s'est imposée comme une méthode crédible aux méthodes quantiques *ab initio*. Mais il existe un autre aspect qui n'a pas été mentionné. La DFT est pratique pour la détermination de concepts. Plusieurs concepts chimiques de base (dureté, électronégativité) apparaissent naturellement. Ainsi que la DFT est utile non seulement pour leur calcul mais aussi des mieux comprendre cet aspect de la DFT est la cause d'une nouvelle branche qu'on a nommée DFT conceptuelle [8].

I.3.2.1. Descripteurs de réactivité globale :

Selon la théorie de Koopmans, le potentiel d'ionisation (I) et l'affinité électronique (A) sont directement liés aux énergies orbitales moléculaires frontières HOMO et LUMO. Ces paramètres électroniques peuvent être calculés comme suit [9] :

$$I = -E_{HOMO} \quad (I.5)$$

$$A = -E_{LUMO} \quad (I.6)$$

L'électronégativité (χ), la dureté globale (η) et sa réciproque la mollesse globale (σ) peuvent être calculées à l'aide des équations de Pearson [10] :

$$\chi = (I + A)/2 \quad (I.7)$$

$$\eta = (I - A)/2 \quad (I.8)$$

$$\sigma = 1/\eta \quad (I.9)$$

La fraction d'électrons transférés (ΔN) de l'inhibiteur à la surface métallique peut être calculée à l'aide de l'équation suivante [11] :

$$\Delta N = (\chi_{Fe} - \chi_{inh})/2(\eta_{Fe} + \eta_{inh}) \quad (I.10)$$

Dans l'équation (6), χ_{Fe} et χ_{inh} représentent respectivement l'électronégativité du fer brut et de l'inhibiteur. Les paramètres η_{Fe} et η_{inh} sont respectivement la dureté absolue du fer brut et de l'inhibiteur. Sachant que : $\chi_{\text{Fe}} = 7 \text{ eV}$ et $\eta_{\text{Fe}} = 0 \text{ eV}$.

L'indice d'électrophilicité (ω) représente la capacité d'une molécule à accepter un électron. Ce paramètre peut être quantifié à l'aide de l'équation suivante [12] :

$$\omega = \chi^2 / 2\eta \quad (11)$$

I.3.3. Indices locaux de réactivité :

Le principe HSAB appliqué dans un sens global nous permet de calculer le potentiel chimique électronique μ , l'électronégativité, la dureté globale η et la mollesse globale S d'une molécule. Toutes ces propriétés caractérisent le système moléculaire à l'état isolé. Cependant, les chimistes s'intéressent surtout aux interactions entre molécules, c'est à dire à la réactivité chimique. Pour déterminer les sites réactifs d'une molécule lors de l'approche d'un agent électrophile, nucléophile ou radicalaire, les chimistes utilisent les charges nettes pour favoriser une interaction par rapport à une autre [8]. Cependant, il est bien connu que les charges nettes calculées sur les différents sites d'une molécule ne sont pas un bon descripteur pour décrire les interactions entre molécules, particulièrement, pour les réactions contrôlées par les frontières c'est à dire les interactions *Soft-Soft*. En effet, la prédiction de la réactivité à l'aide des charges nettes peut conduire à des prédictions contradictoires avec l'expérience. Comme alternative au calcul des charges, les études récentes ont bien montré l'utilité d'appliquer le principe HSAB dans un sens local pour l'étude des interactions entre molécules donc pour la réactivité locale : Dans ce qui suit, nous présentons succinctement le fondement théorique des principaux indices locaux utilisés actuellement pour la prédiction des sites réactifs d'une molécule, en l'occurrence : les indices de Fukui et les mollesses locales [13].

I.3.4. Avantages de la DFT

La DFT permet souvent d'obtenir, à plus faible coût, des résultats d'une précision proche de celle obtenue avec des calculs post Hartre-fock. De plus, elle peut être utilisée pour étudier des systèmes relativement gros, contenant jusqu'à plusieurs centaines d'électrons, que les calculs post- Hartre-fock ne peuvent pas traiter. Ceci explique que la DFT soit aujourd'hui très utilisée pour étudier les propriétés des systèmes moléculaires ou même biologiques. Les nombreux travaux effectués ces dernières années montrent que les calculs DFT donnent de bons résultats sur

des systèmes très divers (métalliques, ioniques, Organométalliques...). Pour de nombreuses propriétés (les structures moléculaires, les fréquences de vibration, les potentiels d'ionisation).

Toutefois, ces méthodes souffrent encore de plusieurs défauts. Et par ailleurs, on ne comprend pas toujours les bons ou les mauvais résultats de la DFT sur certains systèmes, et il n'existe aucuns véritables critères permettant d'améliorer une fonctionnelle donnée, ce qui rend parfois l'utilisation de la DFT délicate. De plus, les états excités ne sont pas accessibles dans le formalisme développé. Des développements récents en utilisant un formalisme dépendant du temps pour une description des états excités ont été faits [14].

I.3.5. Applications de la DFT

L'actuelle popularité de l'approche DFT est relativement récente ; W. Kohn ayant obtenu le Prix Nobel pour ses travaux sur la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité en 1998. Les premiers codes commerciaux (DeMon, Gauss et DMol) sont apparus seulement au début des années 90 alors même que le concept de la DFT était tout au plus considéré comme une simple référence dans les manuels de chimie quantique de l'époque. Au milieu des années 90, la DFT a connu sa véritable ascension et plusieurs applications dans le domaine de la chimie bio-inorganique ont vu le jour. Dans les années 2000, les calculs DFT sur des systèmes possédant des métaux de transition ont régné en maître notamment dans les journaux à publications scientifiques tels que les très connus *Journal of the American Chemical Society*, *Angew and te Chemie* et bien d'autres encore. Très peu de temps après, un certain nombre de groupes de chercheurs expérimentaux se sont intéressés de près aux possibilités que pouvaient représenter les calculs théoriques de type DFT et se sont investis dans des collaborations en ce sens. De nos jours, l'approche DFT s'est notablement démocratisée et elle est maintenant perçue comme un outil performant accessible à tous [15].

Cependant, aux yeux de certains puristes, la DFT, étant une méthode dite "monodéterminantal", elle ne peut a priori pas décrire correctement les systèmes multi configurationnels tels que les centres métalliques avec couplage de spin, les complexes formés de ligands dits "non-innocents" - pouvant jouer un rôle dans les processus rédox se produisant au sein de ces composés - ou encore les états de transition. En pratique, les calculs de type "spin non-restreint" - incluant, si nécessaire, l'approche *Broken Symmetry* de Noodleman qui sera décrite ultérieurement - permet de réaliser d'excellentes études sur de tels systèmes. Actuellement, les méthodes *ab initio*

Hartree-Fock et Post-Hartree-Fock et DFT co-existent et sont même complémentaires l'une de l'autre comme dans le domaine de la chimie organique. Au contraire, il est à noter que l'approche *ab initio* est relativement absente en chimie bio-inorganique [14,15].

La raison étant notamment la limitation que représente la taille des systèmes possédant un (des) centre(s) métallique à couche ouverte, communément étudiés dans ce domaine. Cette situation tend, tout de même, à changer comme nous allons le voir un peu plus loin dans ce paragraphe. De façon générale, il est maintenant usuel d'intégrer des calculs de chimie quantique au sein de publications dans les domaines de recherche appliquée. Ces calculs peuvent servir soit à valider les conclusions établies à l'issue de l'analyse des données expérimentales soit à exclure les possibilités qui ont été proposées au préalable. Ainsi, dans le domaine de la chimie bio-inorganique, il devient crucial de pouvoir établir des corrélations entre les données issues de l'expérience et celles issues de calculs théoriques, et ce, en dépit de la complexité des structures électroniques provenant des systèmes ainsi étudiés ou des limites de précision intrinsèques à toute approche théorique. Il faut donc tenter de faire correspondre les calculs avec les contraintes bien connues de l'expérience et, compte tenu du large panel de données spectroscopiques accumulées dans le domaine précité, cela va se révéler très enrichissant pour le chimiste théoricien qui va pouvoir juger de la validité de sa méthode de calcul [15].

I.4. La Densité Electronique :

Nous avons défini les électrons comme étant des particules indissociables et indiscernables. En effet, un électron ne peut être localisé en tant que particule individuelle par contre sa probabilité de présence dans un élément de volume peut être estimée et correspond à la densité électronique (ρ). Les électrons doivent donc être considérés dans leur aspect collectif (nuage électronique) et la densité électronique permet de connaître les régions de l'espace où les électrons séjournent le plus souvent. [16].

La densité électronique $\rho(\mathbf{r})$ est une fonction positive dépendant uniquement des 3 coordonnées (x, y, z) de l'espace. Cette quantité s'annule à l'infini et vaut N (nombre total d'électrons) lorsqu'elle est intégrée sur tout l'espace.

$$\left. \begin{array}{l} \rho(\mathbf{r} \rightarrow \infty) \\ \int \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = N \end{array} \right\} \text{(I.12)}$$

$\rho(\mathbf{r})$ représente donc, par définition, la probabilité de trouver un électron dans un volume unitaire dû défini par \mathbf{r} .

Ainsi, la densité électronique, à la différence de la fonction d'onde, est une observable. Finalement, on peut remarquer que $r(r)$ semble contenir assez d'informations pour décrire le système tandis que Ψ dispose de beaucoup plus d'informations dont certaines ne sont pas nécessaires pour la description de la liaison chimique [17].

L'ensemble de ces arguments semble indiquer que la densité électronique suffit à la détermination complète des propriétés d'un système atomique et c'est pour cette raison que plusieurs tentatives de mise en place d'un formalisme quantique basé sur cette quantité ont été proposées. Mais c'est à Hohenberg et Kohn que nous devons la proposition d'un formalisme exact (exempt de toute approximation) énoncé sous la forme de deux [17].

I.4.1 Les théorèmes de Hohenberg et Kohn

Le formalisme mathématique de cette théorie repose sur deux théorèmes établis par Pierre Hohenberg et Walter Kohn à la fin des années 30 ; ce dernier a été honoré par le prix Nobel de Chimie en 1998, pour ses contributions décisives au développement de la DFT qui se résume en deux théorèmes :



Figure I.1 : Prix Nobel de Chimie attribué à Walter Kohn en 1998

➤ Théorème 1 :

Deux potentiels extérieurs $V(\mathbf{r})$ et $V'(\mathbf{r})$ tel que $V = V' + C$, ou C est une constante, ne peuvent conduire à la même densité $n(\mathbf{r})$ pour l'état fondamental. Ce théorème peut être démontré à l'aide du principe variationnel, en considérant un état fondamental non dégénéré, l'hamiltonien du système s'écrit [18] :

$$H = T + V + V_{ee} \dots \dots \dots (I.13)$$

T et V_{ee} : Sont l'énergie cinétique des électrons et l'interaction électron-électron respectivement.

V : Est le potentiel extérieur (l'interaction ions-électrons dans ce cas), considérons qu'il existe un potentiel différent.

V' : Permettant de générer la même densité $n(\mathbf{r})$, l'hamiltonien pour le nouveau potentiel serait :

$$H' = T + V' + V_{ee} \quad (\text{I.14})$$

Si Ψ et Ψ' sont les fonctions d'onde de l'état fondamental associée à l'hamiltonien H et H' respectivement. D'après le principe variationnel on peut écrire :

$$E = \langle \Psi / H / \Psi \rangle < \langle \Psi' / H / \Psi' \rangle = \langle \Psi' / H + V - V' / \Psi' \rangle \quad (\text{I.15})$$

$$E < E' + \int n'(\mathbf{r})[v(\mathbf{r}) - v'(\mathbf{r})] d\mathbf{r} \quad (\text{I.16})$$

D'autre part on peut écrire aussi :

$$E' = \langle \Psi' / H' / \Psi' \rangle < \langle \Psi' / H + V - V' / \Psi' \rangle \quad (\text{I.17})$$

$$E' < E + \int n(\mathbf{r})[v'(\mathbf{r}) - v(\mathbf{r})] d\mathbf{r} \quad (\text{I.18})$$

L'addition de (I.7) et (I.11) en supposant que $n(\mathbf{r}) = n'(\mathbf{r})$ conduit à la contradiction

$E + E' < E + E'$ Par conséquent, il existe une seule densité électronique pour l'état fondamental. D'après ce théorème la variable de base n'est plus nécessairement la fonction d'onde ; la variable de base est désormais la densité électronique $n(\mathbf{r})$ qui décrit complètement l'état fondamental et toutes ses propriétés, ceci conduit à la formulation du second théorème de Hohenberg et Kohn.

➤ **Théorème 2 :**

Il existe une fonctionnelle universelle de la densité $F_{HK} [n]$ indépendante du potentiel extérieur V , qui peut être formellement définie par :

$$F_{HK} [n(\mathbf{r})] = \langle \Psi'[n] / T + V_{ee} / \Psi'[n] \rangle = T [n(\mathbf{r})] + V_{ee}[n(\mathbf{r})] \quad (\text{I.20})$$

Où \mathbf{T} , \mathbf{V}_{ee} et Ψ représentent respectivement l'opérateur d'énergie cinétique, l'opérateur d'interaction électron-électron et la fonction d'onde associée à l'état fondamental. L'énergie totale du système est donc une fonctionnelles de la densité, qui s'écrit :

$$E[\mathbf{n}] = E_{\text{HK}}[\mathbf{n}] + \int d\mathbf{r} v(\mathbf{r}) n(\mathbf{r}) \quad (\text{I.21})$$

Le terme $\int d\mathbf{r} v(\mathbf{r}) n(\mathbf{r})$ représente l'interaction noyaux-électrons. [19].

La fonctionnelle $E[\mathbf{n}]$ est minimale lorsque $\mathbf{n}(\mathbf{r})$ correspond à la densité électronique de l'état fondamental, cette propriété est aussi connue sous le nom du principe variationnel de Hohenberg et Kohn. Assertion importante, puisqu'elle permet connaissant la fonctionnelle de déterminer la densité $\mathbf{n}(\mathbf{r})$ associée à l'état fondamental de n'importe quel système [20].

I.4.2 Les équations de Kohn et Sham :

La résolution des équations de Kohn et Sham constitue la base des calculs DFT, comme nous avons déjà mentionné la forme exacte de potentiel d'échange-corrélation V_{xc} est inconnue. C'est en 1967 que Walter Kohn et Sham propose de ramener le problème à un système d'équations mono-électroniques pouvant être résolu de la même manière que la méthode Hartree-Fock. Kohn et Shamont pensé qu'il était primordial d'avoir une expression aussi précise que possible pour le terme énergie cinétique. Pour ce faire, ils ont introduit un développement supplémentaire qui consiste à remplacer le système réel interactif en un système fictif non interactif dont l'état fondamental est caractérisé en tout point par la même densité $\rho(\mathbf{r})$ que le système d'électrons en interaction.

Cette approche réalise une correspondance exacte entre la densité électronique, l'énergie de l'état fondamental d'un système constitué de fermions non interactifs placés dans un potentiel effectif et le système réel à plusieurs électrons en interaction soumis au potentiel réel. De ce fait, la densité électronique et l'énergie du système réel sont conservées dans ce système fictif. Pour ce système fictif, les théorèmes de Hohenberg et Kohn s'appliquent également. La fonctionnelle de la densité $\mathbf{F}[\rho(\mathbf{r}^{\rightarrow})]$ pour le système interactif peut être exprimée par l'expression suivante :

$$\mathbf{F}[\rho(\mathbf{r}^{\rightarrow})] = T_0[\rho(\mathbf{r}^{\rightarrow})] + E_H[\rho(\mathbf{r}^{\rightarrow})] + E_{XC}[\rho(\mathbf{r}^{\rightarrow})] + V_{\text{ext}}[\rho(\mathbf{r}^{\rightarrow})] \quad (\text{I.22})$$

$\mathbf{T}_0[\rho(\mathbf{r}^{\rightarrow})]$: L'énergie cinétique du gaz d'électrons non interagissant.

$E_H[\rho(\vec{r})]$: Le terme Hartree.

$E_{xc}[\rho(\vec{r})]$: Energie d'échange- corrélation est fonctionnelle additionnelle qui décrit l'interaction interélectronique.

$V_{ext}[\rho(\vec{r})]$: Inclut l'interaction coulombienne des électrons avec les noyaux.

Le terme de Hartree et celui de l'énergie cinétique jouent un rôle important dans la description des états des électrons libres. La différence entre l'énergie cinétique réelle et celle des électrons non interagissant ainsi que la différence entre l'énergie d'interaction réelle et celle de Hartree sont prises en compte dans l'énergie d'échange et corrélation $E_{xc}[\rho(\vec{r})]$. L'équation de Schrödinger à résoudre dans le cadre de l'approche de Kohn et Sham est de la forme suivante [18] :

$$\left[-\frac{\hbar}{2m_e} \nabla^2 + V_{eff}(\vec{r}) \right] \varphi(\vec{r}) = \epsilon_i \varphi(\vec{r}), i=1, N, \dots \quad (I.23)$$

Où le potentiel effectif est de la forme :

$$V_{eff} = V_{ext} + \int \frac{\rho(r')}{|r-r'|} dr' + V_{xc} \dots \quad (I.24)$$

Le potentiel d'échange et de corrélation est donné par la fonctionnelle dérivée :

$$V_{xc}(r) = \delta E_{xc}[\rho(r)] / \delta \rho(r) \dots \quad (I.25)$$

Et la densité est donnée par une somme de l'ensemble des orbitales occupées :

$$\rho(r) = \sum_{i=1}^N |\varphi_i(r)|^2 \dots \quad (I.26)$$

I.4.3 Différents types de fonctionnelles

Jusqu'à présent, la DFT apparaissait comme une méthode précise. Cependant, avant que les équations DFT et Kohn-Sham puissent être utilisées en pratique, nous avons besoin d'une formulation de E_{xc} , et nous sommes obligés d'utiliser une approximation. Il existe trois types d'approximations fonctionnelles pour ce terme : les approximations de densité locale (LDA), les approximations de gradient généralisées (GGA) et les approximations fonctionnelles hybrides [21].

I.4.4. Approximation de la densité locale LDA :

LDA signifie "Local Density Approximation", et ces fonctions, qui reposent uniquement sur la densité de chaque point du système tout en ignorant toute influence de l'inhomogénéité de la densité électronique de ce point, ne sont plus largement utilisées. Ils produisent des résultats précis lorsque la densité varie lentement au cours du système étudié [22].

Les mots-clés correspondant dans Gaussien sont SVWN (échange : **Slater** ; corrélation : **Vosko, Wilk, Nusair**) et SVWN5. Ces méthodes fournissent souvent d'assez bonnes propriétés moléculaires (géométrie, fréquences) mais conduisent généralement à de très mauvaises données énergétiques telles que les énergies de liaison etc. [23]

I.4.5 Approximation du Gradient Généralisé (GGA) :

Au niveau moléculaire, les inhomogénéités de la densité peuvent se révéler les conséquences et le besoin d'introduire ces effets dans la fonctionnelle d'échange-corrélation. Ainsi, dans le but de rechercher de meilleures performances et des résultats bien précis, et comme une tentative de hiérarchisation des approximations de la fonctionnelle d'échange-corrélation [24]. Une autre approximation très intéressante en LDA est l'approximation du gradient généralisé (GGA) [24] qui consiste à rendre dépendante non seulement de la densité électronique mais également de son gradient c'est à dire inclure une correction de gradient, pour prendre en compte localement des inhomogénéités des densités dans le traitement de l'énergie d'échange corrélation [25]. Dans cette approximation, l'expression d'*EXC* s'écrit en fonction de la densité électronique et son gradient sera sous la forme suivante :

$$E_{xc}^{GGA}(\rho(\vec{r}^{\rightarrow})) = \int (\rho(\vec{r}^{\rightarrow}) f_{xc}(\rho(\vec{r}^{\rightarrow}), \rho(\vec{r}^{\rightarrow}))) d^3r \quad (I.28)$$

$f_{xc}(\rho(\vec{r}^{\rightarrow}), (\vec{r}^{\rightarrow}))$: Est une fonction de la densité locale et du gradient de la densité. De même que précédemment, on peut séparer les termes d'échange et de corrélation :
 $E_{xc}^{GGA}(\rho(\vec{r}^{\rightarrow})) = E_x^{GGA}(\rho(\vec{r}^{\rightarrow})) + E_c^{GGA}(\rho(\vec{r}^{\rightarrow})) \quad (I.29)$

Plusieurs expressions des énergies d'échange et de corrélation ont été proposées. En principe, il est possible de les conjuguer à volonté mais, en pratique, seules quelques combinaisons sont utilisées. On retiendra plus particulièrement la fonctionnelle de corrélation de Lee, Yang et Par [26] et la fonctionnelle d'échange de *Becke* ainsi que la fonctionnelle d'échange-corrélation proposée par Perdew et Wang qui ont été utilisées ici.

L'approximation GGA a fait ses preuves dans de très nombreux cas et est connue pour donner de meilleurs résultats que la LDA, notamment pour les systèmes magnétiques.

Les systèmes avec des fortes variations de densité électronique sont ainsi décrits plus correctement. Plus récemment, des améliorations de la GGA ont été proposées afin de mieux décrire les interactions à plus longue distance. En méta-GGA, le second ordre du gradient de la densité électronique est également introduit en tant que paramètre d'entrée [27]. Enfin, en hyper-GGA, l'échange exact est introduit dans le but de permettre un traitement de la corrélation plus fin. [28].

I.5. Logiciels utilisés

I.5.1. Logiciel de calcul : GAUSSIAN-09W Révision-D.01-SMP

Le GAUSSIAN est un logiciel de chimie numérique, créé à l'origine par John Pople et sorti en 1970 (Gaussien 70). Il a été depuis sans cesse mis à jour. Le nom vient de l'utilisation par Pople d'orbitales gaussiennes pour accélérer le calcul par rapport aux logiciels utilisant des orbitales de Slater. Ceci a facilité le développement de la chimie numérique, en particulier les méthodes ab comme Hartree-Fock. Les droits de Gaussien étaient initialement détenus par l'université Carnegie-Mellon, et plus tard Gaussien, Inc. Gaussien est rapidement devenu un programme de structure électronique très populaire et largement utilisé. Les fonctionnalités de logiciel gaussien permettent l'évaluation des points suivants :

- Minimums d'énergie.
- Etats de transition.
- Chemins réactional.
- Fréquences de vibrations de spectres I.R.
- Effets de solvant.
- Propriétés moléculaires-observables issues des spectroscopiques R.M.N, IR.etc.

Il existe d'autres logiciels de chimie quantique, utilisés par la DFT et qui sont présentés dans le tableau ci-dessous :

Tableau I.1: Quelques logiciels de chimie quantique [29].

Logiciel	Provenance	Base	Functionalités
Gaussian	USA	Gaussienne	<p>_ Le plus populaire et le plus usité</p> <p>_ Idéal pour les systèmes à couches fermées</p> <p>_ Plusieurs méthodes disponibles</p> <p>:</p> <ul style="list-style-type: none"> - HF: RHF, UHF, ROHF, ... - DFT: LDA, GGA, hybrides - MØller-Plesset, CI, CASSCF
Ocra	Allemagne	Gaussienne	<p>Plusieurs méthodes disponible:</p> <ul style="list-style-type: none"> - HF: RHF, UHF, ROHF, ... - DFT: LDA, GGA, hybrids - MØller-Plesset, CI, CASSCF - Semi-empiriques: AM1, PM3, ZINDO, MNDO, ... - Prédiction des propriétés moléculaires, électroniques et magnétiques d'atomes, molécules et clusters <p>:</p> <ul style="list-style-type: none"> - Calculs des états excités (TDDFT) -Modélisation de paramètres spectroscopiques (RPE, RMN, Mössbauer, IR et Raman, ...)
deMon	Canada	Gaussienne	Calculs précis et rapides des systèmes de grande taille incluant des métaux de transition avec optimisation de géométrie et recherche des états de transition
DGauss	USA	Gaussienne	<p>Prédiction des propriétés moléculaires, électroniques et magnétiques d'atomes, molécules et clusters :</p> <ul style="list-style-type: none"> - Calcul des fréquences IR et Raman - Simulation de spectres RMN et photo électroniques, - Densités d'états en chimie du solide, ...
Dmol	Suisse	Gaussienne	<p>Code utilisé en recherche dans l'industrie pharmaceutique</p> <p>Prédiction des propriétés thermochimiques et optiques</p>

I.5.2 Chem-Draw Professionnel.

Chem-Draw est un éditeur de structures développées des molécules. Introduit pour la première fois en 1985 par David A. Evans et Stewart Rubinstein et plus tard par la société Chemeratics Cambridge Soft. La société a été vendue à Perkin Elmer en 2015. ChemDraw, avec Chem3D et ChemFinder, fait partie de la suite de programmes ChemOffice. Il est disponible pour Macintosh et Microsoft Windows.

Une version simplifiée, tactile optimisée pour l'i Pad a été lancée fin 2015 [31].

Références :

- [1] “ F. Bouklihacene, Thèse de doctorat, université Abou-bekr Tlemcen, 2016, Algérie ”
- [2] “J.A. McCammon, S.C. Harvey: Dynamics of Proteins and Nucleic Acids, Cambridge, 1987”.
- [3] “ I. Daoud, Thèse de doctorat, université Abou-bekr Tlemcen, 2015, Algérie ”.
- [4] L. H. Thomas, Proc. Cambridge Philos. Soc. 23 (1927) 542.] Et Fermi [E. Fermi, Z. Phys 48 (1928) 73
- [5] W. Kohn et L.J. Sham, Phys.Rev. 140 (1965) A1133”.
- [6] F. Neese. Prediction of molecular properties and molecular spectroscopy with Density
- [7] functional theory: from fundamental theory to exchange coupling. Coordination chemistry reviews 253 (2008) 526-563.
- [8] “ M. Medjdoub ; A. Ghomri, Thèse de doctorat, université Abou-bekr Tlemcen, 2011-2012, Algérie ”.
- [9] T. Koopmans, Über die Zuordnung von Wellenfunktionen und Eigenwerten zu den Einzelnen Elektronen Eines Atoms, Physica E. 1 (1934) 104-113.
- [10] R. G. Pearson, Absolute electronegativity and hardness: application to inorganic chemistry, Inorg. Chem. 27 (1988) 734-740.
- [11] R. G. Pearson, Recent advances in the concept of hard and soft acids and bases, J. Chem. Edu. 164 (1987) 561-567.
- [12] S. K. Saha, P. Ghosh, Hens, N. C. Murmu, P. Banerjee, Density functional theory and molecular dynamics simulation study on corrosion inhibition performance of performance of mild steel by mercapto-quinoline Schiff base corrosion inhibitor, Physica E 66 (2015) 332-341.
- [13] “ M. Medjdoub ; A. Ghomri, Thèse de doctorat, université Abou-bekr Tlemcen, 2011-2012, Algérie ”.
- [14] -“ C. Bench kH, mémoire de Master en Chimie Pharmaceutique, université de Biskra ,2013
- [15] “ M. Orio, Thèse de doctorat, Université Joseph-Fourier - Grenoble I, 2007. France
- [16] “ théorèmes H. Messaoudi, Nouvelle voie d'inhibition de la corrosion du cuivre par la cafiene, mémoire de magister, Université du 20 août 1955 – Skikda, 12/ 2014 ”.

- [17] “ Charles Kittel, Physique de l’Etat Solide7 ed, Dunod ”.
- [18] P. “Hohenberg, W. Kohn, Phys, Rev.1964, 136 864”.
- [19] “S. Sousa, P. Fernandes, and M. Ramos, General Performance of Dansit Functional, The Journal of Physical Chemistry A 111, pp 10439, Porto, Portugal, 2007”.
- [20] “Ahmed. A. Hasaneim. Myron Wyn Evans, Computational methods in quantum chemistry, World scientific, 2 vol, Egypt, 1999”.
- [21] etc. “ P. Chaquin, pratique de la chimie théorique, LCT, UPMC ”.
- [22] S.H. Vosko.L. Wilk, andM.Nussair “spin dependent electron liquid correlation energies for local spin density calculations: a critical analysis. Canadian Journal of Physics. 1980,58(8), 1200-
- [23] C. Lee, W. Yang, R. G. Parr, Phys, Rev. B1988,37, 785-789.
- [24] Lee, W. Yang, R. G. Parr, Phys, Rev. B1988,37, 785-789.
- [25] A. D. Becke, Phys, Rev. A1988, 38, 3098-3100
- [26] J. P. Perdew, Y. Wang, Phys, Rev. B199, 45, 13244-13249.
- [27] J. P. Perdew, J. A. Chevary, S. H. Vosko, K. A. Jackson, M. R. Pederson, D. J. Singh, C. Fiolhais, Phys, Rev. B1992, 46, 6671-6687.
- [28] J. P. Perdew, S. Kurth, A. Zupan, P. Blaha, Phys, Rev. Lett.1999, 82, 2544-2547.
- [29]’’. -F. Basolo, Benjamin, p. et R. C. Johnson, The Chemistry of Metal complexes, 8, 1964”.
- [30] “-H. Schiff, Ann. Chem. Pharm.Suppl, 3, 343, 1864”.
- [31] “-F. Basolo, Benjamin, p. et R. C. Johnson, The Chemistry of Metal complexes, 8, 1964 ”.

Chapitre II

Corrosion, inhibiteurs de corrosion et les acides aminés

II.1. Introduction :

La corrosion est la détérioration d'un matériau ou de ses propriétés par des réactions chimiques avec l'environnement. Cette définition reconnaît que la corrosion est un phénomène néfaste : elle détruit le matériau ou réduit ses propriétés de sorte qu'il ne puisse pas être utilisé pour l'application prévue. Cette corrosion est une réaction interfaciale irréversible entre un matériau et son environnement, notamment consommation de matière ou dissolution d'ingrédients dans le milieu environnement. Cependant, la corrosion est un phénomène bienvenu, voire souhaitable. Elle détruit et élimine un grand nombre d'objets abandonnés dans la nature. Certains procédés industriels appelés aussi pour la corrosion. Par exemple, l'anodisation de l'aluminium est un film d'oxyde décoratif formé sur la surface métallique pour empêcher la corrosion atmosphérique. Le polissage chimique ou électrochimique des métaux permet de dissoudre les métaux (corrodants) pour obtenir des surfaces lisses et brillantes [1,2].

II.2. Corrosion

II.2.1. Définitions

La corrosion est définie comme étant l'interaction physico-chimique entre un métal et son environnement entraînant des modifications dans les propriétés du métal et souvent une dégradation fonctionnelle du métal lui-même, de son environnement ou du système technique constitué par les deux facteurs [3].

II.2.2 Types de corrosion

La corrosion peut se développer suivant différents processus qui caractérisent chacun un type de corrosion [3].

II.2.2.1. Corrosion chimique

C'est une réaction chimique pure entre la surface d'un matériau et un gaz ou un liquide. Il n'y a pas d'électrolytes. Par exemple, lorsque l'acier ordinaire est oxydé par l'oxygène de l'air à haute température, il s'agit de corrosion chimique [3].

II.2.2.2. Corrosion biochimique

Il s'agit d'une attaque bactérienne des métaux, notamment dans les canalisations enterrées. Le mécanisme de ce mode de corrosion peut être chimique, par la production d'espèces corrosives (ex : CO_2 , H_2S , H_2SO_4 , NH_3 ...) et/ou par l'action de certaines bactéries capables de réduire les sulfates par l'hydrogène [3].



L'hydrogène provient par exemple des régions cathodiques, il y a donc une dépolarisation des cathodes et formation accélérée de Fe^{2+} aux anodes.

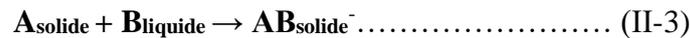


II.2.2.3. Corrosion accompagnée d'usure

Lorsque les produits de corrosion forment des dépôts continus adhérents sur les surfaces métalliques, ils ralentissent la vitesse de corrosion. Cette couche peut être enlevée à certains endroits par abrasion, abrasif ou agressif. La corrosion est alors accélérée lorsque la surface métallique est exposée. [3].

II.2.2.4. Corrosion électrochimique

Les phénomènes électrochimiques sont les plus importants dans la corrosion, en effet, lorsqu'un réactif est liquide et l'autre solide, ou s'il existe une hétérogénéité du métal ou du réactif, présentant une asymétrie de composition, celle-ci se manifestera. Type de pieu dans lequel la zone constituant l'anode est érodée ou corrodée. Pour la corrosion électrochimique, nous avons :



Lorsque l'électrode composite est immergée dans l'électrolyte, elle forme un Phénomène de corrosion électrochimique [4,5].

II.2.2.5 La corrosion bactérienne :

La corrosion bactérienne représente l'attaque des métaux par les produits du métabolisme de certains micro-organismes. On l'observe le plus souvent sur les canalisations enterrées et sur les ouvrages immergés en eau de mer [6].

II.2.3. Formes de corrosion

Différentes formes de corrosion, selon la nature et les propriétés du matériau son environnement, qui peut être identifié et répertorié en fonction de ses manifestations primaires visible [7,8] : corrosion généralisée, corrosion localisée, corrosion par piqûres, corrosion cavernueuse, corrosion galvanique, corrosion sous contrainte, corrosion intergranulaire et corrosion liée à des effets mécaniques.

II.2.3.1: La corrosion uniforme :

Il s'agit d'une perte de matière plus ou moins régulière sur toute la surface. Cette attaque se produit surtout sur les métaux exposés à des environnements acides.



FIGURE II.1: Corrosion générale (rouille) d'une pièce en acier

II.2.3.2: Corrosion localisée :

Les différentes formes de corrosion localisées sont habituellement dues à la détérioration locale d'une très fine couche protectrice appelée couche passive formée à la surface d'un métal par sa réaction avec le milieu environnant.

Il existe de nombreuses formes de corrosion localisée parmi lesquelles on cite les cas les plus souvent rencontrés [9,10] (**tableau I.1**)

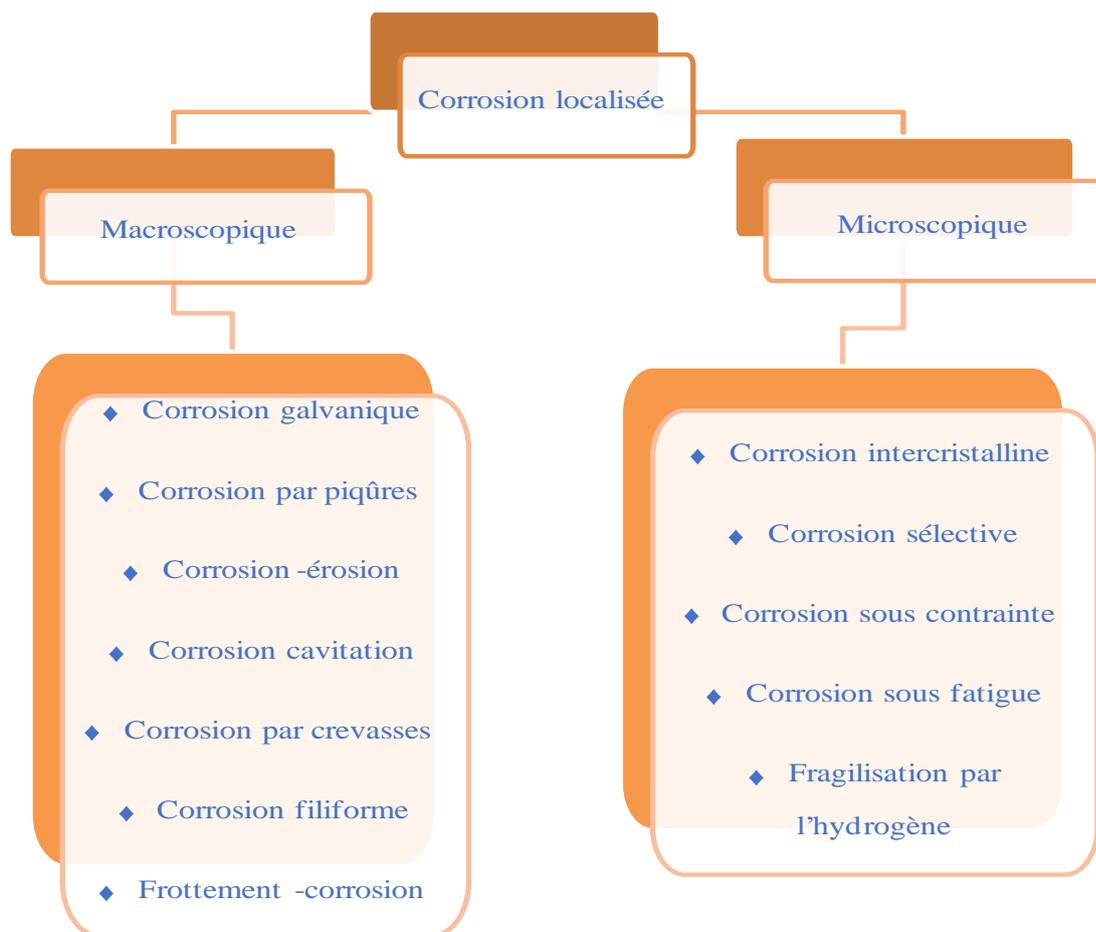


FIGURE II.2 : Les différentes formes de la corrosion localisée

Type de corrosion	Definition
Corrosion galvanique	Qui est due à la formation d'une pile électronique entre deux métaux, la dégradation du métal le moins noble s'intensifie.
Corrosion caverneuse	Il s'agit d'une forme de corrosion par ventilation différentielle (Différence d'accessibilité à l'oxygène entre les deux parties Structure) Apporte des cellules électrochimiques.
Corrosion par piqûres	Attaque fortement localiser aux secteurs spécifiques ayant pour résultat des petits puits qui pénètrent dans le métal et peuvent mener à la perforation.
Corrosion sélective	Un composant d'un alliage (habituellement les plus actifs) est sélectivement enlevé d'un alliage.

Corrosion intergranulaire	Qui est une attaque sélective aux joints de grains, souvent il s'agit des phases qui ont précipité lors d'un traitement thermique.
Corrosion-érosion	Qui est due à l'action conjointe d'une réaction électrochimique et d'un enlèvement mécanique de matière. Elle a souvent lieu sur des métaux exposés à l'écoulement rapide d'un fluide.

Tableau II.1 : Différents types de corrosion localisée [11,12].

II.2.4. Facteurs influençant la corrosion :

Les phénomènes de la corrosion dépendent d'un grand nombre de facteurs et ils peuvent être classés en quatre groupes principaux [13]. (Tableau II.2)

Tableau II.2 : Principaux facteurs de corrosion [13].

Facteurs du milieu Corrosif	Facteurs métallurgiques	Facteurs définissant les conditions d'emploi	Facteur dépendant du temps
<ul style="list-style-type: none"> -Concentration du réactif - Teneur en oxygène - pH du milieu - Température - Pression 	<ul style="list-style-type: none"> - Composition de l'alliage - Procédés d'élaboration - Impuretés - Traitement thermique - Traitement mécanique 	<ul style="list-style-type: none"> - Etat de surface - Forme des pièces - Emploi d'inhibiteur - Procédés d'assemblage 	<ul style="list-style-type: none"> - Vieillessement - Tensions mécaniques - Modification des revêtements protecteurs

La vitesse de corrosion des métaux dans un environnement corrosif dépend des propriétés de ces deux paramètres. La température et le pH affectent directement la vitesse de corrosion et indirectement via la phase aqueuse (eau condensée, eau générée). La pression partielle de CO₂ affecte directement les conditions d'écoulement, le film formé sur la surface métallique et la pression [13,14].

II.2.5. Mécanismes de corrosion

Bien que les formes de corrosion citées plus haut soient diverses, les mécanismes de base de la désagrégation d'un concret métallique en milieu aqueux ont la similitude qui est d'être électrochimique. Ces mécanismes résultent d'un instrumenté de réactions qui se produisent à l'interface métal - électrolyte et qui mettent en jeu des électrons et des somme chimiques. Ces réactions électrochimiques peuvent être décrites de la manière simplifiée suivante :

Réaction anodique de dissolution du métal (M)



Réaction cathodique de réduction d'une espèce de l'électrolyte (O) :



L'espèce susceptible de se réduire devant être présente en quantité suffisamment importante dans le milieu [15]. Lorsqu'un métal est mis en contact avec une solution agressive, les comportements qui peuvent se manifester sont cités ci-dessous :

- Corrosion du métal
- Immunité du métal,
- Passivité du métal,
- Recouvrement du métal par un composé minéral.

Le diagramme de POURBAIX [16] montre pour le cas du fer en milieu aqueux :

- Un domaine de corrosion où le fer se dissout dans la solution et forme des sels et des hydroxydes solubles.
- Un domaine de passivation où le fer est protégé par un film superficiel qui l'isole du milieu ambiant. C'est un domaine où le métal est protégé contre la solution, si le film a pu se former d'une manière uniforme, s'il reste adhérent et si, mécaniquement, rien ne vient le détruire.
- Un domaine d'immunité où le fer reste à l'état métallique et ne peut donc se corroder, les réactions d'oxydation n'étant plus possibles. C'est le domaine de la protection cathodique. La présence des substances chimiques telles que : CO_2 , H_2SO_4 , HCl , H_2S , ...etc. ; Conduit à une acidification de l'eau.

Lorsque, le pH est dans le domaine acide ($\text{pH} < 4$) (voir **figure II.3**), en plus de la réduction d'oxygène (Milieu aéré), la formation d'hydrogène devient une réaction cathodique supplémentaire. Le film d'oxyde ferreux est dissous et la vitesse de corrosion augmente. Alors que, dans la zone de pH intermédiaire, soit 4 à 10, le taux de corrosion est presque constant, un dépôt d'oxyde ferreux poreux, peu dense et soluble, recouvre la surface métallique. Il est continuellement renouvelé par le processus de corrosion.

Si le pH est élevé ($\text{pH} > 10.5$), la vitesse de corrosion chute encore. Un film d'oxyde ferreux protecteur se forme à la surface du fer, qui ne se dissout qu'à pH encore plus élevé, en raison de la transformation du fer en espèces types anionique telles que HFeO_2^- :

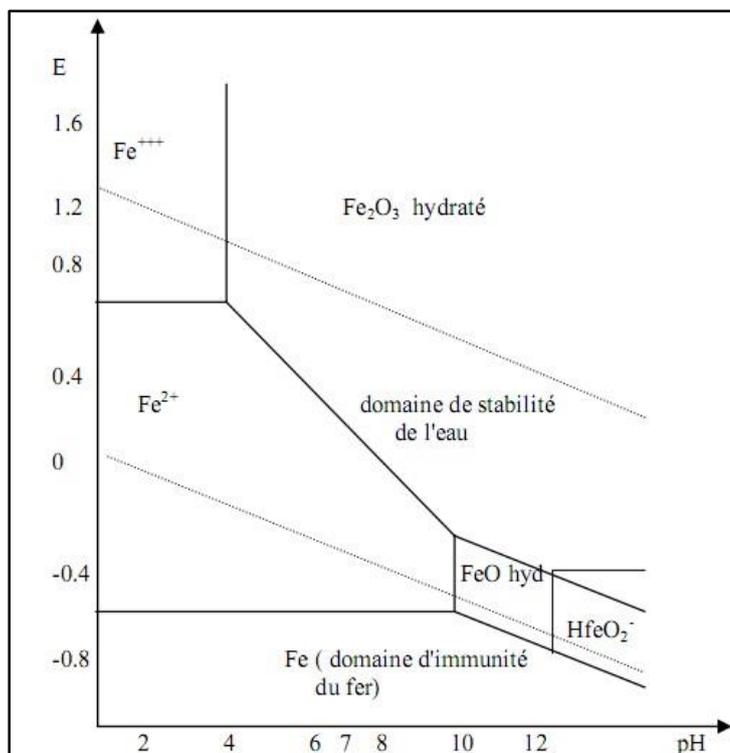


Figure II.3. Diagramme E-pH du fer dans l'eau pure à 25 °C [16].

II.3. Inhibiteurs de corrosion

II.3.1. Introduction :

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

du milieu, par adjonction d'inhibiteurs, connaît une large application industrielle, spécialement dans l'industrie de décapage et détartrage, la stimulation des puits de pétrole et les circuits fermés. C'est un procédé facile à réaliser et souvent acceptable sur le plan du prix de revient. Cependant des conditions d'application abusives peuvent entraîner des conséquences dangereuses [17].

II.3.2. Définition

Le mot « inhiber » est dérivé du latin *inhiber* qui signifie arrêter, retenir. Le mot « Inhibition » est employée en chimie et en corrosion depuis 1907 [18]. Un inhibiteur est un composé chimique que l'on ajoute en petite quantité au milieu pour diminuer la vitesse de corrosion. Le degré d'inhibition R_i , ou rendement d'inhibition caractérise le ralentissement de la corrosion dû à la présence d'un inhibiteur. Il dépend, entre autres, de la concentration de l'inhibiteur.

$R_i = (U_0 - U) / U_0$ Ici, U_0 et U désignent respectivement les vitesses de corrosion en l'absence et en présence d'inhibiteur.

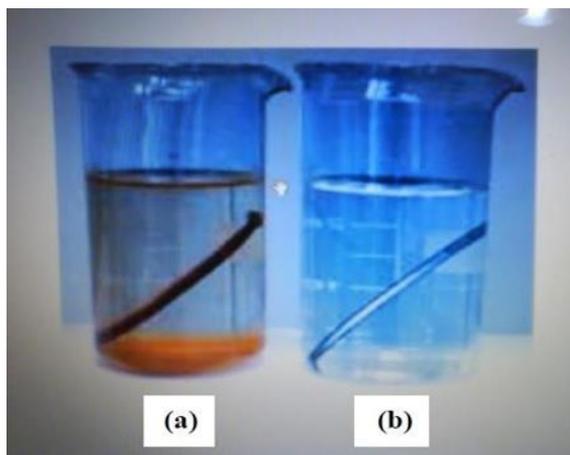


Figure II.4: Métal au contact d'un milieu agressif:(a) – sans inhibiteur et (b) – avec inhibiteur

II.3.3. Propriétés d'inhibiteurs

Un inhibiteur de corrosion doit vérifier un certain nombre de propriétés fondamentales [19].

- Abaisser la vitesse de corrosion d'un métal, sans 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.
- Être peu onéreux.

II.3.4. Fonctions essentielles

Un inhibiteur de corrosion doit mesurer la vitesse de corrosion de l'acier espace en conservant ses caractéristiques physico-chimiques. Il doit participer non strictement appuyer en fait des autres constituants du milieu, simplement parce que ne pas influencer sur le fondement des argent contenues pendant ce milieu.

Un inhibiteur est définitivement reconnu comme tel s'il est stable à la température d'utilisation et efficace à faible concentration [19].

Un inhibiteur doit convenir stable endroit des oxydants et recevable avec les standards de non toxicité. Avec les exigences environnementales, il est prescrit des produits verts qui ne sont pas nocifs dans lequel l'environnement, ces produits sont biodégradables. Enfin, un inhibiteur doit convenir peu onéreux [20].

II.3.5. Les classes d'inhibiteurs

On peut classer les inhibiteurs de différentes façons [21] (**figure II.2**) :

- Par domaine d'application
- Par réaction partielle
- Par mécanisme réactionnel

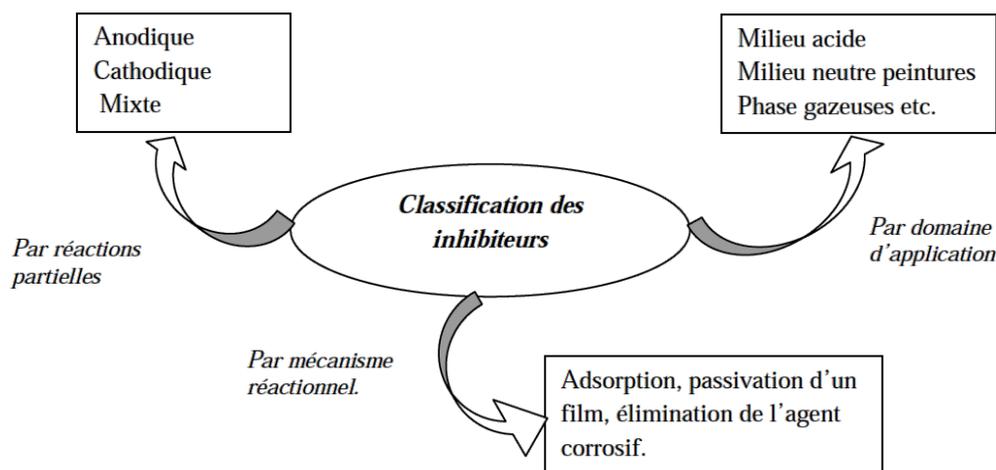


Figure II.5. Classement des inhibiteurs de corrosion [21].

- Soit à partir de la formulation des produits (inhibiteurs organiques ou minéraux).
- Soit à partir de leur mécanisme d'action électrochimique (inhibiteurs cathodiques, anodiques ou mixtes).
- Soit à partir de leurs mécanismes d'interface et principes d'action (adsorption à la surface du métal et/ou formation d'un film protecteur) [22].

- **Par domaine d'application :**

Inhibition en milieu acide : Les inhibiteurs en milieu acide sont créés dans éviter l'attaque de l'fonte appendant du ponçage âcre. Dans l'entreprise pétrolière, on les ajoute aux fluides de forage. Les inhibiteurs les principalement aisément utilisés sont des molécules de type organique. Ces molécules s'adsorbent à la l'aire du nickel et ralentissent conséquemment la corrosion. Elles contiennent une cellule non polaire, hydrophobe et relativement volumineuse, constituée surtout d'atomes de carbone et d'hydrogène, et une cellule polaire hydrophile, constituée d'un ou multiple centres fonctionnels, tels $-NH_2$ (amine), $-SH$ (mercapto), $-OH$ (hydroxyle), $-COOH$ (carboxyle), $-PO_3$ (phosphate), et à eux dérivés. La molécule se lie (par adsorption) à l'aire du métal pour son antienne fonctionnel, puis que sa cellule non polaire bloque relativement l'aire active [23] D'autres inhibiteurs forment des complexes peu solubles avec les ions métalliques provenant de la dissolution. Ces complexes précipitent à la surface et forment des couches superficielles ralentissant ainsi la dissolution du métal.

Inhibition en milieu neutre : La corrosion en milieu neutre est normalement due à l'oxygène dissous. Les risques d'une attaque diminuent considérablement si l'on empêche l'oxygène d'accéder à la surface (inhibition cathodique). Alternativement, on peut diminuer la vitesse de

la réaction partielle anodique en rendant le métal passif (inhibition anodique). On peut encore inhiber la corrosion par des substances tels les benzoates, qui s'adsorbent à la surface et bloquent des sites de réaction. Ce dernier mécanisme s'apparente à celui décrit précédemment pour les milieux acides [24].

Inhibiteurs pour peintures : L'utilisation de ce type d'inhibiteurs permet la formation d'une barrière physique entre le milieu agressif et le métal à protéger. Les peintures contiennent des pigments inorganiques ou des tanins qui agissent comme inhibiteur de corrosion.

- **Par réaction partielle :**

Les inhibiteurs cathodiques :

L'action de ces inhibiteurs se traduit par une diminution de la vitesse de réaction cathodique, provoquant ainsi un déplacement du potentiel de corrosion vers des valeurs moins nobles.

Les inhibiteurs anodiques :

Il existe de nombreux inhibiteurs d'anode. Ce sont des substances inorganiques telles que les ortho phosphates, les silicates, les chromates. Leur fonctionnement consiste à augmenter la valeur du potentiel de corrosion du matériau à une valeur à laquelle un film de passivation protecteur se forme sur l'anode [24].

Les inhibiteurs mixtes :

Ces inhibiteurs diminuent la vitesse des deux réactions partielles, mais modifient peu le potentiel de corrosion [25].

- **Par mécanisme réactionnel :**

Différents types d'inhibiteurs peuvent être distingués en les classant selon les mécanismes réactionnels mis en jeu et leur mécanisme d'action. Inhibiteurs qui agissent par adsorption, passivation ou précipitation.

Les inhibiteurs d'adsorption sont généralement des inhibiteurs organiques. En adhérant à la surface métallique, ils préviennent les effets des fluides agressifs. Leur fixation se fait principalement par la fonction active de l'inhibiteur. Cependant, des parties polaires peuvent également être adsorbées. Ceux qui fonctionnent par chimisorption sont souvent plus efficaces que ceux qui fonctionnent par physisorption, car le partage d'électrons renforce la liaison entre le métal et l'inhibiteur. En général, en présence de chimisorption, les molécules inhibitrices agissent comme des donneurs d'électrons et les métaux agissent comme des accepteurs d'électrons.

Les inhibiteurs qui agissent par passivation sont généralement des inhibiteurs minéraux, Ils provoquent une passivation spontanée du métal en renforçant la couche d'oxyde naturellement formée à la surface du métal. Ils sont réduits dans les pores de la couche d'oxyde/hydroxyde plus ou moins protectrice qui se forme naturellement à la surface du métal. La chromatisation est l'un des inhibiteurs de passivation typiques, mais sa cancérogénicité et sa toxicité élevée réduisent considérablement son utilisation.

L'agent anti-précipitation provoque la formation d'un film superficiel de sels inorganiques ou de complexes organiques peu solubles formés lors de la précipitation des produits de réaction cathodique tout en bloquant la dissolution anodique. Ce sont généralement des sels de bases Faibles et fortes telles que les borates, les silicates, les phosphates, les polyphosphates et les sels de zinc [27,26].

- **Par composition chimique :**

Les inhibiteurs organiques :

Les inhibiteurs organiques représentent un groupe très important d'inhibiteurs de corrosion. La plupart de ces inhibiteurs ont dans leur structure principalement des atomes d'azote, de soufre ou d'oxygène. Les inhibiteurs qui contiennent du soufre sont plus efficaces que ceux qui contiennent l'azote, parce que le soufre est un meilleur donneur d'électrons que l'azote. La principale caractéristique de ces inhibiteurs est leur efficacité élevée, même à faible concentration. L'effet inhibiteur augmente souvent avec le poids moléculaire de l'inhibiteur. L'utilisation d'inhibiteurs organiques est actuellement préférée à celle d'inhibiteurs inorganiques pour des raisons d'écotoxicité essentiellement [28].

Les groupes fonctionnels usuels, permettant leur fixation sur le métal, sont les radicales amines (-NH₂), mer capto (-SH), hydroxyle (-OH), carboxyle (-COOH).

Les inhibiteurs organiques les plus utilisés sont des sous-produits de l'industrie pétrolière qui sont moins onéreux [29].

Les inhibiteurs inorganiques :

Environnementale a augmenté et une modification de la réglementation limitant les inhibiteurs de corrosion habituels en raison de leur toxicité.

Les produits naturels sont une bonne source d'inhibiteurs de corrosion écologiques, la plupart de leurs extraits contenant les éléments nécessaires tels que O, C, N et S, qui sont actifs dans les composés organiques, facilitant l'adsorption de ces composés sur des métaux ou des alliages pour former un film qui protège la surface et empêche la corrosion. Le développement de la

chimie verte et des technologies de la chimie verte offre de nouvelles méthodes de synthèse différentes substances (polymère, extrait de plante, acide aminé, liquide ionique...), considérées comme de nouveaux inhibiteurs de corrosion (Figure II.6. Classement des inhibiteurs de corrosion).

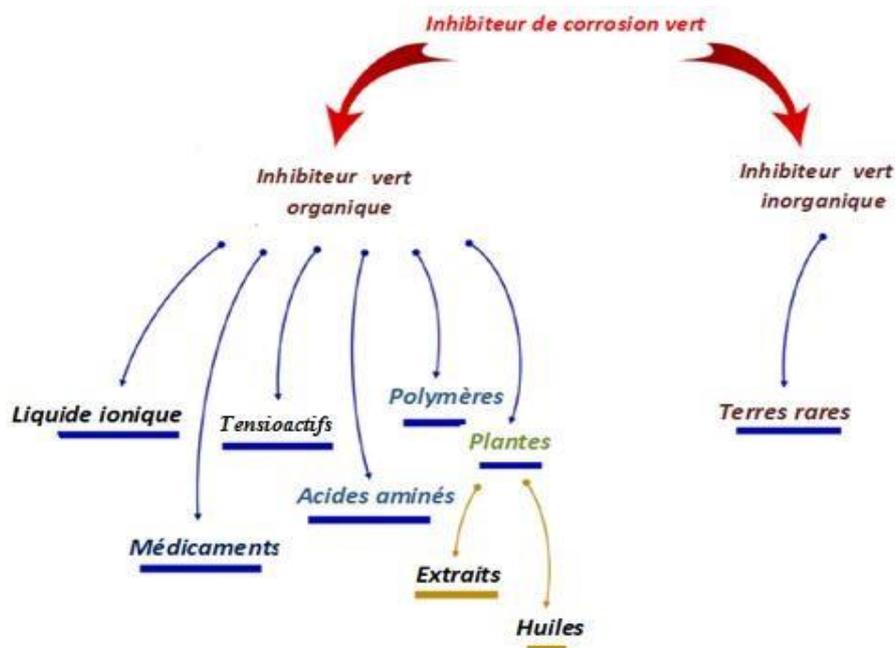


Figure II.6. Différentes classes des inhibiteurs verts de corrosion

II.3.6. Inhibiteurs amis de l'environnement :

La plupart des produits inhibiteurs de corrosions telles que les amines, les imidazoles, les oxadiazoles, les triazoles, etc. actuellement utilisés dans les différents domaines, sont menacés d'interdiction à cause de leur caractère nocif, toxique ou parfois cancérigène.

La substitution progressive de ces produits par des substances non-toxiques, biodégradables et potentiellement inhibitrices revêt un intérêt croissant et représente un objectif très recherché.

Dans ce contexte, plusieurs inhibiteurs de corrosion caractérisés par une inertie manifestée vis-à-vis de l'environnement et des écosystèmes appelés « eco-friendly » ou produits amis de l'environnement sont mis au point, qui peuvent être des éléments de terres rares ou de composés organiques. Ainsi, certains extraits de plantes naturelles ont suscité un intérêt particulier en tant qu'inhibiteurs de corrosion pour différents métaux et alliages. Ces extraits sont naturellement disponibles et constituent une source renouvelable [30].

Ces substances végétales, habituellement disponibles, sont constituées d'une composition de composés chimiques et l'inhibition de la corrosion est attribuée à globaux ses constituants et pas à une proton finances définie, ce qui est un empêchement là-dedans l'étude du mécanisme et là-dedans l'application industrielle [31].

En plus de ces matières végétales, de nombreux chercheurs se sont intéressés à des composés biochimiques à base *d'acides aminés*, non-toxiques, solubles en milieux aqueux et biodégradables, appelés parfois inhibiteurs verts. Ce genre d'inhibiteurs, mis en œuvre dans la protection contre la corrosion acide de certains métaux, tels que le nickel, le cobalt, le cuivre ainsi que le fer et l'acier, a donné beaucoup de satisfaction.

II.4. Acides aminés

II.4.1. Introduction

Un acide aminé ou aminoacide est un composé comportant toujours une chaîne carbonée plus ou moins longue, une fonction acide carboxylique (-COOH) et une amine qui, à une exception près, est une amine primaire (-NH₂). Dans les acides aminés naturels, qui constituent les peptides et protéines, ces deux fonctions sont supportées par le même carbone, noté carbone α , d'où le terme d'acides α -aminés.

Chapitre II : Corrosion, inhibiteurs de corrosion et les acides aminés

La connaissance des acides aminés est importante car ils sont à la base de la construction des protéines, classe majeure parmi les macromolécules du vivant. Cependant, les propriétés individuelles peuvent être plus ou moins fortement modifiées en fonction de leur environnement. A l'extrême, la fonction acide carboxylique et la fonction amine, portées par le carbone alpha sont presque toutes mobilisées par les liaisons peptidiques [32].

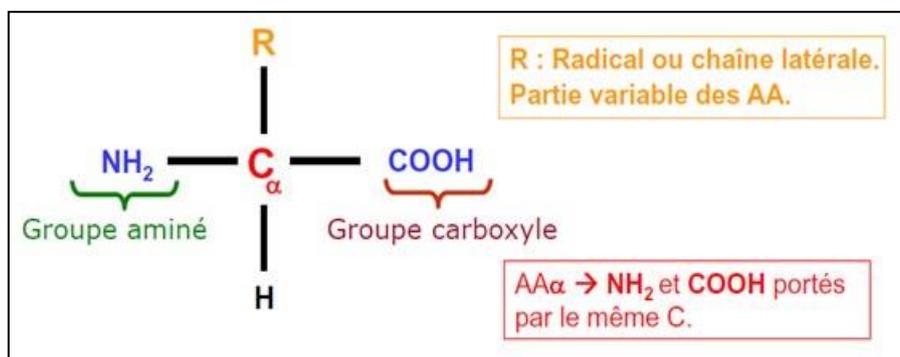


Figure II.7 Formule générale des acides aminés.

II.4.2. Codage des acides aminés

Le tableau ci-dessous (tableau II.3), présente les différentes manières du codage à trois lettres et à une lettre des acides aminés naturels [32,33].

Nom	Code à 3 lettres	Code à 1 lettre	Nom	Code à 3 lettres	Code à 1 lettre
Alanine	Ala	A	Leucine	Leu	L
Arginine	Arg	R	Lysine	Lys	K
Asparagine	Asn	N	Méthionine	Met	M
Acide aspartique	ASP	D	Phénylalanine	Phe	F
Acide glutamique	Glu	E	Proline	Pro	P
Cystéine	Cys	C	Serine	Ser	S
Glutamine	Gln	Q	Thréonine	Thr	T
Glycine	Gly	G	Tryptophane	Trp	W
Histidine	His	H	Tyrosine	Tyr	Y
Isoleucine	Ile	I	Valine	Val	S
			Séleno-cystéine	Sec	U

Tableau II.3 Codage des acides aminés naturels [34].

II.4.3. Acides aminés essentiels et non essentiels :

- Acides aminés essentiels :

Un acide aminé est dit essentiel lorsqu'il ne peut être synthétisé par l'organisme ce qui implique qu'il doit être apporté par l'alimentation [34].

- Acides aminés non essentiels :

Les acides aminés non essentiels peuvent être synthétisés par l'organisme lui-même [34].

La liste des acides aminés essentiels et non essentiels chez l'homme est indiquée sur le tableau II.4

Essentiels	Non essentiels
Histidine	Alanine
Leucine	Glutamine
Isoleucine	Glutamate
Valine	Aspartate
Isoleucine	Asparagine
Méthionine	Cystéine
Phénylalanine	Proline
Tryptophane	Glycine
Thréonine	Arginine
	Tyrosine
	Sérine

Tableau II .4 : Acides aminés essentiels et non essentiels [34].

II.4.4. Classification des acides aminés

Il existe plusieurs classifications des acides aminés et peuvent être groupé en fonction de la nature de leur chaîne latérale (la nature cyclique ou linéaire du radical [35].

Dans le répertoire des α -aminoacides, selon la nature de la chaîne latérale on distingue trois groupes.

➤ Les chaînes latérales des α -aminoacides apolaires

Elles sont de nature aliphatique : glycine, alanine, valine, leucine, isoleucine, méthionine et proline, ou aromatique : phénylalanine et tryptophane, elles sont donc très hydrophobes.

Les chaînes latérales de l'alanine, valine, leucine et de l'isoleucine sont de plus en plus volumineuses, ce qui s'accompagne d'un caractère hydrophobe croissant. La méthionine possède un atome de soufre nucléophile. Ce dernier possède des propriétés chimiques supplémentaires en raison de sa double électronique capable de se lier à des métaux. [36].

La proline diffère des 19 autres α -aminoacides par le fait que sa chaîne latérale est liée au carbone α mais aussi à l'azote du groupe α -amine, il en résulte la formation d'un hétérocycle pyrrolidone. La proline est donc un α -aminoacides puisqu'elle possède un groupe amine secondaire et non plus primaires. La phénylalanine par son groupe benzyle et tryptophane par son double cycle indole peuvent s'associer par recouvrement de leur nuage électronique π à d'autres composés possèdent comme eux un cycle aromatique [37].

➤ Les chaînes latérales des α -aminoacides polaires non ionisables

Ils possèdent des groupes fonctionnels hydroxyle, sulfhydryle ou amide. Ou alors Hydroxyle de la sérine et de la thréonine, dit hydroxyle des alcools primaires ou secondaires, Il est polaire et peut être ionisé très facilement. Comme l'isoleucine, la thréonine a deux centres Chiralité.

Les hydroxyles phénoliques de la tyrosine sont plus ionisables que les hydroxyles primaires Ou secondaire à la sérine ou à la thréonine, rendant la tyrosine plus hydrophobe

Phénylalanine. Bien que les chaînes latérales de la cystéine soient très hydrophobes ou sulfhydryle

Il est facile à ioniser et possède une excellente réactivité. Peut-être collé Hydrogène contenant des atomes d'oxygène ou d'azote, il peut aussi s'agir d'un proton Thiolisation chargée négativement. [38]

➤ Les chaînes latérales des α -aminoacides polaires ionisables

Ils possèdent des groupements fonctionnels dont la charge dans le milieu aqueux est fonction

De pH. Ils sont également très hydrophiles. Avec la chaîne latérale de l'acide aspartique

L'acide glutamique se termine par un groupe carboxyle β ou γ . chaîne

Les flancs de la lysine, de l'arginine et de l'histidine se terminent par des groupes azotés

Basique. La lysine a un groupe ε-amino primaire et l'arginine a un groupe

Celui de la guanidine et de l'histidine est un hétérocycle imidazole. La chaîne latérale de l'imidazole

Catalyseur nucléophile très efficace. Stockage d'azote sous sa forme combinée

L'hydrogène est un électrophile et un donneur de protons de liaisons hydrogène que l'autre azote est un nucléophile et un accepteur de proton dans une liaison hydrogène. [37]

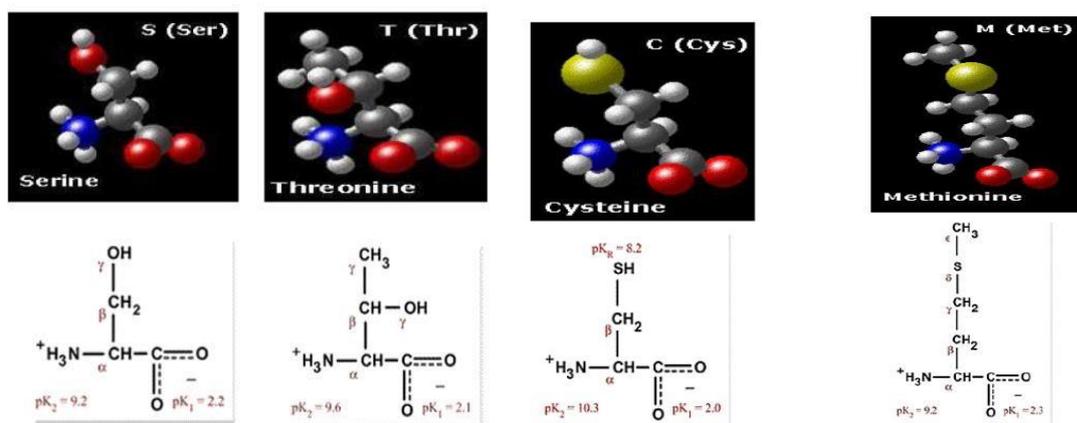


Figure II.8: les acides aminés aliphatique hydroxylés et soufrés.

II.4.5. Propriétés physico-chimiques générales des acides aminés

II.4.5.1. Propriétés ioniques :

Indépendamment de la nature du radical R, tous les acides aminés possèdent deux fonctions ionisables à pH physiologique [38].

- **Caractère amphotère**

- Les acides aminés contiennent un groupement -COOH acide et un groupement NH₂ basique.
- En solution, les groupements existent sous deux formes, l'une chargée et l'autre neutre **RCOOH, RCOO⁻ / R-NH₃⁺, R-NH₂**.
- Les acides aminés sont ainsi appelés : **amphotères**. - L'état d'ionisation varie en fonction du pH
 - **En milieu acide** : la fonction amine NH₂ s'ionise en captant un proton, l'acide aminé se trouve sous forme de cation (R-NH₃⁺).

- **En milieu basique** : la fonction acide s'ionise en libérant un proton, l'acide aminé se trouve sous forme d'anions (R-COO⁻).
- Le pH pour lequel les deux dissociations s'effectuent, est appelé point isoélectrique pHi[38].
- **Définition du pHi** : C'est le pH pour lequel on a un ion dipolaire ou Zwitterionnique de charge nette nulle, ne migrant pas dans une charge électrique.

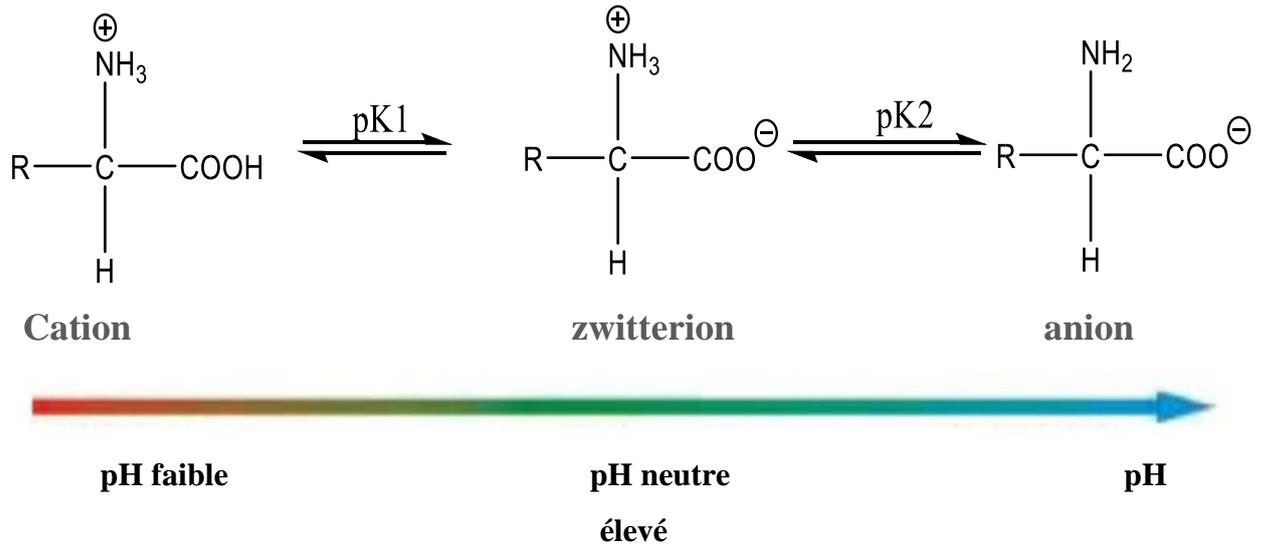


Figure II.9: Caractère amorphe des acides aminés [38].

• **Ion Zwitterion**

Est une forme neutre des acides aminés qui possèdent autant de charges positives que de charges négatives.

• **Notions de pk1, pk2, pkr :**

a. **Fonction -COOH : pk1**



- Ce groupement a un comportement acide faible : capable de céder un proton.
- La dissociation est incomplète et réversible.
- On définit ainsi la constante de dissociation ou constante d'acidité K1 pour chaque acide aminé.

$$K_1 = \frac{[\text{-COO}^-] [\text{H}^+]}{[\text{COOH}]}$$

On peut déduire $\text{pk1} = -\log K_1 \leftrightarrow \text{pk1} = -\log \frac{[\text{-COO}^-] [\text{H}^+]}{[\text{COOH}]}$ $\text{pH} = -\log [\text{H}^+]$

Pour $\text{pH} = \text{pK}_1 \rightarrow -\log [\text{H}^+] = -\log \frac{[-\text{COO}^-] [\text{H}^+]}{[\text{COOH}]} \rightarrow \frac{[-\text{COO}^-]}{[\text{COOH}]} = 1$

- Donc pour $\text{pH} = \text{pK}_1$ la concentration de la forme dissociée est égale à celle de la forme non dissociée.

- pk_1 correspond au pH de la demi-dissociation de la fonction carboxylique.

- Plus pk_1 est faible plus la fonction est acide [38].

b. Fonction amine $-\text{NH}_2$: pk_2

- Ce groupement fonctionnel a un comportement basique : capable de fixer un proton.



L'équilibre de dissociation peut être quantifié avec : $k_2 = \frac{[-\text{NH}_2] [\text{H}^+]}{[\text{NH}_3^+]}$

$[\text{NH}_3^+]$: - De même : $\text{pk}_2 = -\log \frac{[-\text{NH}_2] [\text{H}^+]}{[\text{NH}_3^+]}$.

Pour $\text{pH} = \text{Pk}_2 \rightarrow -\log [\text{H}^+] = -\log \frac{[-\text{NH}_2] [\text{H}^+]}{[\text{NH}_3^+]} \rightarrow \frac{[-\text{NH}_3^+]}{[-\text{NH}_2]} = 1$

- Donc pour $\text{pH} = \text{Pk}_2$ la concentration de la forme dissociée est égale à celle de la forme non dissociée. - Plus pk_2 est élevée plus la fonction a un comportement basique élevé.

- Lorsque le radical R n'est pas ionisable, le pH où l'acide aminé est amphotère qui correspond au pHi ou pH isoélectrique ou pH iso-ionique se calcule par la formule [39] :

$$\text{pHi} = \frac{1}{2}(\text{pk}_1 + \text{pk}_2) \dots \dots \dots \text{(II.8)}$$

c. Radical R : pKr

- Le pKr est défini pour les groupements R ionisables.

Le tableau (II.5) présente quelques propriétés physico-chimiques des vingt acides aminés naturels, les plus courants, liés aux propriétés de la chaîne latérale [40].

Tableau II.5. Propriétés des acides aminés naturels, liés aux propriétés de la chaîne latérale

[40]

Chapitre II : Corrosion, inhibiteurs de corrosion et les acides aminés

Abrev.	Nom	Type de Chaîne latéral	Masse Molaire (g. mol ⁻¹)	pHi	PK ₁ (□COOH)	pK ₂ (αNH ₃ ⁺)	PK _r (R)
Ala	Alanine	<i>Hydrophobe</i>	89.09	6.11	2.35	9.87	
Cys	Cystéine	<i>Hydrophile</i>	121.16	5.05	1.92	10.70	8.37
Asp	Acide aspartique	<i>Acide</i>	133.10	2.85	1.99	9.90	3.90
Glu	Acide glutamique	<i>Acide</i>	147.13	3.15	2.10	9.47	4.07
Phe	Phénylalanine	<i>Hydrophobe</i>	165.19	5.49	2.20	9.31	
Gly	Glycine	<i>Hydrophile</i>	75.07	6.06	2.35	9.78	
His	Histidine	<i>Base</i>	155.16	7.60	1.80	9.33	6.04
Ile	Isoleucine	<i>Hydrophobe</i>	131.17	6.05	2.32	9.76	
Lys	Lysine	<i>Basique</i>	146.19	9.60	2.16	9.06	10.54
Leu	Leucine	<i>Hydrophobe</i>	131.17	6.01	2.33	9.74	
Met	Méthionine	<i>Hydrophobe</i>	149.21	5.74	2.13	9.28	
Asn	Asparagine	<i>Hydrophile</i>	132.12	5.41	2.14	8.72	
Pro	Proline	<i>Hydrophobe</i>	115.13	6.30	1.95	10.64	
Gln	Glutamine	<i>Hydrophile</i>	146.15	5.65	2.17	9.13	
Arg	Arginine	<i>Basique</i>	174.20	10.76	1.82	8.99	12.48
Ser	Serine	<i>Hydrophile</i>	105.09	5.68	2.19	9.21	
Thr	Thréonine	<i>Hydrophile</i>	119.12	5.60	2.09	9.10	
Val	Valine	<i>Hydrophobe</i>	117.15	6.00	2.39	9.74	
Trp	Tryptophane	<i>Hydrophobe</i>	204.23	5.89	2.46	9.41	
Tyr	Tyrosine	<i>Hydrophile</i>	181.19	5.64	2.20	9.21	10.46

II.4.6. Fonction biologique :

Si les oses et les acides aminés gras sont considérés avant tous comme des substrats énergétiques, le rôle des acides aminés apparait davantage orienté vers la synthèse de molécules biologiques essentielles. Les acides aminés accomplissent beaucoup de fonctions vitales [41].

Ressources pour la croissance, entretien du métabolisme, contribution au bon fonctionnement du système immunitaire, etc.

Notre organisme peut synthétiser 10 acides aminés. Ces derniers sont appelés acides aminés non essentiels (puisque le corps peut les fabriquer sans devoir puiser à tout prix dans les aliments. Ces acides aminés sont : Glycine, Alanine, Sérine, Cystéine, Proline, Tyrosine, Acide aspartique, Acide glutamique, Asparagine et Glutamine.

L'acide aminé est un composé organique complexe. Il est principalement responsable de la Croissance et du développement du corps humain. Il joue un rôle crucial dans tous les processus de l'organisme comme indiqué ci-dessus :

Acides amines	Fonction
L'alanine et l'acide glutamique	Ils jouent un rôle vital dans le métabolisme du glucose dans la décomposition
La methionine	Elle est considérée comme une source de sulfures
La glycine	Elle amélioré le stockage du glycogène
La threonine	Elle permet à l'organisme d'éviter L'accumulation des graisses dans le foie
La lysine	Elle assure l'absorption adéquate du calcium et aides au maintien d'un bon équilibre de Nitrogène dans le Song
L'isoleucine	Elle est responsable de la baisse de la stabilisation et de la régulation du taux de sucre dans le sang
L'histidine	Cet acide aminé est utilisé dans le traitement de l'anémie
La phénylalanine et le tryptophane	Ils facilitent le contrôle du poids corporel en réduisant l'appétit

La proline	Elle stimule la libération d'insuline
L'asparagine	Elle retarde la croissance des tumeurs du cancer en stimulant le système immunitaire
La tyrosine	Elle est connue pour stimuler la synthèse de mélanine, Pigment responsable de la couleur brune de la peau et des Cheveux
Le tryptophane	Ils facilitent le contrôle du poids corporel en réduisant l'appétit et peut servir d'indicateur de sommeil, et d'antidépresseur

Tableau II .6 : Rôle biologique des acides aminés

II.4.7. Constantes caractéristiques des différents acides aminés :

- ✦ Le point isoélectrique (pHi) est le pH où un A.A se trouve dans sa forme neutre.
- ✦ A ce pH, l'Aa existe presque exclusivement sous la forme dipolaire.
- ✦ A un pH supérieur au point isoélectrique, les acides aminés forment des anions ;

Au-dessous de ce pH critique, ils fixent des protons et existent à l'état de cations.

- ✦ Le pHi pour les acides aminés neutres va de pH 4,8 à 6,3.
- ✦ Pour les acides aminés basiques, le pHi s'étend de 7,8 à 10,8 ▪ Pour les acides aminés acides, le pHi va de 2,7 à 3,2.

Le tableau II.7 présente les Constantes caractéristiques des différents acides aminés [42].

Code	Abrév.	Acide amine	Pk _a (α-COOH)	Pk _b (αNH ₂)	pk _c	PI	Masse Molaire	Protéines humaines
A	Ala	Alanine	2.35	9.87	-	6.01	89	7.8
C	Cys	Cysteine	1.92	10.70	8.18	5.05	121	1.9
D	Asp	Acide Aspartique	1.99	9.90	3.90	2.85	133	5.3
E	Glu	Acide Glutamique	2.10	9.47	4.07	3.15	147	6.3
F	Phe	Phénylalanine	2.20	9.31	-	5.49	165	3.9

G	Gly	Glycine	2.35	9.78	-	6.06	75	7.2
H	His	Histidine	1.80	9.33	6.04	7.60	155	2.3
I	Ile	Isoleucine	2.32	9.76	-	6.05	131	5.3
K	Lys	Lysine	2.16	9.06	10.54	9.60	146	5.9
L	Leu	Leucine	2.33	9.74	-	6.01	131	9.1
M	Met	Méthionine	2.13	9.28	-	5.74	149	2.3
N	Asn	Asparagine	2.14	8.72	-	5.41	132	4.3
P	Pro	Proline	1.95	10.64	-	6.30	115	5.2
Q	Gln	Glutamine	2.17	9.13	-	5.65	146	4.2
R	Arg	Arginine	1.82	8.99	12.48	10.76	174	5.1
S	Ser	Sérine	2.19	9.21	-	5.68	105	6.8
T	Thr	Thréonine	2.09	9.10	-	5.60	119	5.9
U	Sec	Sélocystéine	-	-	5.73	-	188	-
V	Val	Valine	2.39	9.74	-	6.00	117	6.6
W	Trp	Tryptophane	2.46	9.41	-	5.89	204	1.4
Y	Tyr	Tyrosine	2.20	9.21	10.46	5.64	181	3.2

Tableau II.7 : Constantes caractéristiques des différents acides [42].

II.4.8. Domaines d'utilisation des acides aminés :

Les acides aminés sont les principaux constituants des protéines et des enzymes chez les organismes vivants, leur production répond à des besoins alimentaires et thérapeutiques.

Beaucoup d'acides aminés sont utilisés au domaine médecine, particulièrement comme ingrédients dans les infusions comme traitement post opératoire. Le tryptophane peut servir d'indicateur de sommeil, et d'antidépresseur. L'arginine est souvent prescrite lors des traitements des désordres hépatiques [53]. Actuellement, les acides aminés commencent à être utilisés comme inhibiteurs de corrosion de différents métaux en raison de leur solubilité et leur non-interférence avec l'environnement.

CONCLUSION :

Les inhibiteurs respectueux de l'environnement deviennent de plus en plus importants Une énergie renouvelable, accessible et écologiquement acceptable Large gamme d'inhibiteurs. Ce sont des sources très riches d'ingrédients L'effet inhibiteur est élevé. Les inhibiteurs verts peuvent être extraits des plantes, Polymères, acides aminés, médicaments... ces composés agissent comme des inhibiteurs Les métaux bloquent les sites actifs et Réduisant ainsi le taux de corrosion. Ils contrôlent la corrosion et agissent en surface Anode ou cathode ou les deux.

Les acides aminés peuvent inhiber efficacement les métaux dans différentes solutions Provocation. L'efficacité de ces composés s'est avérée être fortement influencée par les facteurs suivants De nombreux facteurs tels que les métaux, les milieux, les inhibiteurs (concentration, structure molécules, solubilité), temps de trempage, etc.

Références :

- [1] K.E. Heusler, D. Landolt, S. Trasatti, Pure and Appl. Chem. **1989**, 61,19.
- [2] R.M. Latanision, Materials performance. **1987**, 26,9.
- [3] C. Harik, "Effet inhibiteur de tensioactif anionique synthétisé à partir de gasoil algérien sur la corrosion de l'acier doux", Mémoire de Master, Université de Blida, 2017.
- [4] : S. Saadoune, " Synthèse et caractérisation d'inhibiteurs bifonctionnels : application à la corrosion des aciers de construction", Mémoire de Magister, Université Ferhat AbbasSetif,2010.
- [5] Jean-Jacques Lamoureux, précis de corrosion, édition beau chemin, **1994**.
- [6] S. Sainson, Les diagraphies de corrosion - acquisition des données et interprétation, Lavoisier,2010.
- [7] M. Charef, Mémoire de Magister, Université de Boumerdes, Alger, 2000.
- [8] N. Le Bozec, Thèse de doctorat, Université de Bretagne occidentale, 2000
- [9] F. Kaoudji, H. Zioui Propriétés inhibitrices de l'extrait de la plante d'ortie vis-à-vis de la corrosion de l'acier XC38 en milieu H₂SO₄, Mémoire de Master, Université de A.M. OulhadjBouira, 2019
- [10] M. Hamani, "Etude de l'efficacité de l'inhibition de corrosion d'un acier au carbon dans HCl 1M", Mémoire de Master, Université de Mohamed Boudiaf-Mesila, 2019.
- [11] I. Khalfaoui, "Etude de l'efficacité d'inhibiteurs de corrosion organique en milieu HCl", Mémoire de Master, Université de Biskra,2019.
- [12] H. El bakouri." Etude de l'inhibition de la corrosion de l'acier doux au carbone en milieu acide orthophosphorique par un antibiotique organique ». Mémoire pour du DESA.Université Mohammed 1-oujde.
- [13] H. Uhlig, Ed. Dunod, Paris, pp 87-102, pp 231- 240. ISBN2-100-04191-6 1970.
- [14] P. Olav Gartland, Corr Ocean USA, Paper n° 83, Nace, Houston, pp. 83, 1998.
- [15] D. Liotta, Advances in Molecular Modeling, 1, Ed. JAI Press, 1988.
- [16] -U.R. Evans, 73rd Arnold Edition London, 1992.
- [17] J. Barralis et G. Maeder, 5eme édition, Nathan ,1990.
- [18] Christian Vargel, corrosion de l'aluminium, technique et ingénierie, Dunod, 2002.
- [19] F. Khoukhi, Mémoire de Magister, Université M'hamed Bougara de Boumerdes, Faculté des Sciences, Département de Chimie, 2008.

- [20] -J.M. Godinez, Alvarez, J.L. Mora, Mendoza, E. Rodriguez, Institut Mexicain du Pétrole, NACE International, Corrosion, paper n° 04412, Houston, TX, 2004.
- [21] P. Bommersbach, Évolution des propriétés d'un film inhibiteur de corrosion sous l'influence de la température et des conditions hydrodynamiques : caractérisation par techniques électrochimiques, Thèse de l'Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, 2005 [20] G. Trabanelli, Corrosion Mechanisms, F. Mansfeld ed. M. Dekker, New York, 1987,119.
- [22] P. Bommersbash, INSA Lyon, Décembre, pp 15 – 24, 2005.
- [23] L. Touafri. Thèse de doctorat, université de mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou, Algérie, 2010.
- [24] C. Fiaud, Inhibiteurs de corrosion, techniques-ingénieur, 1990.
- [25] K.A. Desa, M.S. Ashworth; 6th European Symposium on corrosion inhibitors, Ferrare, Italy, September, p.769, 1985.
- [26] S. Saadoune," Synthèse et caractérisation d'inhibiteurs bifonctionnels : application à la corrosion des aciers de construction", Mémoire de Magister, Université Ferhat AbbasSetif,2010.
- [27] B. Mezhoud, "Synthese des inhibiteurs contre la corrosion des aciers", Mémoire de Magister, Université de Constantine, 2011.
- [28] F. Constantin, Étude de l'efficacité d'inhibiteurs de corrosion utilisés dans les liquides de refroidissement, Thèse de doctorat, Lyon2011.
- [29] O.M. Vololonirina, Contribution à l'évaluation des capacités des glycérophosphates pour la maintenance dans le béton armé, Thèse de doctorat, Laboratoire Matériaux et Durabilité des
- [30] S. Audisio, G. Béranger, F. Derrien, Anticorrosion et durabilité dans le bâtiment, le génie civil etles ouvrages industriels, PPUR Presses polytechniques, P 213 – 223, (2010)
- [31] J. CROLET, G. BÉRANGER. Corrosion en milieu aqueux des métaux et alliages, Techniques de l'Ingénieur M150,1998.
- [32] Wu, G. Amino acids: biochemistry and nutrition. Boca Raton, CRC Press (2013). [26] Abd-El-Nabey, B.A., Khalil, N., Mohamed, A. Inhibition byamino acids of the
- [33] -A. Melquionde, Thèse de doctorat, université -Paris 7 - Denis Diderot, 2007.
- [34] -R. Srinivasan, G. Rose. PNAS, 1999, 96, 14258-14263.
- [35] C. Boutry, C. Bos, D. Tome, “Les besoins en acides aminés ”, j. elsevier masson, p182-184, 2008.
- [36] Rose WC, Haines WJ, Warner DT, “The amino acid requirements of man. III. The rôle of isoleucine;

Chapitre II : Corrosion, inhibiteurs de corrosion et les acides aminés

[37] addition idence concerning histidine”. Jbiol Chem,193, 605–12,1951.

[38] - N. Campbell, J. Reece, Biologie, 7^{ème} édition; (ed) person, Paris, 2007.

[39] H. UHLIG, Ed. DUNOD, Paris. France, (1970).

[40] P. OLAV GARTLAND, Paper n° 83, Nace, Houston, pp. 83 Corr Ocean USA (1998).

[41] Mokhtari, R, Mémoire de magistère, Université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou,2012.

[42] - B. Sablonnière, Biochimie et Biologie moléculaire, 2006.

[43] -C. Kessous, Biochimie Structurale, 2006.

Chapitre III

Etude du pouvoir inhibiteur des composés organiques par la méthode DFT

III.1 Introduction :

Ce chapitre est consacré à la présentation de procédure de calcul utilisé dans cette étude. Les résultats de réactivité globale, la population Mulliken et les propriétés QSAR ont été analysés pour corrélérer l'activité anticorrosive des trois acides aminés nommés serine, tryptophane et tyrosine avec leurs propriétés à l'échelle moléculaire.

Le mécanisme d'inhibition de la corrosion des métaux et alliages métalliques peut être étudié en utilisant des techniques chimiques et analytiques telles que des mesures électrochimiques et des tests de perte de poids. Ces techniques expérimentales sont coûteuses et chronophages, et dans certains cas, elles ne suffisent pas à expliquer les phénomènes observés [1]. Les progrès des méthodes computationnelles facilitent l'analyse et l'interprétation des propriétés presque physiques et chimiques, y compris les mécanismes d'inhibition, en utilisant des calculs quantiques théoriques basés sur de nombreuses approches telles que la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) [2,3].

Des études théoriques sur les inhibiteurs de corrosion en phase gazeuse et aqueuse ont montré que l'efficacité d'inhibition de la corrosion d'un inhibiteur est étroitement liée à des descripteurs chimiques quantiques globaux, ces indices peuvent être quantifiés à l'aide des énergies des orbitales frontières E_{HOMO} et E_{LUMO} .

Les effets inhibiteurs de trois acides aminés serine, tryptophane et tyrosine sur la corrosion de l'acier doux dans une solution de l'acide chlore hydrique HCl de concentration 1,0 M ont été étudiés à l'aide méthodes gravimétriques et électrochimiques. Les résultats expérimentaux rapportés ont révélé que l'efficacité d'inhibition de ces molécules suit l'ordre : tryptophane > tyrosine > serine [4].

III.2 Procédure de calcul théorique :

Dans cette contribution scientifique, nous avons effectué des calculs quantiques au niveau théorique DFT en utilisant deux fonctionnelles B3LYP et CAMB3LYP [5] combinés avec trois bases à savoir STO-3G, 3-21G et 6-31G. Les structures moléculaires des inhibiteurs étudiés ont été construites à l'aide du logiciel GaussView 5.0.8, puis entièrement optimisées en phases gazeuse et aqueuse en utilisant du programme Gaussian W09. L'approche basée sur le champ de réaction autocohérent (SCRF) combiné à un modèle de continuum polarisé (PCM) qui a été introduit pour réaliser les calculs en solution où les molécules d'eau sont considérées sous forme de constante diélectrique uniforme $DC = 78,5$ [6].

Les résultats obtenus ont été utilisés afin de calculer les descripteurs quantiques de la réactivité globale des inhibiteurs concernés comme nous avons mentionné dans le chapitre 1, pour corrélérer ces paramètres quantiques obtenus avec les observations expérimentales précédemment rapportés. Ensuite, populations Mulliken, les distributions électroniques des orbitales frontières ainsi que le potentiel électrostatique moléculaire des espèces chimiques sous enquête ont été générés et analysés pour le même but.

III.3 Etude de réactivité globale des inhibiteurs étudiés :

La réactivité chimique d'une molécule peut être étudiée à l'aide de l'analyse des descripteurs chimiques quantiques tels que l'affinité du proto, le potentiel chimique, l'électronégativité, l'électrophilicité, la dureté chimique, la fraction des électrons transférés de la molécule l'inhibiteur collectivement appelés descripteurs de réactivité globale. Dans ce travail, des calculs DFT en phase gazeuse et aqueuse ainsi ont été effectués pour fournir des élucidations théoriques pour comprendre l'activité d'inhibition expérimentale de ces acides aminés. Les structures moléculaires optimisées des inhibiteurs étudiés au niveau de calcul B3LYP/6-31G sont présentées à la Figure 1.

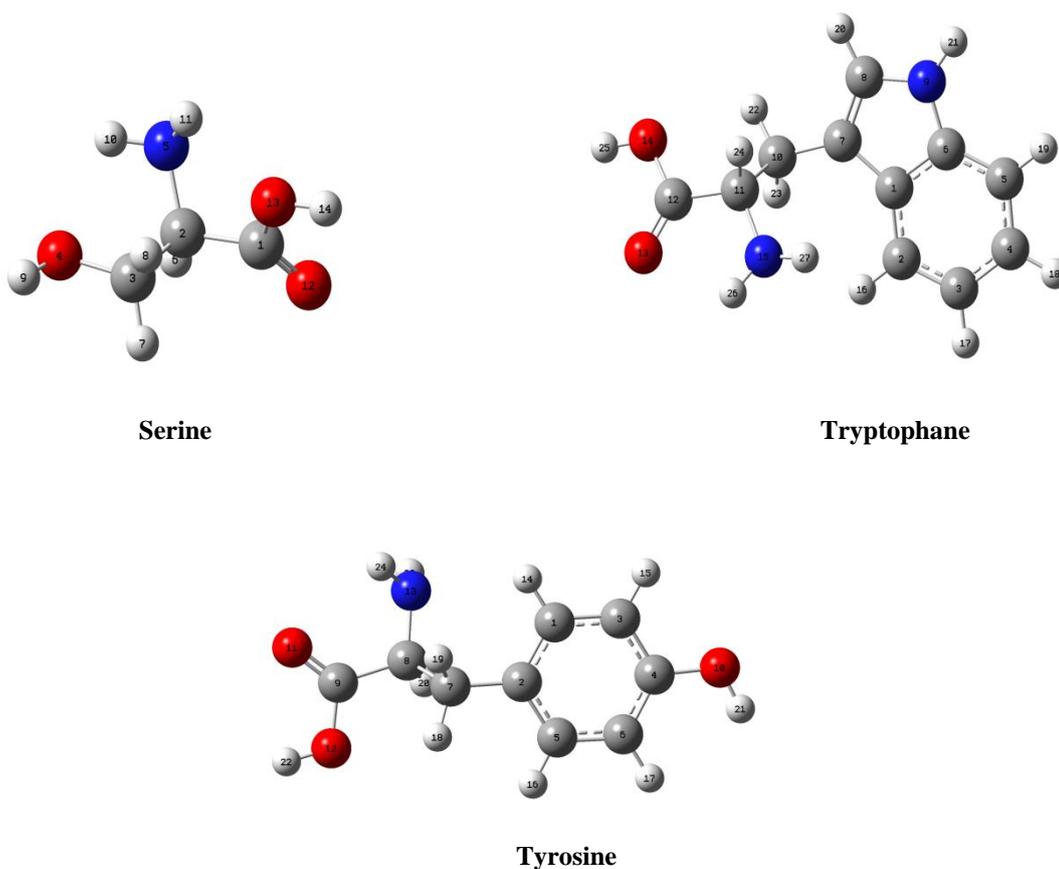


Figure III.1 : Les structures moléculaires optimisées des inhibiteurs étudiés au niveau de calcul B3LYP/6-31G sont présentées à la Figure 1.

Dans notre cas d'étude, les descripteurs de réactivité globale calculés en phase gazeuse et aqueuse associés aux inhibiteurs étudiés sont résumés dans les tableaux 1 à 12. Lors que le phénomène étudié se déroule en solution, nous focaliserons sur les résultats obtenus en phase aqueuse.

Tableau III.1 : Les indices de réactivité globale de serine, calculés en phase gazeuse.

Bases	Méthodes & fonctions		E_{HOMO} (eV)	E_{LUMO} (eV)	ΔE (eV)	I (eV)	A (eV)
STO-3G	DFT	B3LYP	-0,1449	0,0940	0,2389	0,1449	-0,0940
		CAMB3LYP	-0,2049	0,1560	0,3609	0,2049	-0,1560
3-21G	DFT	B3LYP	-0,2105	0,0007	0,2112	0,2105	-0,0007
		CAMB3LYP	-0,2708	0,0599	0,3307	0,2708	-0,0599
6-31G	DFT	B3LYP	-0,2196	-0,0184	0,2013	0,2196	0,0184
		CAMB3LYP	-0,2746	0,0407	0,3154	0,2746	-0,0407

Tableau III.2 : Les indices de réactivité globale de serine, calculés en phase gazeuse.

η (eV)	χ (eV)	σ (eV)	ω (eV)	ΔN	μ
0,1195	0,0254	8,3703	0,0027	0,4166	3.5375
0,1804	0,0244	5,5419	0,0017	0,6294	3.5601
0,1056	0,1049	9,4697	0,0521	0,3641	3.8175
0,1653	0,1055	6,0480	0,0336	0,5700	3.8555
0,1006	0,1190	9,9379	0,0703	0,3462	3.5054
0,1577	0,1170	6,3420	0,0434	0,5427	2.8064

Tableau III.3 : Les indices de réactivité globale de tryptophane, calculés en phase gazeuse.

Bases	Méthodes & fonctions		E_{HOMO} (eV)	E_{LUMO} (eV)	ΔE (eV)	I (eV)	A (eV)
STO-3G	DFT	B3LYP	-0,1315	0,0794	0,2110	0,1315	-0,0794
		CAMB3LYP	-0,1864	0,1255	0,3119	0,1864	-0,1255
3-21G	DFT	B3LYP	-0,1914	-0,0094	0,1820	0,1914	0,0094
		CAMB3LYP	-0,2441	0,0399	0,2840	0,2441	-0,0399

6-31G	DFT	B3LYP	-0,1973	-0,0150	0,1822	0,1973	0,0150
		CAMB3LYP	-0,2468	0,0405	0,2873	0,2468	-0,0405

Tableau III.4 : Les indices de réactivité globale de tryptophane, calculés en phase gazeuse.

η (eV)	χ (eV)	σ (eV)	ω (eV)	ΔN	μ
0,1055	0,0260	9,4809	0,0032	0,3678	2.5533
0,1560	0,0304	6,4121	0,0030	0,5435	3.2636
0,0910	0,1004	10,9872	0,0553	0,3140	3.5699
0,1420	0,1021	7,0418	0,0367	0,4898	3.3953
0,0911	0,1061	10,9757	0,0618	0,3140	3.6245
0,1436	0,1032	6,9618	0,0370	0,4953	3.5137

Tableau III.5 : Les indices de réactivité globale de tyrosine, calculés en phase gazeuse.

Bases	Méthodes & fonctions	E_{HOMO} (eV)	E_{LUMO} (eV)	ΔE (eV)	I (eV)	A (eV)	
STO-3G	DFT	B3LYP	-0,1296	0,0906	0,2201	0,1296	-0,0906
		CAMB3LYP	-0,1813	0,1507	0,3319	0,1813	-0,1507
3-21G	DFT	B3LYP	-0,2070	-0,0001	0,2068	0,2070	0,0001
		CAMB3LYP	-0,2584	0,0580	0,3164	0,2584	-0,0580
6-31G	DFT	B3LYP	-0,2144	-0,0175	0,1969	0,2144	0,0175
		CAMB3LYP	-0,2661	0,0398	0,3059	0,2661	-0,0398

Tableau III.6 : Les indices de réactivité globale de tyrosine, calculés en phase gazeuse.

η (eV)	χ (eV)	σ (eV)	ω (eV)	ΔN	μ
0,1101	0,0195	9,0855	0,0017	0,3842	2.4501
0,1660	0,0153	6,0252	0,0007	0,5796	2.6145
0,1034	0,1035	9,6702	0,0518	0,3566	2.6951
0,1582	0,1002	6,3205	0,0317	0,5458	2.7849
0,0984	0,1159	10,1585	0,0682	0,3388	2.5555
0,1529	0,1131	6,5383	0,0418	0,5267	2.6785

Tableau III.7 : Les indices de réactivité globale de serine, calculés en phase liquide.

Bases	Méthodes & fonctions	E_{HOMO} (eV)	E_{LUMO} (eV)	ΔE (eV)	I (eV)	A (eV)	
STO-3G	DFT	B3LYP	-0,1482	0,0944	0,2426	0,1482	-0,0944
		CAMB3LYP	-0,2100	0,1562	0,3662	0,2100	-0,1562
3-21G	DFT	B3LYP	-0,2222	-0,0027	0,2194	0,2222	0,0027
		CAMB3LYP	-0,2833	0,0564	0,3396	0,2833	-0,0564
6-31G	DFT	B3LYP	-0,2310	-0,0212	0,2098	0,2310	0,0212
		CAMB3LYP	-0,2919	0,0371	0,3290	0,2919	-0,0371

Tableau III.8 : Les indices de réactivité globale de serine, calculés en phase liquide.

η (eV)	χ (eV)	σ (eV)	ω (eV)	ΔN	μ
0,1213	0,0269	8,2440	0,0030	0,4229	4.2006
0,1831	0,0269	5,4621	0,0020	0,6383	4.1725
0,1097	0,1124	9,1141	0,0576	0,3779	4.8821
0,1698	0,1134	5,8886	0,0379	0,5847	4.9150
0,1049	0,1261	9,5333	0,0758	0,3605	4.0907
0,1645	0,1274	6,0790	0,0494	0,5653	3.9659

Tableau III.9 : Les indices de réactivité globale de tryptophane, calculés en phase liquide.

Bases	Méthodes & fonctions	E_{HOMO} (eV)	E_{LUMO} (eV)	ΔE (eV)	I (eV)	A (eV)	
STO-3G	DFT	B3LYP	-0,1367	0,0740	0,2107	0,1367	-0,0740
		CAMB3LYP	-0,1880	0,1271	0,3150	0,1880	-0,1271
3-21G	DFT	B3LYP	-0,2003	-0,0061	0,1942	0,2003	0,0061
		CAMB3LYP	-0,2503	0,0424	0,2927	0,2503	-0,0424
6-31G	DFT	B3LYP	-0,2013	-0,0172	0,1841	0,2013	0,0172
		CAMB3LYP	-0,2515	0,0357	0,2871	0,2515	-0,0357

Tableau III.10 : Les indices de réactivité globale de tryptophane, calculés en phase liquide.

η (eV)	χ (eV)	σ (eV)	ω (eV)	ΔN	μ
0,1054	0,0314	9,4913	0,0047	0,3671	3.3754
0,1575	0,0305	6,3492	0,0029	0,5489	3.3143
0,0971	0,1032	10,2997	0,0549	0,3348	4.4782
0,1464	0,1039	6,8327	0,0369	0,5046	4.4632
0,0921	0,1093	10,8631	0,0648	0,3172	4.0389
0,1436	0,1079	6,9660	0,0406	0,4947	3.9861

Tableau III.11 : Les indices de réactivité globale de tyrosine, calculés en phase liquide.

Bases	Méthodes & fonctions	E_{HOMO} (eV)	E_{LUMO} (eV)	ΔE (eV)	I (eV)	A (eV)	
STO-3G	DFT	B3LYP	-0,1381	0,0888	0,2269	0,1381	-0,0888
		CAMB3LYP	-0,1922	0,1438	0,3360	0,1922	-0,1438
3-21G	DFT	B3LYP	-0,2675	0,0601	0,3276	0,2675	-0,0601
		CAMB3LYP	-0,2675	0,0515	0,3190	0,2675	-0,0515
6-31G	DFT	B3LYP	-0,2223	-0,0186	0,2036	0,2223	0,0186
		CAMB3LYP	-0,2743	0,0371	0,3114	0,2743	-0,0371

Tableau III.12 : Les indices de réactivité globale de tyrosine, calculés en phase liquide.

η (eV)	χ (eV)	σ (eV)	ω (eV)	ΔN	μ
0,1134	0,0246	8,8148	0,0027	0,3957	3,0803
0,1680	0,0242	5,9531	0,0017	0,5859	2,9601
0,1638	0,1037	6,1052	0,0328	0,5648	3,4875
0,1595	0,1080	6,2694	0,0365	0,5497	3,5374
0,1018	0,1204	9,8227	0,0712	0,3502	3,4139
0,1557	0,1186	6,4230	0,0452	0,5357	3,4711

La réactivité de l'inhibiteur est fortement liée à son adsorption sur la surface métallique via des interactions donneur-accepteur [7]. Selon la théorie de Fukui, les orbitales moléculaires frontières HOMO et LUMO peuvent être utilisées pour prédire la réactivité de l'inhibiteur vis-à-vis de la surface métallique. La HOMO est l'orbital qui pourrait agir comme un donneur d'électrons et la capacité de donneur d'électrons augmente avec l'augmentation de son énergie E_{HOMO} . Inversement, la LUMO est l'orbitale qui pourrait accepter des électrons et une valeur E_{LUMO} plus faible indique une plus grande capacité de l'inhibiteur à accepter les électrons des atomes métalliques [8].

Comme on peut le voir dans les tableaux III.7, III.9 et III.11, les valeurs E_{HOMO} des inhibiteurs étudiés diminuent dans l'ordre : tryptophane < tyrosine < serine, indiquant que leur capacité à donner des électrons à la surface de l'acier doux augmente comme suit : tryptophane > tyrosine > serine. Ces résultats théoriques sont en bon accord avec les données expérimentales des efficacités d'inhibition précédemment rapportées.

La capacité d'une molécule inhibitrice à interagir avec la surface métallique peut également être évaluée en explorant le gap énergétique (ΔE) ; La différence entre E_{LUMO} et E_{HOMO} . La réactivité de l'inhibiteur vis-à-vis de la surface métallique augmente lorsque le gap énergétique (ΔE) diminue [9]. Les valeurs de ΔE résumées dans les tableaux III.7, III.9 et III.11 présentent la tendance : serine > tyrosine > tryptophane, indiquant que la réactivité des molécules examinées vis-à-vis de la surface métallique augmente dans l'ordre : serine < tyrosine < tryptophane, ce qui est très bien corrélé avec les valeurs expérimentales.

L'électronégativité (χ) est un concept important qui représente la capacité d'une molécule à attirer des électrons de son environnement électronique environnant [10]. Ce paramètre chimique peut également informer sur la réactivité de l'inhibiteur vis-à-vis de la surface métallique. On s'attend à ce que les molécules avec le moins d'électronégativité soient les candidats inhibiteurs de corrosion préférés pour les surfaces en acier doux [11]. Comme on peut le voir sur les tableaux III.8, III.10 et III.12, l'électronégativité des composés étudiés augmente suivant l'ordre : tryptophane < tyrosine < serine, ce qui valide bien les résultats expérimentaux.

La dureté globale (η) et sa réciproque la mollesse globale (σ) sont deux concepts de chimie extrêmement utiles utilisés pour comprendre la réactivité de l'inhibiteur vis-à-vis de la surface métallique en vrac [12]. La dureté globale est définie comme la résistance à la polarisation du nuage d'électrons ou à la déformation de l'espèce chimique au cours de la réaction chimique. On s'attend à ce que la performance d'inhibition augmente à une mollesse moléculaire plus élevée et à une dureté moléculaire plus diminuée [12]. D'après les résultats rapportés dans les

tableaux III.8, III.10 et III.12, les valeurs de dureté globale augmentent dans l'ordre : tryptophane < tyrosine < serine, ce qui signifie que les valeurs de la mollesse augmentent suivant la tendance inverse : serine < tyrosine < tryptophane. Ces résultats confirment la tendance des efficacités expérimentales d'inhibition.

De son côté, le moment dipolaire (μ) est un descripteur électronique important qui résulte de la répartition non uniforme des charges sur les différents atomes de la molécule [13]. Ce paramètre peut aider à comprendre l'adsorption de l'inhibiteur sur la surface métallique. Les molécules inhibitrices ayant des valeurs de moment dipolaire plus élevées devraient s'adsorber fortement sur la surface métallique, et donc plus l'efficacité d'inhibition est prédite d'être plus élevée [14]. Dans notre cas, les valeurs des moments dipolaires obéissent à l'ordre : tryptophane > serine > tyrosine, ce résultat n'est pas en bon accordance avec les activités d'inhibition déterminées expérimentalement.

Selon Lukovits et ses collaborateurs, une espèce chimique peut donner des électrons à la surface métallique pauvre si son nombre d'électrons transférés (ΔN) est positif et inférieur à 3,6 [15]. Les valeurs calculées (ΔN) affichées dans les tableaux III.8, III.10 et III.12 révèlent que les molécules examinées peuvent agir comme de bons donneurs d'électrons. Le don d'électrons des inhibiteurs étudiés diminue comme suit : tryptophane < tyrosine < serine, ce qui est en contradiction avec l'ordre des efficacités expérimentales d'inhibition précédemment rapportées. L'indice d'électrophilicité (ω) décrit la tendance d'une molécule à accepter des électrons [16]. Le caractère donneur d'électrons des inhibiteurs étudiés sera amélioré par de faibles valeurs d'électrophilicité. Les données recueillies dans les tableaux III.8, III.10 et III.12 montrent que l'ordre des valeurs de l'indice d'électrophilicité (ω) est le suivant : serine > tyrosine > tryptophane, ce résultat est en excellente corrélation avec l'ordre de l'efficacité d'inhibition expérimentale.

III.4 Analyses des orbitales frontières des inhibiteurs étudiés :

Les distributions de densité électronique des orbitales frontières sont d'une grande importance dans l'explication complète de la préférence d'adsorption des inhibiteurs [17]. Les distributions de densité électronique des orbitales HOMO et LUMO calculées des trois inhibiteurs choisis sont illustrées à la Figure 2. Pour la sérine, l'orbital HOMO est distribué autour de la molécule entière, en particulier dans l'atome N11, ce qui implique que ce sont les régions de la molécule avec la plus forte tendance à donner électrons ; le LUMO est étalé sur presque tous les atomes et fortement localisé sur l'atome C6. Dans l'inhibiteur de tryptophane, l'HOMO est fortement localisé sur les cycles pyrrole et phényle et partiellement distribué sur C1, N9 et O11 tandis que

le LUMO est réparti presque sur les cycles pyrrole et phényle. Dans la tyrosine, l'orbitale HOMO est distribuée dans toute la molécule tandis que le LUMO est fortement localisé sur les atomes C14, C15, C16 et C18 du cycle phényle. Pour l'inhibiteur de tyrosine, l'orbitale HOMO est fortement localisée sur tous les atomes du cycle phényle et de l'atome O23 et le LUMO est localisé sur les atomes C14, C15, C16 et C18.

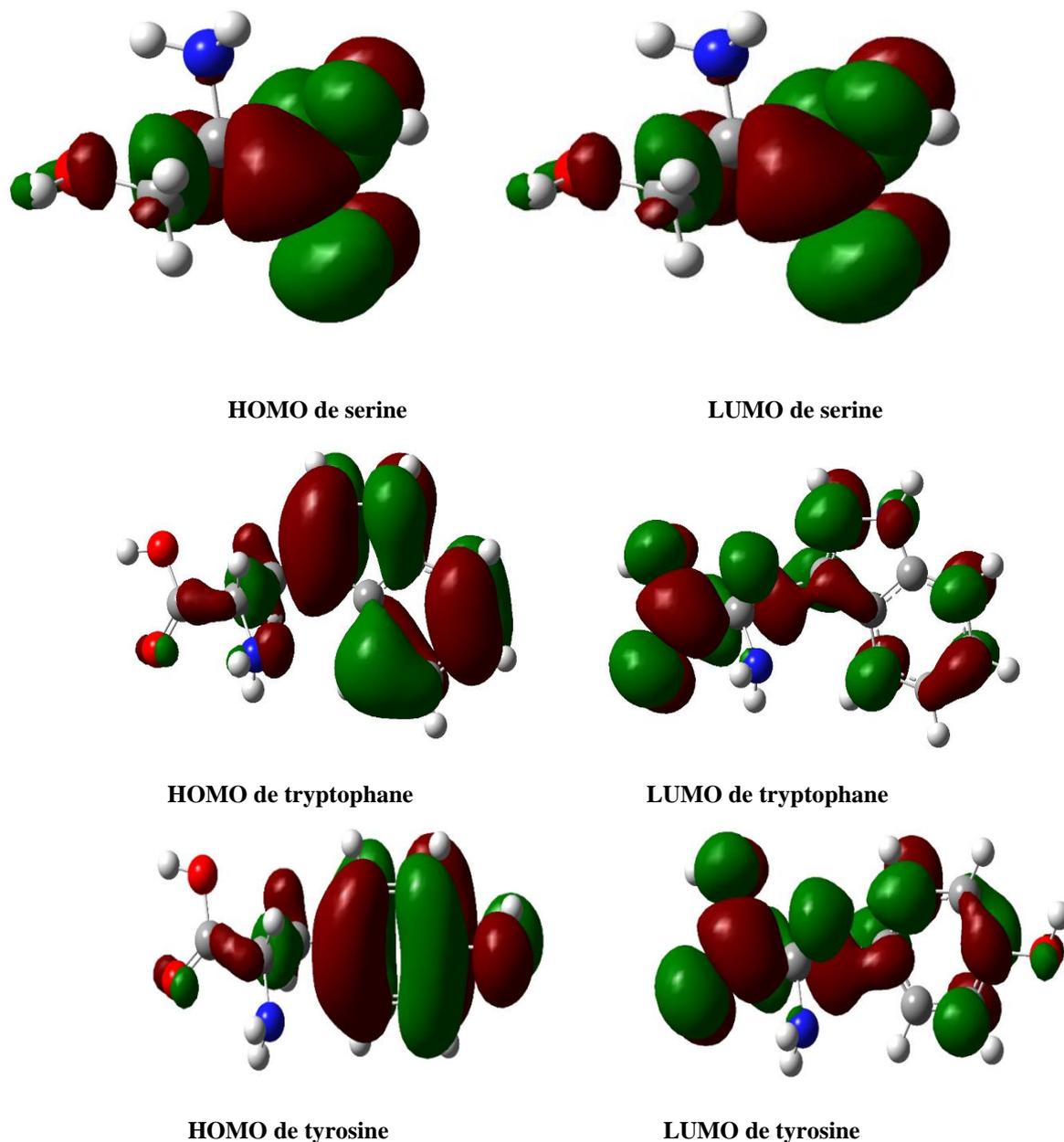


Figure III.2 : Les distributions électroniques des orbitales frontières HOMO et LUMO des inhibiteurs étudiés, calculées au niveau théorique DFT/B3LYP /6-31G en phase aqueuse.

III.5 Analyses des populations Mulliken des inhibiteurs étudiés :

Les sites actifs de la molécule inhibitrice peuvent être déterminés en tenant compte la charge atomique. Conformément la théorie chimique classique, de nombreuses propriétés moléculaires dépendent sur les interactions intermoléculaires. Toutes les interactions chimiques sont par nature soit interactions électrostatiques (polaires) soit interactions orbitales (covalentes). Les charges électriques dans la molécule sont évidemment la force motrice des interactions électrostatiques. Il est prouvé que les densités ou charges électriques locales sont important dans de nombreux types de réactions chimiques et les propriétés physiques et chimiques du composé étudié. Les charges partielles sur les atomes individuels dans une molécule indiquent également les centres réactifs pour un inhibiteur particulier. Les atomes avec la charge négative la plus élevée sont considérés avoir la plus forte tendance à donner des électrons au surface métallique. Ainsi, l'inhibiteur est susceptible d'interagir avec la surface du métal à travers ces atomes. Le centres de charge négative pourraient donner des électrons aux atomes de Fe pour génération de liaisons coordonnées tandis que les centres de la charge positive peuvent accepter les électrons des orbitales 3d de l'atome de Fe pour former des liens de rétroaction, renforçant ainsi davantage l'interaction de l'inhibiteur et de la surface Fe. La capacité de liaison du métal sur l'inhibiteur dépend fortement de la charge électronique du site actif. Chaque molécule d'inhibiteur peut interagir avec le métal au niveau de l'atome qui a la plus haute charge négative [18]. Comme on peut le voir à partir des charges atomiques dans les tableaux III.13-III.18, le nombre total de centres de charge négative a été généré pour les trois acides aminés étudiés. Dans la molécule de serine, des charges électronégatives ont été observées à O4, N5, O12 et O13. Ces atomes peuvent être des donneurs d'électrons vers les atomes métalliques, ce qui assure la protection la surface métallique. Dans la molécule de tryptophane, des charges électronégatives sont localisées à C1, C2, C3, C4, N9, C10, O13, O14, et O15. Ces atomes représentent les centres capables de donner d'électrons aux atomes métalliques pauvres lors de corrosion ce qui protège la surface métallique. Dans la molécule de tyrosine, les charges électronégatives sont distribuées aux atomes C1, C5, C7, C4, O10, O11, O12 et N13. Ces atomes représentent les centres capables de donner d'électrons aux atomes métalliques pauvres lors de corrosion ce qui protège la surface métallique.

La forte efficacité inhibition l'efficacité du tryptophane et la tyrosine par rapport le serine peut s'explique par leur nombre élevé de centres chargés au niveau de leurs structures moléculaires.

Tableau III.13: Les charges Mulliken des atomes de serine, calculées en phase gazeuse.

Atome	STO-3G	3-21G	6-31G	STO-3G	3-21G	6-31G
C1	0,2057	0,6699	0,4977	0,2160	0,6599	0,4867
C2	0,0755	0,0826	0,1450	0,0778	0,0867	0,1483
C3	0,0800	0,2441	0,2402	0,0826	0,2459	0,2433
O4	-0,0652	-0,2206	-0,2383	-0,0686	-0,2219	-0,2398
N5	-0,0562	-0,0883	-0,0596	-0,0574	-0,0884	-0,0605
O12	-0,0269	-0,4860	-0,4138	-0,2171	-0,4800	-0,4068
O13	-0,0269	-0,2017	-0,1712	-0,0334	-0,2021	-0,1714

Tableau III.14: Les charges Mulliken des atomes de serine, calculées en phase liquide.

Atome	STO-3G	3-21G	6-31G	STO-3G	3-21G	6-31G
C1	0,2296	0,6747	0,5092	0,2339	0,6654	0,4990
C2	0,0987	0,0704	0,1352	0,1002	0,0743	0,1384
C3	0,0908	0,2742	0,2804	0,0938	0,2770	0,2844
O4	-0,0933	-0,2211	-0,2440	-0,0952	-0,2230	-0,2461
N5	-0,0525	-0,0979	-0,0740	-0,0534	-0,0985	-0,0753
O12	-0,2528	-0,5165	-0,4547	-0,2533	-0,5108	-0,4479
O13	-0,0206	-0,1836	-0,1520	-0,0261	-0,1845	-0,1526

Tableau III.15: Les charges Mulliken des atomes de tryptophane, calculées en phase gazeuse.

Atome	STO-3G	3-21G	6-31G	STO-3G	3-21G	6-31G
C1	-0,0206	0,0111	0,0117	-0,0211	-0,0003	-0,0029
C2	-0,0204	-0,0767	-0,0265	-0,0188	-0,0670	-0,0161
C3	-0,0149	-0,0052	-0,0236	-0,0148	-0,0056	-0,0238
C4	-0,0090	-0,0098	-0,0333	-0,0076	-0,0081	-0,0312
C5	-0,0242	-0,0180	0,0368	-0,0235	-0,0155	0,0395
C6	0,0817	0,3617	0,2576	0,0818	0,3526	0,2492
C7	-0,0286	0,0241	0,0889	-0,0298	0,0157	0,0802
C8	0,0885	0,2924	0,2330	0,0903	0,2926	0,2351

N9	-0,0510	-0,4805	-0,4371	-0,0541	-0,4740	-0,4327
C10	0,0293	-0,0613	-0,0558	0,0299	-0,0508	-0,0446
C11	0,0978	0,1307	0,1605	0,0985	0,1314	0,1620
C12	0,2127	0,6373	0,4594	0,2170	0,6288	0,4504
O13	-0,2501	-0,5012	-0,4290	-0,0397	-0,4952	-0,4220
O14	-0,0351	-0,2040	-0,1684	-0,0574	-0,2038	-0,1679
N15	-0,0561	-0,1006	-0,0741		-0,1010	-0,0751

Tableau III.16: Les charges Mulliken des atomes de tryptophane, calculées en phase liquide.

Atome	STO-3G	3-21G	6-31G	STO-3G	3-21G	6-31G
C1	-0,0295	-0,0111	-0,0065	-0,0301	-0,0230	-0,0217
C2	-0,0207	-0,0733	-0,0224	-0,0188	-0,0630	-0,0114
C3	-0,0203	-0,0124	-0,0317	-0,0199	-0,0123	-0,0314
C4	-0,0141	-0,0168	-0,0402	-0,0124	-0,0144	-0,0374
C5	-0,0194	-0,0068	0,0460	-0,0185	-0,0040	0,0489
C6	0,0765	0,3437	0,2377	0,0765	0,3338	0,2285
C7	-0,0370	-0,0001	0,0638	-0,0385	-0,0091	0,0545
C8	0,0963	0,3079	0,2445	0,0980	0,3082	0,2466
N9	-0,0319	-0,4421	-0,3940	-0,0355	-0,4360	-0,3900
C10	0,0334	-0,0440	-0,0351	0,0340	-0,0332	-0,0236
C11	0,0959	0,1329	0,1681	0,0967	0,1337	0,1697
C12	0,2174	0,6534	0,4849	0,2220	0,6455	0,4768
O13	-0,2597	-0,5259	-0,4647	-0,2603	-0,5202	-0,4580
O14	-0,0256	-0,1904	-0,1564	-0,0305	-0,1906	-0,1562
N15	-0,0614	-0,1149	-0,0939	-0,0627	-0,1154	-0,0952

Tableau III.17: Les charges Mulliken des atomes de tyrosine, calculées en phase gazeuse.

Atome	STO-3G	3-21G	6-31G	STO-3G	3-21G	6-31G
C1	0,0045	0,0088	-0,0054	0,0067	0,0140	0,0003
C2	-0,0072	0,0463	0,1395	-0,0074	0,0350	0,1256
C3	-0,0136	0,0130	0,0280	-0,0128	0,0140	0,0295
C4	0,0906	0,2904	0,2417	0,0928	0,2861	0,2359
C5	-0,0039	-0,0066	-0,0299	-0,0018	-0,0017	-0,0242
C6	-0,0482	-0,0499	-0,0195	-0,0479	-0,0508	-0,0206
C7	0,0260	-0,0129	-0,0542	0,0269	-0,0058	-0,0461
C8	0,1038	0,1156	0,1403	0,1046	0,1169	0,1423
C9	0,2095	0,6327	0,4572	0,2137	0,6241	0,4481
O10	-0,0210	-0,2468	-0,2465	-0,0281	-0,2469	-0,2458
O11	-0,2507	-0,4992	-0,4265	-0,2510	-0,4930	-0,4194
O12	-0,0360	-0,2037	-0,1666	-0,0404	-0,2036	-0,1662
N13	-0,0538	-0,0878	-0,0580	-0,0555	-0,0884	-0,0594

Tableau III.18: Les charges Mulliken des atomes de tyrosine, calculées en phase liquide.

Atome	STO-3G	3-21G	6-31G	STO-3G	3-21G	6-31G
C1	-0,0011	0,0026	-0,0126	0,0016	0,0082	-0,0066
C2	-0,0129	0,0272	0,1216	-0,0129	0,0158	0,1074
C3	-0,0235	-0,0047	0,0082	-0,0228	-0,0039	0,0093
C4	0,0874	0,2814	0,2367	0,0894	0,2766	0,2301
C5	-0,0038	-0,0026	-0,0227	-0,0012	0,0031	-0,0162
C6	-0,0380	-0,0284	0,0041	-0,0375	-0,0288	0,0036
C7	0,0309	0,0068	-0,0301	0,0320	0,0143	-0,0216
C8	0,1026	0,1169	0,1470	0,1035	0,1184	0,1492
C9	0,2149	0,6499	0,4846	0,2194	0,6419	0,4763
O10	-0,0130	-0,2396	-0,2479	-0,0212	-0,2408	-0,2480

O11	-0,2604	-0,5248	-0,4638	-0,2608	-0,5190	-0,4571
O12	-0,0275	-0,1919	-0,1565	-0,0323	-0,1921	-0,1563
N13	-0,0556	-0,0927	-0,0685	-0,0573	-0,0936	-0,0702

III.6 Analyses QSAR des inhibiteurs étudiés :

Le calcul QSAR est appliqué et plusieurs paramètres sont obtenus. La polarisabilité mesure le changement de distribution électronique de la molécule par rapport à la dose appliquée champ électrique. Lorsque la polarisation augmente, la valeur intrinsèque valeur moléculaire augmentant l'adsorption de la molécule à la surface métallique devient plus facile [20]. D'après les résultats du Tableau III.19, la polarisabilité obéit l'ordre suivant : serine < tyrosine < tryptophane, ce qui implique une excellente corrélation avec les taux d'inhibition précédemment rapporté.

Le coefficient d'hydrophobicité Log P est un paramètre important à mesurer l'efficacité anti-corrosive d'une molécule. Comme le l'hydrophobicité augmente, la solubilité dans l'eau de la molécule diminue. Par conséquent, le transport électronique vers la surface métallique devient plus lent et l'adsorption probable sera faible [20]. Comme le montre le tableau 19, l'hydrophobicité augmente comme suit : serine < tyrosine < tryptophane, ce qui est en mauvaise relation avec les résultats expérimentale.

L'énergie d'hydratation des molécules mesure le degré de dissolution. Les valeurs négatives de l'hydratation l'énergie de la molécule étudiée indique une dissolution exotherme. L'augmentation de l'énergie d'hydratation conduit à l'augmentation de l'efficacité de la molécule [20]. Concernant les données répertoriées dans le tableau III.19, la molécule numéro IX est la plus faible capable de dissolution et d'adsorption.

Plus la surface des molécules d'inhibiteur est grande, plus la surface adsorbée par contact est grande et plus l'efficacité de l'inhibiteur est satisfaisante. La grande taille du tryptophane, c'est-à-dire par rapport aux autres molécules étudiée peut entraîner une couverture de surface élevée et par conséquent conduire à une efficacité d'inhibition élevée [20]. Les paramètres ont une excellente corrélation avec la surface de la molécule étudiée.

Le volume moléculaire illustre une couverture d'une surface métallique possible par l'inhibiteur. Le composé qui a une grande valeur de volume moléculaire a la couverture de surface la

plus élevée et donc pourrait donner une très grande protection à la surface métallique. L'efficacité de l'inhibition s'accélère quand le volume moléculaire augmente en raison de l'amélioration de l'espace de contact entre la molécule et la surface [20]. Une comparaison des valeurs de volume moléculaire à travers les structures souligne l'ordre : tryptophane > tyrosine > serine. Par conséquent, l'ordre d'efficacité d'inhibition serait préférentiellement tel que tryptophane > tyrosine > serine, ce qui est en accord avec l'ordre d'efficacité d'inhibition des composés. La tendance des valeurs de volume moléculaire est bien compatible avec les taux d'inhibition déterminés expérimentalement.

Tableau III.19 : Les paramètres QSAR des inhibiteurs étudiés.

	Serine	Tryptophane	Tyrosine
Polarisabilité	7,58	21,87	17,24
LogP	-1,34	0,90	0,84
L'énergie d'hydratation	-9,88	-8,15	-12,19
La surface	248,62	286,21	309,38
Volume	318,44	568,58	519,39

Références:

- [1] F. De Proft, J. M. L. Martin, P. Geerlings, Calculation of molecular electrostatic potentials and Fukui functions using density functional methods, *Chem. Phys. Lett.*, 256 (1996) 400-408.
- [2] Z. Zhang, N.C. Tian, X.D. Huang, W. Shang, L. Wu, Synergistic inhibition of carbon steel corrosion in 0.5 M HCl solution by indigo carmine and some cationic organic compounds: experimental and theoretical studies, *RSC Adv.* 6 (2016) 22250-22268.
- [3] H. Tian, W. Li, K. Cao, B. Hou, Potent inhibition of copper corrosion in neutral chloride media by novel non-toxic thiadiazole derivatives, *Corros. Sci.*, 73 (2013) 281-291.
- [4] M. Dehdab, M. Shahraki, S. M. Habibi-Khorassani, Theoretical study of inhibition efficiencies of some amino acids on corrosion of carbon steel in acidic media: green corrosion inhibitors, *Amino Acids.* 48 (2016) 291-306.
- [5] K. Ramya, K. K. Anupama, K. M. Shainy, Corrosion protection of mild steel in hydrochloric acid solution through the synergistic of alkyl benzimidazoles and semi carbazide pair-Electro-analytical and computational studies, *Egypt. J. Petrol.* 26 (2017) 421-437.
- [6] I. B. Obot, Z. M. Gasem, Theoretical evaluation of corrosion inhibition performance of some pyrazine derivatives, *Corros. Sci.* 83 (2014) 359-366.
- [7] A. Dutta, K. S. Saha, P. Banerjee, D. Sukul, Correlating electronic structure with corrosion inhibition potentiality of some bis-benzimidazole derivatives for mild steel in hydrochloric acid: Combined experimental and theoretical studies, *Corros. Sci.* 98 (2015) 541-550.
- [8] I. Danaee, O. Ghasemi, G. R. Rashed, M. Rashvand Awei, M. H. Maddahy, Effect of hydroxyl group position on adsorption behavior and corrosion inhibition of hydroxybenzaldehyde Schiff bases: Electrochemical and quantum calculations, *J. Mol. Struct.* 1035 (2013) 247-259.
- [9] K. Ramya, R. Mohan, K. K. Anupama, A. Joseph, Electrochemical and theoretical studies on the synergistic interaction and corrosion inhibition of alkyl benzimidazoles and thiosemi-carbazide pair on mild steel in hydrochloric acid, *Mater. Chem. Phys.* 149-150 (2015) 632-647.
- [10] A. Bouoidina, F. El-Hajjaji, A. Abdellaoui, Z. Rais, M. Filali Baba, M. Chaouch, O. Karzazi, A. Lahkimi, M. Taleb, Theoretical and Experimental study of the corrosion inhibition of mild steel in acid medium using some surfactants of the essential oil of *Foeniculum Vulgare* bulb, *JMES.* 8 (2017) 1328-1339.
- [11] H. Keles, M. Keles, I. Dehri, O. Serindag, The inhibitive effect of 6-amino-m-cresol and its Schiff base on the corrosion of mild steel in 0.5M HCl medium, *Mater. Chem. Phys.* 12 (2008) 173-179.

- [12] M. Andoni, J. M. Pătrașcu, C. A. Dehelean, G. M. Simu, C. Șoica, D. Antal, R. Pop, Comparisons Between Tridentate Bis(benzazoles)-pyridine and Bis(benzazoles)triazine Ligands: a Theoretical Study, *Croat. Chem. Acta*, 88 (2015) 241-246.
- [13] T. Lu, F. Chen, Multiwfn: A multifunctional wavefunction analyzer, *J Comput Chem* 33 (2012) 580-592.
- [14] H. Lgaz, R. Salghi, S. Jodeh, Y. Ramli, M. Larouj, K. Toumiat, M. A. Quraish, H. Oudda, W. Jodeh, Understanding the Adsorption of Quinoxaline Derivatives as Corrosion Inhibitors for Mild Steel in Acidic Medium: Experimental, Theoretical and Molecular Dynamic Simulation Studies, *J Steel Struct Constr*, 2 (2016) 111.
- [15] I. Lukovits, E. Kalman, F. Zucchi, Corrosion Inhibitors-Correlation between Electronic Structure and Efficiency, *Corrosion*. 57(2001) 3-8. .
- [16] L. Guo, X. Ren, Y. Zhou, S. Xu, Y. Gong, S. Zhang, Theoretical evaluation of the corrosion inhibition performance of 1,3-thiazole and its amino derivatives, *Arab. J. Chem.* 10 (2017) 121-130.
- [17] N. O. Eddy, Ethanol Extract of *Phyllanthus Amarus* as a Green Inhibitor for the Corrosion of Mild Steel in H₂SO₄, *Port. Electrochim. Acta*. 27 (2009) 579-589.
- [18] R. Solmaz, E. A. Sahin, A. Doner, G. Kardas, The investigation of synergistic inhibition effect of rhodanine and iodide ion on the corrosion of copper in sulphuric acid solution, *Corros. Sci.* 53 (2011) 3231-3240.
- [19] T. H. Muster, A. E. Hughes, S. A. Furman, T. Harvey, N. Sherman, S. Hardin, P. Corrigan, D. Lau, F. H. Scholes, P. A. White, M. Glenn, S. J. Garcia, J. M. C. Mol, A rapid screening multi-electrode method for the evaluation of corrosion inhibitors, *Electrochim. Acta*. 54 (2009) 3402-3411.
- [20] O. A. A. El-Shamy, Semiempirical Theoretical Studies of 1,3-Benzodioxole Derivatives as Corrosion Inhibitors, *International Journal of Corrosion* (2017)1-10.

CONCLUSION

Conclusion Générale

CONCLUSION

CONCLUSION

CONCLUSION

Conclusion générale

Le but de ce mémoire de master en chimie est de corréler entre les pouvoirs inhibiteurs de corrosion de trois acides aminés nommés : serine, tryptophane et tyrosine avec leurs propriétés électroniques à l'échelle moléculaire. Dans ce contexte, des calculs DFT en employant deux fonctionnelles B3LYP et CAMB3LYP combinées à trois bases théoriques STO-3G, 3-21G et 6-31G ont été réalisés en phases gazeuse et aqueuse, respectivement. A la lumière des discussions de chapitre III, nous pouvons conclure :

- Des descripteurs de réactive globale tel que : E_{HOMO} , ΔE , χ , η , σ sont en bonne accordance avec l'ordre le rendement expérimental de protection des inhibiteurs étudiés.
- La fraction d'électrons transférés de l'inhibiteur au métal (ΔN) ainsi que le moment dipolaire (μ) ne valident pas les observations expérimentales.
- Des paramètres QSAR tel que la polarisabilité, le volume moléculaire et la surface sont en bonne corrélation avec l'activité inhibitrice de corrosion des espèces chimiques sous enquête.
- Des indices QSAR comme le coefficient d'hydrophobicité Log P et l'énergie d'hydratation ne confirme pas l'ordre du rendement expérimental d'inhibition.
- Les fonctionnelles B3LYP et CAMB3LYP ont la même tendance sur les différents descripteurs calculés ainsi que les charges Mulliken. Ces deux fonctionnelles ont réussi de décrire la relation entre l'activité anticorrosive des inhibiteurs analysés et leurs propriétés à l'échelle moléculaire.

CONCLUSION

CONCLUSION



ملخص :

تمت دراسة التأثير المثبط لثلاثة أحماض أمينية وهي السيرين والتربتوفان والتيروزين على تآكل الفولاذ الخفيف باستخدام طريقة نظرية الكثافة الوظيفية (DFT). معاملات الفعالية الكلية مثل E_{HOMO} ، E_{LUMO} ، فجوة الطاقة (ΔE) ، الكهروسلبية (χ) ، الصلابة الكلية (η) ، النعومة الكلية (σ) ، كسر الإلكترون المنقول من المثبط إلى السطح الفولاذي (ΔN) ، ومؤشر محبة الكهرباء (ω) وكذلك كثافة ميلليكان تم حسابها. تمت أيضًا دراسة خصائص QSAR للجزيئات قيد الدراسة بما في ذلك قابلية الاستقطاب والحجم الجزيئي ومساحة السطح و Log P ومناقشتها جيدًا. تتسم نتائجنا النظرية بالارتباط بشكل جيد بالنتائج التجريبية المدونة سابقًا.

الكلمات المفتاحية: أحماض الأمينية، DFT، معاملات الفعالية الكلية، كثافة ميلليكان، QSAR

Abstract:

The inhibitive action of three amino acids namely serine, tryptophan and tyrosine on mild steel corrosion was investigated using density functional theory (DFT) approach. Global reactivity parameters such as the E_{HOMO} , E_{LUMO} , energy gap (ΔE), electronegativity (χ), global hardness (η), global softness (σ), the fraction of electron transferred from the inhibitor to mild steel surface (ΔN), and electrophilicity index (ω) as well as Mullikan population have been calculated. QSAR properties of the molecules under investigation including polarizability, molecular volume, surface area and Log P have been also investigated and well discussed. Our theoretical results were found to be well correlated to the experimental findings earlier reported.

Keywords: amino acids, DFT, Global reactivity parameters, Mullikan population, QSAR.

Résumé :

L'action inhibitrice de trois acides aminés nommés sérine, tryptophane et tyrosine sur la corrosion de l'acier doux a été étudiée en utilisant l'approche de la théorie fonctionnelle de la densité (DFT). Les paramètres de réactivité globale tels que E_{HOMO} , E_{LUMO} , gap énergétique (ΔE), électronégativité (χ), dureté globale (η), mollesse globale (σ), fraction d'électrons transférés de l'inhibiteur à la surface de l'acier doux (ΔN) et l'indice d'électrophilicité (ω) ainsi que la population de Mulliken ont été calculés. Les propriétés QSAR des molécules étudiées, y compris la polarisabilité, le volume moléculaire, la surface et Log P , ont également été étudiées et bien discutés. Nos résultats théoriques se sont avérés bien corrélés avec les résultats expérimentaux rapportés précédemment.

Mots clés : acide aminé, DFT, paramètre de réactivité global, population Mulliken et QSAR







